



(51) МПК
C01G 5/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013110629/05, 12.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 12.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.03.2013

(45) Опубликовано: 20.08.2014 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2367512 С1, 20.09.2009. RU
 2385293 С2, 27.03.2010. UA 95724 С2,
 25.08.2011. KR 1020060116421 А, 15.11.2006.
 EP 2274123 А2, 19.01.2011

Адрес для переписки:

170100, г.Тверь, ул. Желябова, 33, ТвГУ,
 патентно-информационный отдел

(72) Автор(ы):

Баранова Ольга Алексеевна (RU),
 Пахомов Павел Михайлович (RU),
 Хижняк Светлана Дмитриевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение Высшего
 профессионального образования Тверской
 государственный университет (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в области химии, медицины и нанотехнологии. Способ получения наночастиц серебра включает приготовление водных растворов нитрата серебра концентрации $0,001 \div 0,02$ М/л и L-цистеина концентрации $0,00125 \div 0,04$ М/л. Полученные растворы смешивают при мольном соотношении нитрата серебра и L-цистеина в диапазоне $1,25 \div 2,00$ и выдерживают при температуре $15 \div 55^\circ\text{C}$ в течение $0,34 \div 48$ часов в защищенном от света месте с получением раствора

супрамолекулярного полимера. Полученный раствор супрамолекулярного полимера разбавляют водой в объемном соотношении 1:1. Готовят водный раствора борогидрида натрия концентрации $0,003 \div 0,010$ М/л и добавляют в раствор супрамолекулярного полимера при постоянном перемешивании. Изобретение позволяет получить наночастицы серебра со средним гидродинамическим радиусом 20 нм. 4 ил., 1 пр.

RU 2 526 390 C1

RU 2 526 390 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C01G 5/00 (2006.01)*B82B* 3/00 (2006.01)*B82Y* 40/00 (2011.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013110629/05, 12.03.2013

(24) Effective date for property rights:
12.03.2013

Priority:

(22) Date of filing: 12.03.2013

(45) Date of publication: 20.08.2014 Bull. № 23

Mail address:

170100, g.Tver', ul. Zheljabova, 33, TvGU, patentno-
informatsonnyj otdel

(72) Inventor(s):

**Baranova Ol'ga Alekseevna (RU),
Pakhomov Pavel Mihajlovich (RU),
Khizhnjak Svetlana Dmitrievna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie Vysshego
professional'nogo obrazovanija Tverskoj
gosudarstvennyj universitet (RU)**(54) **METHOD OF OBTAINING SILVER NANOPARTICLES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of obtaining silver nanoparticles includes preparation of water solutions of silver nitrate with the concentration of 0.001÷0.02 M/l and L-cysteine with the concentration of 0.00125÷0.04 M/l. The obtained solutions are mixed with the molar ratio of silver nitrate and L-cysteine in the range of 1.25÷2.00 and kept at a temperature of 15÷55°C for 0.34÷48 hours in a protected from light place with obtaining a solution of a supramolecular

polymer. The obtained solution of the supramolecular polymer is diluted with water in a volume ratio of 1:1. A water solution of sodium borohydride with the concentration of 0.003÷0.010 M/l is prepared and added to the solution of the supramolecular polymer with constant mixing.

EFFECT: invention makes it possible to obtain silver nanoparticles with an average hydrodynamic radius of 20 nm.

4 dwg, 1 ex

RU 2 526 390 C1

RU 2 526 390 C1

Изобретение относится к области получения наноразмерных структур из серебра, полученных в результате химического восстановления борогидридом натрия ионов серебра, включенных в супрамолекулярный полимер. Способ позволяет получать стабильные наночастицы серебра со специфическими свойствами, используя только биосовместимые реагенты. Наночастицы серебра могут быть применены в разработке антибактериальных материалов и нанотехнологиях.

Способ получения наночастиц серебра (НЧС) на основе супрамолекулярного полимера открывает широкие возможности управления их свойствами. Супрамолекулярные полимеры - это полимероподобные макромолекулярные структуры, полученные в результате ассоциации ионов, удерживаемых вместе межмолекулярными силами.

Технический результат настоящего изобретения заключается в получении наночастиц серебра со средним гидродинамическим радиусом 20 нм.

Технический результат достигается в два этапа.

Первый этап - смешение водного раствора нитрата серебра с концентрацией его в исходной смеси от 0,001М до 0,02М с водным раствором L-цистеина, таким образом, чтобы мольное соотношение серебра и L-цистеина находилось в диапазоне 1,25÷2,00. При этом образуется мутный раствор, который оставляют созреть в защищенном от света месте при температуре от 15 до 55°С до визуальной прозрачности. Созревание происходит в течение от 20 минут до двух суток (от 0,35 часа до 48,00 часов), в зависимости от концентрации исходных компонентов, их мольного соотношения и температуры. В результате получают прозрачный вязкий раствор супрамолекулярного геля светло-желтого цвета. Методика его синтеза соответствует патенту РФ №2423384 от 10.07.2011.

В ультрафиолетовом спектре полученного раствора наблюдается появление двух слабых полос поглощения: в области 305 нм и 389 нм (Фиг.1).

Относительная вязкость полученного раствора находится в пределах от 1,1 до 2,5, в зависимости от концентрации исходных компонентов, их мольного соотношения и времени созревания раствора. Установлено, что для достижения результата необходим только L-цистеин высокой степени чистоты (не менее 99%).

Второй этап предполагает смешение водного раствора супрамолекулярного полимера на основе нитрата серебра и L-цистеина с водным раствором борогидрида натрия при постоянном перемешивании. Мольное соотношение серебра и борогидрида натрия должно составлять 0,4. При этом образуется красно-коричневый раствор с низкой вязкостью.

В ультрафиолетовом спектре полученного раствора имеются полосы поглощения в диапазоне от 390 до 500 нм, соответствующие явлению плазмонного резонанса на металлических наночастицах серебра или их агрегатах (Фиг.2).

Исследованием уровня техники установлено, что способов получения наночастиц серебра химическим восстановлением борогидридом натрия из водного раствора супрамолекулярного полимера на основе нитрата серебра и L-цистеина не обнаруживается.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Водный раствор супрамолекулярного полимера (L-цистеин серебряный раствор) на основе L-цистеина и нитрата серебра представляет собой раствор полимероподобного супрамолекулярного соединения, построенного из молекул меркаптида серебра и ионов серебра, с формированием линейных цепочек со связями серебро-сера: -Ag-S-Ag-S-Ag-S-.

Авторами впервые было установлено, что указанный раствор может использоваться как исходный реагент для синтеза седиментационно и частично агрегативно устойчивых наночастиц серебра со специфическими свойствами. Ионы серебра, включенные в супрамолекулярный полимер, восстанавливаются борогидридом натрия до
5 металлического серебра. Размер синтезируемых наночастиц серебра детерминируется размером супрамолекул, их концентрацией, температурой проведения процесса и другими факторами. Молекулы цистеина, входившие в состав супрамолекулярного полимера, связываются с поверхностью получаемых наночастиц по тиольной группе. Тем самым наночастицам придается седиментационная и частично-агрегативная
10 устойчивость. Срок хранения растворов наночастиц, полученных данным способом, без значительного изменения их свойств, - около 6 месяцев.

Образование фракций наночастиц размером от 10 до 50 нм в растворе установлено методом динамического светорассеяния. Измерение интенсивности ДСР выполнено на анализаторе Zetasizer ZS (Malvern Instruments Ltd., Великобритания) с He-Ne - лазером
15 ($\lambda=633$ нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществлялись при 25°C. На Фиг.3 представлены данные динамического светорассеяния, которые свидетельствуют о наличии в данном растворе наночастиц со средним гидродинамическим радиусом порядка 20 нм. Фракция наночастиц с большим размером представлена обратимыми агрегатами из первой фракции.

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено присутствие в
20 растворе наночастиц размером от 10 до 50 нм, рефлексы которых на электронограмме образца соответствуют присутствию металлического серебра.

На Фиг.4 представлены электронно-микроскопический снимок и электронограмма высушенного на подложке из формвара образца раствора наночастиц серебра,
25 полученные на просвечивающем электронном микроскопе «LEO 912 AB OMEGA» (Carl Zeiss, Германия).

В предложенном способе получения наночастиц используется биологически активное супрамолекулярное соединение на основе биосовместимой аминокислоты L-цистеина и нитрата серебра. Наночастицы серебра являются стабильным биологически активным
30 продуктом, совместимым с полимерами медицинского назначения.

Антибактериальное действие катионов серебра объясняется тремя механизмами: вмешательством в перенос электронов, связыванием ДНК и взаимодействием с мембраной клетки. Наночастицы металлического серебра обладают антибактериальным действием благодаря их медленному окислению и высвобождению в окружающую
35 среду катионов серебра. Этот фактор играет решающую роль в ряде случаев медицинского применения. Ионное серебро в высоких концентрациях обладает токсическим воздействием не только на прокариотические клетки бактерий, но и на эукариотические клетки организма пациента. Это вызывает определенные трудности с разовой дозировкой препарата. При использовании наночастиц серебра достижение
40 минимально ингибирующих концентраций происходит постепенно (по мере окисления развитой поверхности наночастиц), и токсического действия на организм не наблюдается. Кроме того, существуют данные о большей чувствительности патогенных и условно патогенных грибов (например, Candida) именно к наночастицам серебра, которые разрушают клеточные мембраны и угнетают рост грибковых клеток. Таким
45 образом, наночастицы серебра могут использоваться в тех случаях, когда нельзя по каким-то причинам повышать содержание ионов серебра. В предлагаемом нами способе получения наночастиц серебра существует возможность получения наночастиц с заранее заданным размером.

Изобретение поясняется графическими материалами (Фиг.1÷4).

Фиг.1. УФ спектры L-цистеин-серебряного раствора при разном его разбавлении: 1 - без разбавления, 2 - разбавление в 2 раза, 3 - разбавление в 8 раз (концентрации компонентов в неразбавленном растворе: $C_{AgNO_3}=0,0038M$, $C_{cys}=0,0030M$; толщина слоя 1 см).

Фиг.2. УФ спектры растворов наночастиц серебра, полученных при разном разбавлении исходного ЦСР: 1 - без разбавления, 2 - разбавление в 2 раза, 3 - разбавление в 8 раз (концентрации компонентов в неразбавленном растворе: $C_{AgNO_3}=0,0038M$, $C_{cys}=0,0030M$; толщина слоя 1 мм).

Фиг.3. Распределение НЧС по размерам в образце, полученном при разбавлении исходного раствора супрамолекулярного полимера в 8 раз (концентрации компонентов в неразбавленном растворе: $C_{AgNO_3}=0,0038M$, $C_{cys}=0,0030M$).

Фиг.4. ПЭМ-изображение (а) и электронограмма (б) образца наночастиц полученного при разбавлении исходного раствора супрамолекулярного полимера в 2 раза (концентрации компонентов в неразбавленном растворе: $C_{AgNO_3}=0,0038M$, $C_{cys}=0,0030M$).

Пример получения наночастиц серебра:

1. Растворяют 127,5 мг нитрата серебра в 25 мл дистиллированной воды.
2. Растворяют 90,8 мг L-цистеина в 25 мл дистиллированной воды.
3. К 25 мл раствора нитрата серебра приливают 155 мл дистиллированной воды и 20 мл раствора L-цистеина, смесь энергично перемешивают. Смесь оставляют созреть в защищенном от света месте на 10 часов при комнатной температуре.

4. К 50 мл полученного раствора приливают 50 мл дистиллированной воды и смесь энергично перемешивают. Получают разбавленный раствор супрамолекулярного полимера.

5. Растворяют 37,0 мг борогидрида натрия в 10 мл дистиллированной воды

6. К 100 мл разбавленного раствора супрамолекулярного полимера при перемешивании приливают по каплям (со скоростью 1 капля в секунду) 10 мл раствора борогидрида натрия. Перемешивание продолжают до прекращения заметного выделения пузырьков газа.

Таким образом заявляется способ получения наночастиц серебра, включающий приготовление водных растворов нитрата серебра концентрации $0,001\div 0,02$ М/л и L-цистеина концентрации $0,00125-10,04$ М/л, смешивание полученных растворов при мольном соотношении нитрата серебра и L-цистеина в диапазоне $1,25\div 2,00$, выстаивание смеси при температуре $15\div 55^\circ C$ в течение $0,34\div 48,00$ часов в защищенном от света месте с получением раствора супрамолекулярного полимера, разбавление смеси водой в объемном соотношении 1:1, приготовление водного раствора борогидрида натрия концентрации $0,003\div 0,010$ М/л и добавление водного раствора борогидрида натрия в раствор сумолекулярного полимера при постоянном перемешивании.

Использование предлагаемого способа получения наночастиц серебра в областях, отличных от медицины, дает возможность стабилизировать коллоидные растворы металлического серебра с определенным, заранее заданным размером дисперсной фазы. Хотя непосредственный способ применения наночастиц серебра в таких областях не является объектом данного патентования, стоит отметить, что это могут быть такие приложения, как электронные и оптоэлектронные приборы и устройства, композитные материалы различного назначения, электропроводящие клеи, пленки.

Использование наночастиц серебра в качестве гетерогенных катализаторов

применяется во многих процессах органического синтеза (например, в производстве формальдегида). При этом размер частиц определяет эффективность катализа: чем больше поверхность катализатора, тем активнее протекает каталитический процесс. Использование заявляемого способа получения наночастиц серебра позволит получать катализаторы двумя способами: получение наночастиц *in situ* (непосредственно в матрице носителя) и пропитка носителя коллоидным раствором наночастиц.

Формула изобретения

Способ получения наночастиц серебра, содержащий приготовление водных растворов нитрата серебра концентрации $0,001 \div 0,02$ М/л и L-цистеина концентрации $0,00125 \div 0,04$ М/л, смешивание полученных растворов при мольном соотношении нитрата серебра и L-цистеина в диапазоне $1,25 \div 2,00$, выстаивание смеси при температуре $15 \div 55^\circ\text{C}$ в течение $0,34 \div 48,00$ часов в защищенном от света месте с получением раствора супрамолекулярного полимера, разбавление смеси водой в объемном соотношении 1:1, приготовление водного раствора борогидрида натрия концентрации $0,003 \div 0,010$ М/л и добавление водного раствора борогидрида натрия в раствор сумолекулярного полимера при постоянном перемешивании.

20

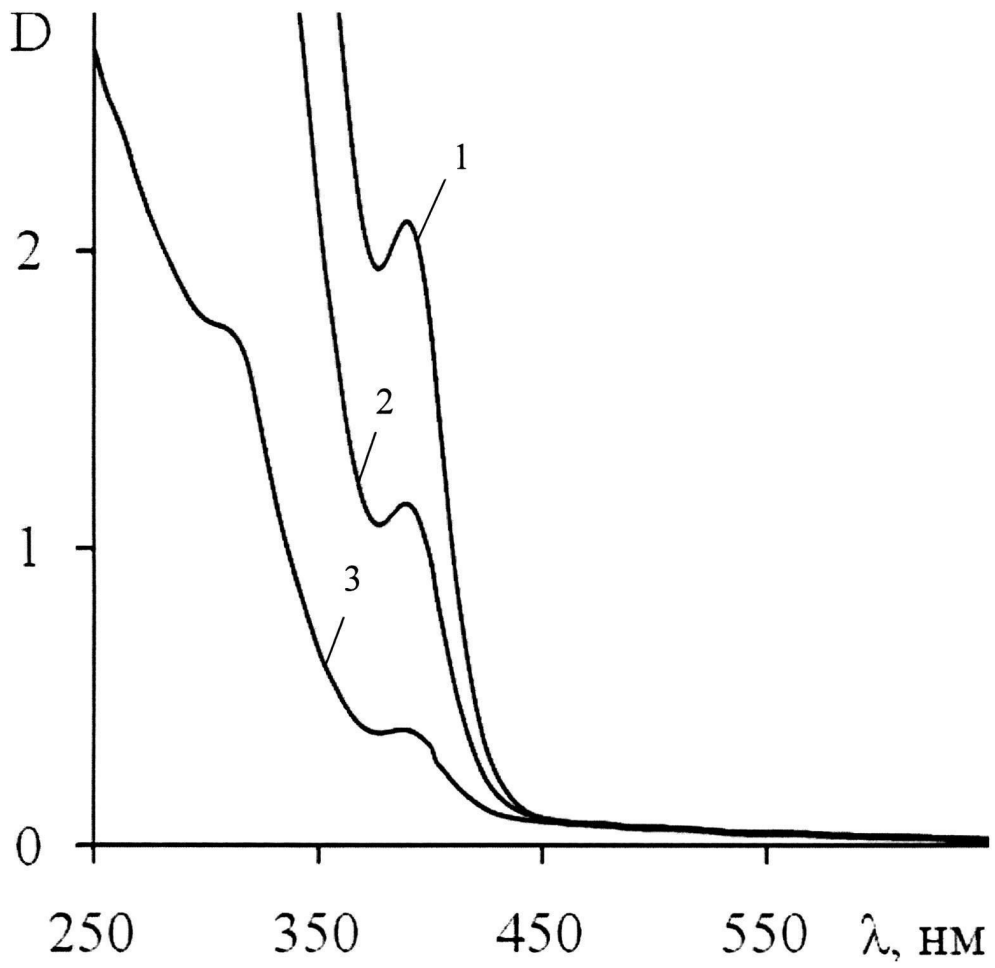
25

30

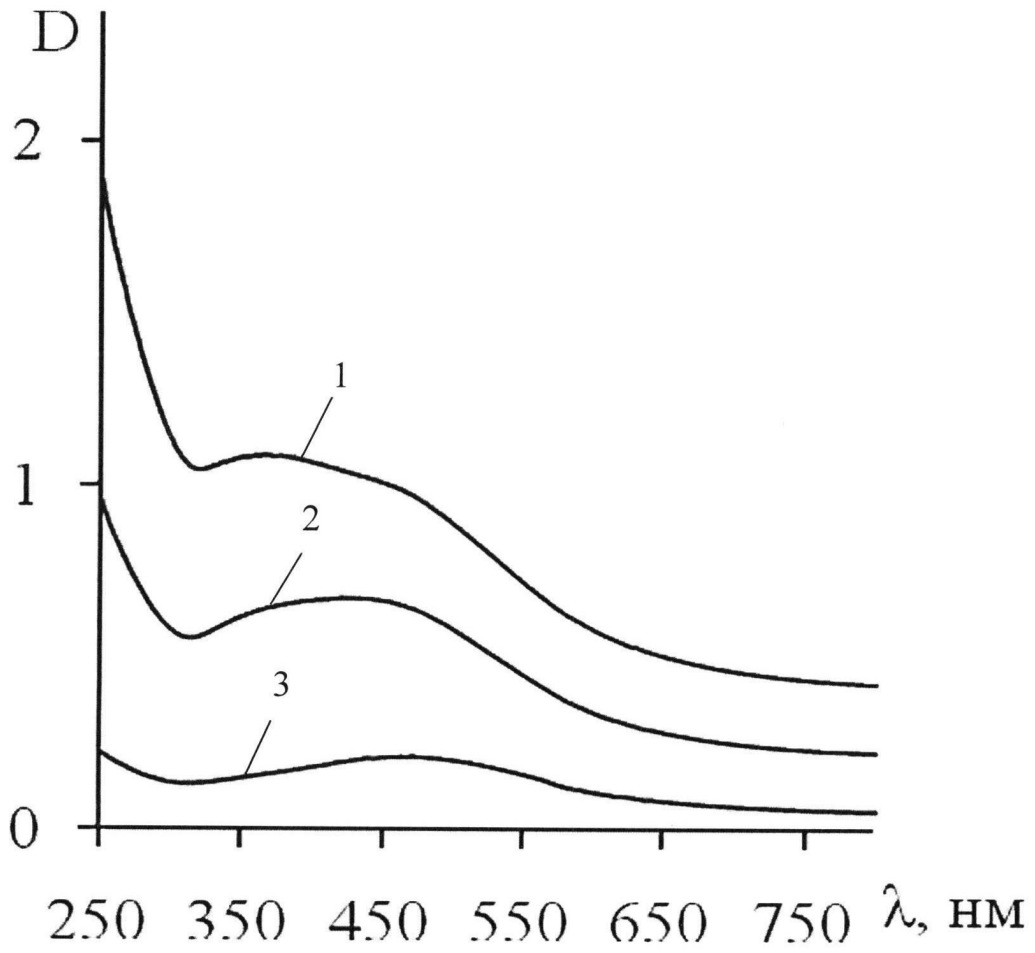
35

40

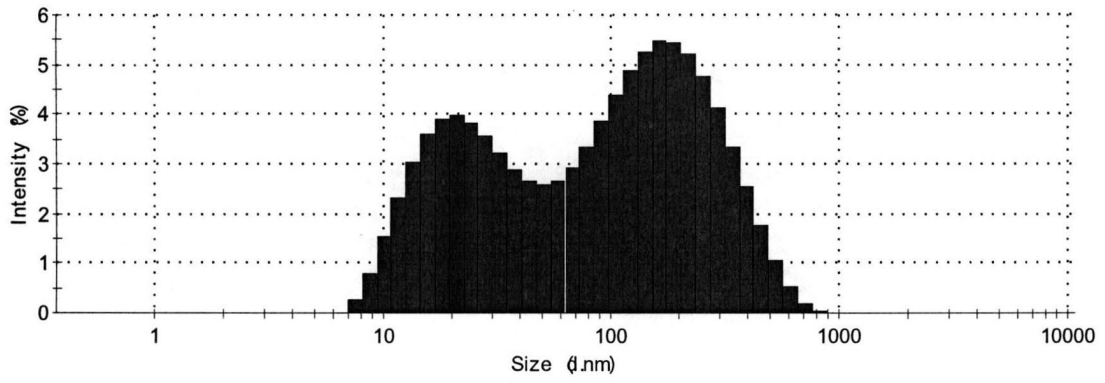
45



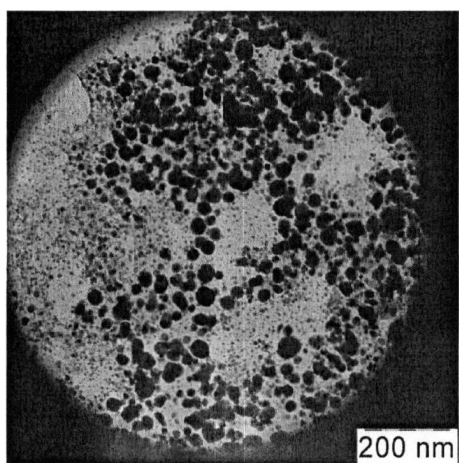
Фиг. 1



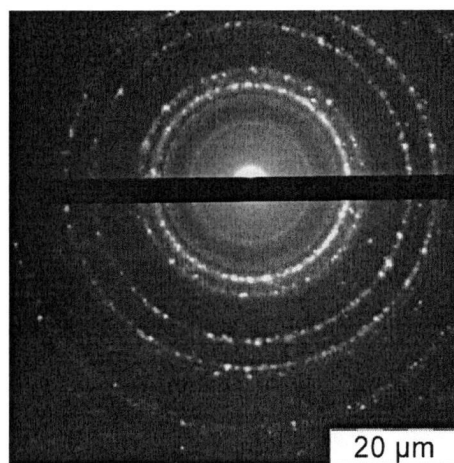
Фиг. 2



Фиг. 3



а



б

Фиг. 4