



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009132643/02, 01.09.2009**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.09.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **01.09.2009**

(45) Опубликовано: **27.01.2011** Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5925463 A, 20.07.1999. US 6676821 B1, 13.01.2004. US 6224739 B1, 01.05.2001. RU 2137751 C1, 20.09.1999. RU 2137750 C1, 10.03.1999.**

Адрес для переписки:

**150049, г.Ярославль, ГСП, ул.
Магистральная, 32, ООО "НПО ЛИКОМ"**

(72) Автор(ы):

**Крейцберг Георгий Николаевич (RU),
Голиков Игорь Витальевич (RU),
Завойстый Иван Витальевич (RU),
Грачева Ирина Евгеньевна (RU),
Крейцберг Ольга Георгиевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Общество с ограниченной
ответственностью "Научно-
производственное объединение "Ликом" (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению наночастиц меди, которые могут быть использованы в качестве биоцидного компонента в медицине, ветеринарии. В предложенном способе осуществляют растворение стабилизирующих компонентов в растворителе, помещение в полученный раствор стабилизатора наночастиц анода в виде медной пластины и катода, электрохимическое растворение анода при пропускании через раствор стабилизированного постоянного тока. При этом в качестве растворителя применяют дистиллированную воду, а в качестве

стабилизирующих компонентов используют органические и неорганические стабилизирующие компоненты. Процесс растворения стабилизирующих компонентов проводят в две стадии, причем сначала при нагревании и перемешивании осуществляют растворение органических стабилизирующих компонентов, затем после охлаждения при перемешивании - растворение неорганических стабилизирующих компонентов. Причем в качестве катода используют пластину из нержавеющей стали. Обеспечивается получение наночастиц меди в водной среде, обладающих высокой стабильностью. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C25C 5/02 (2006.01)**B82B 3/00** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009132643/02, 01.09.2009**(24) Effective date for property rights:
01.09.2009

Priority:

(22) Date of filing: **01.09.2009**(45) Date of publication: **27.01.2011 Bull. 3**

Mail address:

**150049, g.Jaroslavl', GSP, ul. Magistral'naja,
32, OOO "NPO LIKOM"**

(72) Inventor(s):

**Krejtsberg Georgij Nikolaevich (RU),
Golikov Igor' Vital'evich (RU),
Zavojstj Ivan Vital'evich (RU),
Gracheva Irina Evgen'evna (RU),
Krejtsberg Ol'ga Georgievna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"Nauchno-proizvodstvennoe ob"edinenie "Likom"
(RU)****(54) METHOD OF PRODUCING COPPER NANOPARTICLES IN AQUEOUS MEDIUM**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to production of copper nanoparticles to be used as biocide component in medicine and veterinary science. Proposed method comprises dissolving stabilising components in solvent, introducing anode nanoparticles, in the form of copper plate and node, into stabiliser solution, and electrochemical dissolution of anode in causing stabilised direct current to flow through the solution. Note here that distilled water is used as a

solvent, while organic and inorganic stabilising components are used as stabilisers. Dissolution of stabilising components is carried out in two stages. Note here that, first, in heating and mixing, organic stabilising components are dissolved, and, then after cooling at mixing, inorganic components are dissolved. Note also that stainless steel plate is used as cathode.

EFFECT: copper nanoparticles are produced in aqueous medium that features high stability.

1 tbl, 6 ex

Изобретение относится к области получения наночастиц меди, которые считаются перспективным материалом и находят применение в медицине и ветеринарии.

Наночастицы меди представляют собой агломераты атомарной меди размерами 1-100 нм, поверхность которых окружена слоем молекул стабилизаторов, что позволяет достигать времен «жизни» системы вода/стабилизаторы/наночастицы меди не менее 12 месяцев.

Медь является эссенциальным микроэлементом, необходимым для нормальной жизнедеятельности человека. Известно, что медь оказывает влияние на процессы кроветворения, участвует в углеводном обмене, стимулирует иммунозащитные функции организма, участвует в процессах пигментации кожи. Медь входит в активный центр большого количества ферментов, регулирующих процессы окисления. Являясь металлом переменной валентности, медь может участвовать в окислении липидов клеток различных тканей.

Получение наночастиц меди в жидких средах состоит из 2-х основных операций:

1. Приготовление жидкой среды путем растворения стабилизаторов в органическом или неорганическом растворителе.

2. Выделение в полученную среду меди в атомарной и/или ионной форме путем химических или электрохимических реакций с образованием наночастиц меди.

Известно несколько способов получения наночастиц меди в жидких средах, среди которых наиболее традиционным является химическое восстановление растворимых соединений меди различными восстановителями.

Так, например, описан способ получения наночастиц меди в водной среде (Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.И., Киселева О.И. Синтез наночастиц меди в обратных мицеллах. Вестник МГУ. Сер.2), в котором синтез наночастиц меди осуществляется путем восстановления соли меди, находящейся в водном растворе, природным восстановителем (флавоноидом кверцетина). Ионы меди вводят в мицеллярный раствор флавоноида кверцетина в виде растворов простой соли (CuSO_4) или комплексной аммоний-содержащей соли (тетраамминсульфата, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$). На первой стадии взаимодействия ионов меди с флавоноидом кверцетина образуется комплекс, который затем распадается с образованием наночастиц металла и второго продукта - предположительно, окисленного кверцетина.

К недостаткам описанного способа следует отнести наличие в растворе ионов SO_4^{2-} , а так же выделение в результате реакции газообразного аммиака, что предъявляет высокие требования к безопасности производства в промышленных масштабах.

Также известен способ получения наночастиц меди посредством эрозионно-взрывного диспергирования материала (В.Г.Каплуненко, Н.В.Косинов, Д.В.Поляков. Получение новых биогенных и биоцидных наноматериалов с помощью эрозионно-взрывного диспергирования металлов. Физический вакуум и природа. Киев, 2008. Вып.1 - С.18-22), в котором заряженные наночастицы меди, окруженные лигандами (молекулами воды), получают путем создания электрического дугового разряда в разрыве медного проводника, помещенного в водную среду. При этом образуются хелатные комплексы металлической меди, формирующие сферические наночастицы.

Недостатками описанного способа являются высокое значение силы тока (более 100 А), т.е. высокая энергоемкость процесса, а также малое время «жизни» полученных наночастиц (не более 1-го месяца) из-за отсутствия каких-либо стабилизаторов.

Наиболее близким к заявленному является способ, описанный в (Rodrigues-Sanchez

L., Blanco M.L., Lopez-Quintela M.A. Electro-chemical Synthesis of Silver Nanoparticles. J. Phys. Chem. B. 2000. Vol.104. P. 9683-9688), выбранный нами за прототип.

Он состоит из следующих стадий:

1. Растворение стабилизирующего компонента (тетрабутиламмония бромида) в органическом растворителе (ацетонитриле).
2. Электрохимическое растворение анода (пластина меди) в полученной на первой стадии органической среде.

При этом в качестве катода при пропускании постоянного электрического тока через раствор используют платину или алюминий. В описанном способе большая часть (80-90%) электрохимически растворенной меди оседает на катодах в виде пленок (т.е. коэффициент выхода наночастиц меди в раствор составляет не выше 20%). Также существенным недостатком способа является использование в качестве растворителя токсичного ацетонитрила, что исключает возможность применения

финишной среды, содержащей наночастицы меди, в указанных ранее отраслях. Задачей настоящего изобретения является получение наночастиц меди в водной среде путем электрохимического растворения медного анода в водной среде, содержащей органические и неорганические стабилизирующие компоненты.

Вместо токсичного ацетонитрила в качестве растворителя используют дистиллированную воду, а в качестве стабилизирующих компонентов вместо тетрабутиламмония бромида используют органические и неорганические стабилизирующие компоненты. Органическими стабилизирующими компонентами могут выступать полигликоли, поливинилпирролидон, полиакрилаты калия, натрия, желатин, неорганическими стабилизирующими компонентами - цитраты аммония, калия, натрия.

Целесообразность предлагаемого способа состоит в следующем:

1. Обеспечивается высокая стабильность наночастиц меди (не менее 12 месяцев).
2. Обеспечивается более высокий коэффициент выхода наночастиц меди в водную среду (не менее 30%) по сравнению с прототипом, малое оседание меди на катоде.
3. Предполагается использование полученных наночастиц для производства медицинских и ветеринарных препаратов.

Процесс получения наночастиц меди в водной среде состоит из следующих операций:

1. Растворение в дистиллированной воде при нагревании (45-55°C) органических стабилизирующих компонентов.
2. Остужение полученного раствора до комнатной температуры.
3. Растворение неорганических стабилизирующих компонентов.
4. Помещение в полученную водную среду медного анода и нержавеющей катода из нержавеющей стали. Пропускание постоянного электрического тока в течение расчетного времени при перемешивании.

Пример 1.

Смесь полигликолей (ТУ 2483-008-71150986-2006) с молекулярной массой от 400 до 4000 растворяют в подогретой до 45-55°C дистиллированной воде (ГОСТ Р6709-72) при соотношении полигликоли : вода, составляющем от 15:85 до 40:60 мас. частей при перемешивании в течение 1 часа. Затем охлаждают до температуры 20-25°C. В полученный раствор при перемешивании добавляют цитрат аммония (ГОСТ 7234-71) из расчета 1,0 г на 1 л раствора при перемешивании. Затем в полученную среду помещают электродную систему, где анодом служит пластина из меди (ГОСТ Р ИСО 9001-2001), а катодом - пластина из нержавеющей стали (ГОСТ 5582-95 марка

12X18H10T). При перемешивании на электроды подают стабилизированный постоянный ток плотностью 10-20 А/кв. м и напряжением 10-20 В. Электрохимическое растворение меди ведут в течение 10-30 мин из расчета выхода наночастиц меди в водный раствор стабилизаторов 10-1000 мг на 1 л раствора. Свойства полученной водной среды, содержащей наночастицы меди, представлены в таблице (Пример 1).

Пример 2.

Проводится как пример 1, но вместо полигликолей на 1-м этапе в качестве органического стабилизатора применяют желатин (ГОСТ 11293-89 или ГОСТ 25183.10-82) из расчета 1-20 г на 1 л дистиллированной воды, а в качестве неорганического стабилизатора применяют цитрат натрия (ГОСТ 22280-76). Свойства полученной водной среды, содержащей наночастицы меди, представлены в таблице (Пример 2).

Пример 3.

Проводится как пример 1, но в качестве органических стабилизаторов применяют полигликоли при соотношении полигликоли : дистиллированная вода от 10:90 до 25:75 и желатин в количестве 0,5-10,0 г на 1 л раствора органических стабилизаторов, а в качестве неорганического стабилизатора применяют цитрат калия (ГОСТ 5538-78). Свойства полученной водной среды, содержащей наночастицы меди, представлены в таблице (Пример 3).

Пример 4.

Проводится как пример 1, но в качестве органического стабилизатора применяют поливинилпирролидон медицинский (ФС 42-1194-98) с молекулярной массой 8000-35000 при соотношении поливинилпирролидон : дистиллированная вода от 10:90 до 20:90, а в качестве неорганического стабилизатора применяют цитрат аммония. Свойства полученной водной среды, содержащей наночастицы меди, представлены в таблице (Пример 4).

Пример 5.

Проводится как пример 1, но в качестве органического стабилизатора применяют полиакрилат калия (марка HENGDRILL 67003, производство Китай) с молекулярной массой 50000-120000 при соотношении полиакрилат : дистиллированная вода от 2:98 до 10:90, а в качестве неорганического стабилизатора применяют цитрат аммония. Свойства полученной водной среды, содержащей наночастицы меди, представлены в таблице (Пример 5).

Для сравнения в таблице представлены показатели раствора наночастиц серебра из статьи в J. Phys. Chem. B. 2000. Vol.4. P.9683-9688. Наночастицы меди получены электрохимическим растворением медного анода в ацетонитриле в присутствии стабилизатора тетрабутиламмония бромид (Пример 6).

Размеры наночастиц определялись методом электронной микроскопии. Коэффициент выхода наночастиц меди в жидкую среду определялся гравиметрически.

Свойства сред, содержащих наночастицы меди					
Среда с наночастицами меди	Основной растворитель	Средний диаметр частиц меди, нм	Концентрация наночастиц в среде, мг/л	Коэффициент выхода наночастиц меди в жидкую среду, %	Токсичность среды, содержащей наночастицы меди
Пример 1	Вода дистиллированная	3-12	132	54,5	Не токсична
Пример 2	То же	4-15	167	55,3	Не токсична
Пример 3	То же	2-13	55	53,2	Не токсична
Пример 4	То же	3-11	49		Не токсична
Пример 5	То же	3-9	560		Не токсична
Пример 6	Ацетонитрил	1-4	2-4	10,5-20	Токсична

Формула изобретения

Способ получения наночастиц меди в водной среде, включающий растворение
5 стабилизирующих компонентов в растворителе, помещение в полученный раствор
стабилизатора наночастиц анода в виде медной пластины и катода,
электрохимическое растворение анода при пропускании через раствор
стабилизированного постоянного тока, отличающийся тем, что в качестве
10 растворителя применяют дистиллированную воду, а в качестве стабилизирующих
компонентов используют органические и неорганические стабилизирующие
компоненты, при этом процесс растворения стабилизирующих компонентов проводят
в две стадии, причем сначала при нагревании и перемешивании осуществляют
растворение органических стабилизирующих компонентов, затем после охлаждения
15 при перемешивании - растворение неорганических стабилизирующих компонентов, а в
качестве катода используют пластину из нержавеющей стали.

20

25

30

35

40

45

50