

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234633**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418123**

(22) Data zgłoszenia: **28.07.2016**

(51) Int.Cl.

B01J 23/89 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C01G 49/08 (2006.01)

C01G 7/00 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania nanokompozytu tlenku żelaza i złota

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

29.01.2018 BUP 03/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.03.2020 WUP 03/20

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JOLANTA PULIT-PROCIAK, Kraków, PL
JAROSŁAW CHWASTOWSKI, Zawada, PL
MARCIN BANACH, Górka Stogniowska, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Krekora

PL 234633 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanokompozytu nanokrystalicznego tlenku żelaza (III) z wbudowanymi nanocząstkami złota ($\text{nanoAu/Fe}_2\text{O}_3$).

Z opisu patentowego CN1326811A znany jest kompozyt katalizujący proces niskotemperaturowego utlenienia tlenku węgla. Katalizator w swojej strukturze zawiera złoto naniesione na nośnik, którym jest tlenek metalu, w szczególności Fe_2O_3 . Rolę nośnika złota mogą pełnić także tlenek kobaltu (II,III), tlenek niklu (II), tlenek tytanu (IV), tlenek glinu (III). Kompozyt może katalizować reakcję utlenienia CO w warunkach normalnych. Autorzy podają, iż produkt może także znaleźć zastosowanie jako filtr w procesach oczyszczania powietrza z tlenku węgla.

W opisie patentowym CN102451719A podano sposób zastosowania połączenia złota z tlenkiem żelaza (III) jako katalizatora charakteryzującego się wysoką aktywnością oraz odpornością na spiekanie. Odporność na wysokie temperatury oraz podwyższoną stabilność katalizatora zapewnia dodatek hydroksyapatytu. Jak podają autorzy, katalizator zbudowany z metalu szlachetnego osadzonego na tlenku metalu wykazuje wysoką aktywność w niskich temperaturach. Dzięki podwyższonej odporności temperaturowej, możliwe jest zastosowanie produktu np. w procesach wysokotemperaturowego utleniania materii organicznej.

Autor opisu patentowego US6720284B1 podaje sposób otrzymywania katalizatora $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$, w którym rozmiar cząstek złota nie przekracza 5 nm. Materiał otrzymuje się poprzez impregnowanie wodorotlenku żelaza w roztworze prekursora złota w celu osadzenia skompleksowanych cząstek złota na powierzchni wodorotlenku. W dalszej kolejności materiał kalcynuje się w temperaturze 350–700°C. Produkt znajduje zastosowanie jako katalizator selektywnego niskotemperaturowego utleniania tlenku węgla.

Znany jest także z opisu patentowego CN1565727A sposób otrzymywania materiału charakteryzującego się wysoką aktywnością katalityczną, który w swojej strukturze zawiera nanocząstki złota osadzone na tlenku żelaza (III). W pierwszej kolejności, za pomocą zasady, ustala się pH roztworu kwasu tetrachlorozłotowego (III) do wartości 7–9. Tlenek żelaza (III) nasąca się stężonym wodnym roztworem amoniaku i tak przygotowany nośnik impregnuje się roztworem kwasu tetrachlorozłotowego. Adsorpcja złota na powierzchni nośnika następuje w wyniku wymiany jonowej. Osad dekantuje się, przemywa i suszy w 60°C przez 12 h. Następnie materiał wygrzewa się w 300°C przez 1 h w atmosferze wodoru. Rolę nośnika mogą pełnić także tlenki glinu, tytanu i krzemu lub ich kombinacje.

W opisie patentowym CN103601236A podano sposób otrzymywania nanometrycznego materiału katalizującego w postaci złota osadzonego na powierzchni kompozytu żelazowo-tytanowego, tj. tlenku żelaza (III) połączonego z tlenkiem tytanu (IV). Zsyntezowane metodą hydrotermalną nanorurki TiO_2 wprowadza się do roztworu wodorotlenku żelaza (III), miesza się przez kilka godzin, traktuje ultradźwiękami niskiej częstotliwości i wypala. Do układu tlenkowego wprowadza się roztwór chlorku złota. W celu ochrony nanocząstek złota przed aglomeracją stosuje się lizynę, która dodatkowo kontaktuje cząstki metalu z powierzchnią nośnika. W celu zredukowania złota do postaci metalicznej, do układu dodaje się nadmiar borowodorku sodu. Dzięki dużej powierzchni właściwej materiału oraz efektywnej dyspersji nanocząstek złota, produkt charakteryzuje się zwiększoną aktywnością katalityczną o praktycznym zastosowaniu.

Sposób otrzymywania nanokompozytu nanokrystalicznego tlenku żelaza (III) z wbudowanymi nanocząstkami złota ($\text{nanoAu/Fe}_2\text{O}_3$) według wynalazku charakteryzuje się tym, że do wodnego roztworu azotanu żelaza (III) dodaje się wodny roztwór czynnika strącającego, następnie do otrzymanej zawiesiny wprowadza się mieszaninę wodnych roztworów prekursora złota oraz substancji o właściwościach redukujących i stabilizujących formujące się nanocząstki metalu, po czym całość poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego albo ultrafioletowego. Prowadzenie redukcji chemicznej w celu otrzymania nanocząstek metalicznych jest korzystną metodą, gdyż nie jest konieczne angażowanie wyspecjalizowanej aparatury laboratoryjnej, proces jest szybki i z łatwością można go realizować w skali technicznej lub przemysłowej. Natomiast prowadzenie procesu w polu promieniowania mikrofalowego jest niezwykle korzystne z punktu widzenia efektywności ogrzewania mieszaniny reakcyjnej. Dzięki zastosowaniu wody jako rozpuszczalnika, która ze względu na swój dipolowy charakter stanowi świetne medium przekazywania energii powstałej w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego, możliwe jest szybkie i równomierne rozprzestrzenienie się ciepła w całej objętości mieszaniny, co znacznie przyspiesza zachodzenie procesów chemicznych.

Czynnikiem strącającym jest wodorotlenek sodu.

Roztwór czynnika strącającego to roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu od 10 do 20 mol/dm³ w ilości stanowiącej stosunek molowy tego związku do jonów metalu od 2 : 1 do 5 : 1.

Jako źródło jonów złota stosuje się kwas tetrachlorozłotowy (III) albo jego roztwór.

Jako źródło jonów złota stosuje się wodny roztwór kwasu zawierający jony metalu w stężeniu od 2×10^{-3} do 2×10^{-2} mg/dm³.

Substancją o właściwościach redukujących jony metalu i stabilizujących nanocząstki metalu jest kwas taninowy albo kwas szikimowy.

Kwasy taninowy i szikimowy w swojej strukturze zawierają liczne grupy hydroksylowe odpowiedzialne za dostarczenie elektronów jonom złota. Wielkocząsteczkowa struktura kwasu taninowego zapewnia efektywną stabilizację steryczną powstałych nanocząstek. Kwas szikimowy adsorbując się na powierzchni nanocząstek złota również zapewnia ich stabilność kinetyczną. Warunkiem aktywacji grup hydroksylowych kwasów taninowego i szikimowego jest zasadowe środowisko reakcji zapewnione przez wodorotlenek sodu wykorzystywany do otrzymania wodorotlenku żelaza (III).

Kwas taninowy albo szikimowy stosuje się w ilości stanowiącej stosunek molowy tego związku do jonów metalu od 0,1 : 1 do 10 : 1.

Prekursorem żelaza jest azotan żelaza (III) albo jego roztwór.

Wodny roztwór azotanu żelaza (III) stosuje się w stężeniu od 0,01 do 1,0 mol/dm³.

Proces prowadzi się w zamkniętym naczyniu w polu promieniowania mikrofalowego lub w naczyniu otwartym w polu promieniowania ultrafioletowego.

Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury od 40°C do 250°C.

Proces prowadzi się pod ciśnieniem od 1 do 40 bar.

Proces prowadzi się od 1 do 100 minut.

Kompozyt będący przedmiotem wynalazku może znaleźć zastosowanie jako materiał katalityczny. Katalizatory, które w swojej strukturze zawierają złoto wbudowane w tlenek metalu znajdują zastosowanie m.in. w reakcjach utleniania tlenku węgla do ditlenku węgla, utleniania cykloheksanu i D-glukozy oraz prostych alkoholi i węglowodorów alifatyczno-aromatycznych. Dzięki nanometrycznej strukturze materiału, jego aktywność chemiczna jest znacznie zwiększona.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład 1

Do 12,5 cm³ wodnego roztworu azotanu żelaza (III) o stężeniu 0,5010 mol/dm³, w warunkach ciągłego mieszania dodaje się 1,25 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 15,0291 mol/dm³. Otrzymuje się zawiesinę wodorotlenku żelaza (III). Równoległe, sporządza się wodną zawiesinę prekursora złota. W tym celu 18 cm³ wodnego roztworu kwasu tetrachlorozłotowego (III) o stężeniu $2,82 \times 10^{-3}$ mol/dm³ miesza się z 2 cm³ kwasu taninowego o stężeniu $5,13 \times 10^{-3}$ mol/dm³. Następnie, w warunkach ciągłego mieszania, 10 cm³ otrzymanej zawiesiny prekursora złota wprowadza się do uprzednio przygotowanej zawiesiny wodorotlenku żelaza (III) i całość natychmiast przenosi się do naczynia teflonowego, które umieszcza się w reaktorze mikrofalowym. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 190°C i utrzymuje w niej przez 3 min osiągając ciśnienie równe 31 bar. Otrzymuje się fioletowoczerwoną zawiesinę, którą następnie przesącza się pod zmniejszonym ciśnieniem. W celu usunięcia azotanu sodu, osad przemywa się wodą dejonizowaną. Produkt suszy się w warunkach powietrzno-suchych. W otrzymanym materiale kuliste nanocząstki złota są równomiernie rozmieszczone na powierzchni tlenku żelaza (III), a ich stężenie w produkcie wynosi 1%. Średni rozmiar nanocząstek złota wynosi od 50 do 100 nm, a tlenku żelaza (III) – ok. 200 nm.

Przykład 2

Do 12,5 cm³ wodnego roztworu azotanu żelaza (III) o stężeniu 0,5010 mol/dm³, w warunkach ciągłego mieszania dodaje się 1,25 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 15,0291 mol/dm³. Otrzymuje się zawiesinę wodorotlenku żelaza (III). Równoległe, sporządza się wodną zawiesinę prekursora złota. W tym celu 18 cm³ wodnego roztworu kwasu tetrachlorozłotowego (III) o stężeniu $8,72 \times 10^{-3}$ mol/dm³ miesza się z 2 cm³ kwasu taninowego o stężeniu $1,57 \times 10^{-2}$ mol/dm³. Następnie, w warunkach ciągłego mieszania, 10 cm³ otrzymanej zawiesiny prekursora złota wprowadza się do uprzednio przygotowanej zawiesiny wodorotlenku żelaza (III) i całość natychmiast przenosi się do naczynia teflonowego, które umieszcza się w reaktorze mikrofalowym. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 200°C i utrzymuje w niej przez 1 min osiągając ciśnienie równe 25 bar. Otrzymuje się fioletowoczerwoną zawiesinę, którą następnie przesącza się pod zmniejszonym ciśnieniem. W celu usunięcia azotanu sodu, osad przemywa się wodą dejonizowaną. Produkt suszy się w temp. 60°C przez 24 h. W otrzymanym materiale

kuliste nanocząstki złota są równomiernie rozmieszczone na powierzchni tlenku żelaza (III), a ich stężenie w produkcie wynosi 3%. Średni rozmiar nanocząstek złota wynosi od 100 do 200 nm, a tlenku żelaza (III) – ok. 200 nm. Otrzymany produkt został poddany badaniom aktywności katalitycznej poprzez przeprowadzenie procesu degradacji oranżu metylowego przy użyciu borowodoru sodu. Proces z udziałem otrzymanego katalizatora osiągnął równowagowy stopień degradacji oranżu metylowego wynoszący 90% już po 7 min, podczas gdy równowagowy stopień degradacji oranżu metylowego bez udziału katalizatora wynosił 71% i został osiągnięty dopiero po 20 min.

Przykład 3

Do 12,5 cm³ wodnego roztworu azotanu żelaza (III) o stężeniu 0,5010 mol/dm³, w warunkach ciągłego mieszania dodaje się 1,25 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 15,0291 mol/dm³. Otrzymuje się zawiesinę wodorotlenku żelaza (III). Równoległe, sporządza się wodną zawiesinę prekursora złota. W tym celu 9 cm³ wodnego roztworu kwasu tetrachlorozłotowego (III) o stężeniu 1,484 × 10⁻² mol/dm³ miesza się z 2 cm³ kwasu szikimowego o stężeniu 2,6712 × 10⁻² mol/dm³. Następnie, w warunkach ciągłego mieszania, 10 cm³ otrzymanej zawiesiny prekursora złota wprowadza się do uprzednio przygotowanej zawiesiny wodorotlenku żelaza (III) i całość natychmiast przenosi się do naczynia teflonowego, które umieszcza się w reaktorze mikrofalowym. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 220°C i utrzymuje w niej przez 8 min osiągając ciśnienie równe 31 bar. Otrzymuje się fioletowoczerwoną zawiesinę, którą następnie przesącza się pod zmniejszonym ciśnieniem. W celu usunięcia azotanu sodu, osad przemywa się wodą dejonizowaną. Produkt suszy się w temp. 60°C przez 24 h. W otrzymanym materiale kuliste nanocząstki złota są równomiernie rozmieszczone na powierzchni tlenku żelaza (III), a ich stężenie w produkcie wynosi 5%. Średni rozmiar nanocząstek złota wynosi od 100 do 500 nm, a tlenku żelaza (III) – ok. 200 nm.

Przykład 4

Do 12,5 cm³ wodnego roztworu azotanu żelaza (III) o stężeniu 0,5010 mol/dm³, w warunkach ciągłego mieszania dodaje się 1,25 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 15,0291 mol/dm³. Otrzymuje się zawiesinę wodorotlenku żelaza (III). Równoległe, sporządza się wodną zawiesinę prekursora złota. W tym celu 9 cm³ wodnego roztworu kwasu tetrachlorozłotowego (III) o stężeniu 1,484 × 10⁻² mol/dm³ miesza się z 2 cm³ kwasu szikimowego o stężeniu 2,6712 × 10⁻² mol/dm³. Następnie, w warunkach ciągłego mieszania, 10 cm³ otrzymanej zawiesiny prekursora złota wprowadza się do uprzednio przygotowanej zawiesiny wodorotlenku żelaza (III) i całość natychmiast przenosi się do naczynia teflonowego, które umieszcza się w reaktorze mikrofalowym. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 220°C i utrzymuje w niej przez 8 min. Otrzymuje się fioletowoczerwoną zawiesinę, którą następnie przesącza się pod zmniejszonym ciśnieniem. W celu usunięcia azotanu sodu, osad przemywa się wodą dejonizowaną. Produkt suszy się w temp. 60°C przez 24 h. W otrzymanym materiale kuliste nanocząstki złota są równomiernie rozmieszczone na powierzchni tlenku żelaza (III), a ich stężenie w produkcie wynosi 5%. Średni rozmiar nanocząstek złota wynosi od 100 do 500 nm, a tlenku żelaza (III) – ok. 200 nm.

Przykład 5

Do 12,5 cm³ wodnego roztworu azotanu żelaza (III) o stężeniu 0,5010 mol/dm³, w warunkach ciągłego mieszania dodaje się 1,25 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 15,0291 mol/dm³. Otrzymuje się zawiesinę wodorotlenku żelaza (III). Równoległe, sporządza się wodną zawiesinę prekursora złota. W tym celu 18 cm³ wodnego roztworu kwasu tetrachlorozłotowego (III) o stężeniu 8,72 × 10⁻³ mol/dm³ miesza się z 2 cm³ kwasu taninowego o stężeniu 1,57 × 10⁻² mol/dm³. Następnie, w warunkach ciągłego mieszania, 10 cm³ otrzymanej zawiesiny prekursora złota wprowadza się do uprzednio przygotowanej zawiesiny wodorotlenku żelaza (III) i całość natychmiast przenosi się do reaktora generującego promieniowanie ultrafioletowe. Mieszaninę utrzymuje się przez 90 min w polu promieniowania ultrafioletowego o mocy 50%, co odpowiada 500 mJ/cm². Otrzymuje się fioletowoczerwoną zawiesinę, którą następnie przesącza się pod zmniejszonym ciśnieniem. W celu usunięcia azotanu sodu, osad przemywa się wodą dejonizowaną. Produkt suszy się w temp. 60°C przez 24 h. W otrzymanym materiale kuliste nanocząstki złota są równomiernie rozmieszczone na powierzchni tlenku żelaza (III), a ich stężenie w produkcie wynosi 3%. Średni rozmiar nanocząstek złota wynosi od 50 do 150 nm, a tlenek żelaza (III) występuje w postaci amorficznej. Otrzymany produkt został poddany badaniom aktywności katalitycznej poprzez przeprowadzenie procesu degradacji oranżu metylowego przy użyciu borowodoru sodu. Proces z udziałem otrzymanego katalizatora osiągnął równowagowy stopień degradacji oranżu metylowego wynoszący 87% po 13 min, podczas gdy równowagowy stopień degradacji oranżu metylowego bez udziału katalizatora wynosił 71% i został osiągnięty po 20 min.

Przykład 6

Do 12,5 cm³ wodnego roztworu azotanu żelaza (III) o stężeniu 0,5010 mol/dm³, w warunkach ciągłego mieszania dodaje się 1,25 cm³ wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 15,0291 mol/dm³. Otrzymuje się zawiesinę wodorotlenku żelaza (III). Równoległe, sporządza się wodną zawiesinę prekursora złota. W tym celu 18 cm³ wodnego roztworu kwasu tetrachlorozłotowego (III) o stężeniu 1,484 × 10⁻² mol/dm³ miesza się z 2 cm³ kwasu szikimowego o stężeniu 2,672 × 10⁻² mol/dm³. Następnie, w warunkach ciągłego mieszania, 10 cm³ otrzymanej zawiesiny prekursora złota wprowadza się do uprzednio przygotowanej zawiesiny wodorotlenku żelaza (III) i całość natychmiast przenosi się do reaktora generującego promieniowanie ultrafioletowe. Mieszaninę utrzymuje przez 30 min się w polu promieniowania ultrafioletowego o mocy 75%, co odpowiada 750 mJ/cm². Otrzymuje się fioletowoczerwoną zawiesinę, którą następnie przesącza się pod zmniejszonym ciśnieniem. W celu usunięcia azotanu sodu, osad przemywa się wodą dejonizowaną. Produkt suszy się w temp. 60°C przez 24 h. W otrzymanym materiale kuliste nanocząstki złota są równomiernie rozmieszczone na powierzchni tlenku żelaza (III), a ich stężenie w produkcie wynosi 5%. Średni rozmiar nanocząstek złota wynosi od 30 do 100 nm, a tlenek żelaza (III) występuje w postaci amorficznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nanokompozytu nanokrystalicznego tlenku żelaza (III) z wbudowanymi nanocząstkami złota (nanoAu/Fe₂O₃), **znamienny tym**, że do wodnego roztworu azotanu żelaza (III) dodaje się wodny roztwór wodorotlenku sodu, następnie do otrzymanej zawiesiny wprowadza się mieszaninę wodnych roztworów kwasu tetrachlorozłotowego (III) oraz kwasu taninowego albo kwasu szikimowego, po czym całość poddaje się działaniu promieniowania mikrofalowego albo ultrafioletowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodaje się roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu od 10 do 20 mol/dm³ w ilości stanowiącej stosunek molowy tego związku do jonów metalu od 2 : 1 do 5 : 1.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako źródło jonów złota stosuje się wodny roztwór kwasu zawierający jony metalu w stężeniu od 2 × 10⁻³ do 2 × 10⁻² mg/dm³.
4. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że kwas taninowy albo szikimowy stosuje się w ilości stanowiącej stosunek molowy tego związku do jonów metalu od 0,1 : 1 do 10 : 1.
5. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór azotanu żelaza (III) w stężeniu od 0,01 do 1,0 mol/dm³.
6. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że proces prowadzi się w zamkniętym naczyniu w polu promieniowania mikrofalowego lub w naczyniu otwartym w polu promieniowania ultrafioletowego.
7. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury od 40°C do 250°C.
8. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że proces prowadzi się pod ciśnieniem od 1 do 40 bar.
9. Sposób według dowolnego z poprzedzających zastrz., **znamienny tym**, że proces prowadzi się od 1 do 100 minut.