



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **29450** (13) **U**
(51) МПК (2006)
B01J 13/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОЛОЇДНИХ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК "ЕРОЗІЙНО-ВИБУХОВА НАНОТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ КОЛОЇДНИХ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК"

1

2

(21) u200710943

(22) 03.10.2007

(24) 10.01.2008

(72) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, UA,

КАПЛУНЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ, UA

(73) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, UA,

КАПЛУНЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ, UA

(56)

(57) Спосіб отримання колоїдних металевих наночастинок, що включає ерозійно-вибухове диспергування поверхні металевих гранул електричними розрядами у воді та електризацію

наночастинок в полі електричних розрядів, який **відрізняється** тим, що метал в поверхневому і приповерхневому шарі наночастинок переводять в аморфний стан шляхом охолодження наночастинок у воді, створюють поверхневий електричний заряд наночастинок із знаком "мінус" за допомогою електронної емісії з свіжоутворених поверхонь металевих гранул, що диспергуються, і хелатують наночастинок молекулами води за рахунок кулонівських сил, що виникають між полярними молекулами води і зарядженою поверхнею наночастинок.

Корисна модель належить до нанотехнологій і може бути використана для виготовлення каталізаторів, сорбентів, металевих пального, косметичних засобів, матеріалів з біоцидними властивостями, лікарських препаратів, мікродобрив нового покоління, харчових і біологічно активних добавок, медичних виробів, матеріалів медичного і косметичного призначення тощо.

Відомі способи отримання колоїдних металевих наночастинок обробкою розчинів відповідних хімічних сполук, що містять метал, різними відновниками, наприклад, бороводнем [ЕРВ, заявка N 369546, кл. B01J13/00, 1990.] або тринатрійфосфатом [Sermon, Thomas. "Andem. Chem", 1987, 99, N 9, s.949-951].

Недоліком цих способів є те, що поверхні колоїдних металевих наночастинок містять катіони і аніони продуктів реакції відновлення, для звільнення від яких потрібна додаткова операція, наприклад, діалізу.

Відомий також спосіб отримання колоїдних металевих наночастинок в мікроемульсіях шляхом відновлення водних розчинів AgNO_3 і HAuCl_4 , при цьому в процесі відновлення проводять ультразвукову обробку для збільшення монодисперсності частинок металів [Molecular Physucs, 1990, v.69, N1, p.1 - 9.P.Barnickel et al. Synthesis of Metal colloids in inverse microemulsions.].

У цьому способі також потрібне додаткове очищення колоїдних металевих наночастинок від продуктів реакції відновлення, оскільки поверхня колоїдних наночастинок забруднена продуктами реакції за рахунок їх адсорбційної активності, що знижує їх якість.

Відомий спосіб отримання колоїдних металевих наночастинок електричним методом [Э.М. Натансон, Коллоидные металлы, Киев: издательство Академии наук УССР, 1959г., стр.19-24; 91-98]. Спосіб здійснюється в дві стадії і заснований на електролізі і подальшому розчиненні металу. Катодний осад металу отримують електрохімічним відновленням водних розчинів сульфату або хлориду металу на катоді при концентрації солі металу 20-20,2г/л. Для розчинення гідроокису металу, що утворюється при електролізі, у водний розчин солей металу додають солі амонія і/або мурашиної кислоти.

Електроліз проводиться у ванні, що має два шари - водний і масляний, межа розділу між якими підтримується на постійному рівні. Катод з осадом, що виділився на ньому, періодично переноситься з водного шару розчину в масляний органічний шар, де рихлий порошок подібний осад металу змивається з електроду і диспергується.

Недоліком способу є низька продуктивність і низька якість наночастинок внаслідок їх забруднення.

(13) U

(11) 29450

(19) UA

Відомий спосіб отримання колоїдних металевих наночастинок електричним методом, а саме шляхом електрохімічного диспергування металу електродів - анода і катода при зміні швидкості процесу розчинення металу в умовах циклічної зміни полярності електродів кожні 10сек. при зниженні напруги з 1,8 до 0,2В при використанні водного розчину органічної сполуки з концентрацією 0,1-100ммоль в літрі. При цьому метали вибирають з групи, що складається з Ag, Au, Co, Fe, Ni [Патент России №2238140. Способ получения коллоидных растворов металлов. МПК7 B01J13/00. Опубл. 20.10.2004].

Недоліком способу є низька продуктивність, обумовлена дуже низькою потужністю електричного струму, що протікає через метал.

Найбільш близьким до пропонованого є спосіб отримання колоїдних металевих наночастинок, заснований на електроерозійному диспергуванні поверхні металевих гранул і електродів електричними розрядами у воді в реакторі, при цьому вода має питому електропровідність не більше 0,1мкСм/см, а воду із зваженими наночастинками, що мають розміри менше 100нм, багато разів направляють в реактор, не допускаючи збільшення концентрації іонів в розчині, і електризують наночастинки в полі електричних розрядів з високим градієнтом потенціалу, а над поверхнею колоїдного розчину створюють атмосферу з інертного газу, наприклад, аргону. [Патент України на корисну модель №24391. Спосіб отримання колоїдних розчинів наночастинок металів. МПК (2006) B01J13/00. Опубл.25.06.2007, бюл. №9, 2007р.].

Відомий спосіб не дозволяє отримувати стійкі колоїдні металеві наночастинки з високою поверхневою енергією, що звужує області їх застосування.

В основу корисної моделі поставлена задача отримання стійких колоїдних металевих наночастинок, що мають високу поверхневу енергію.

Запропонований, як і відомий спосіб отримання колоїдних металевих наночастинок заснований на ерозійно-вибуховому диспергуванні поверхні металевих гранул електричними розрядами у воді, електризації наночастинок в полі електричних розрядів і, відповідно до цієї пропозиції, метал в поверхневому і приповерхневому шарі наночастинок переводять в аморфний стан шляхом охолодження наночастинок у воді, створюють поверхневий електричний заряд наночастинок із знаком «мінус» за допомогою електронної емісії з свіжоутворених поверхонь металевих гранул, що диспергуються, і хелатують наночастинок молекулами води за рахунок кулонівських сил, що виникають між полярними молекулами води і зарядженою поверхнею наночастинок.

Переведення металу в поверхневому і приповерхневому шарі наночастинок в аморфний стан шляхом охолодження наночастинок у воді підвищує активність наночастинок за рахунок високої поверхневої енергії наночастинок. При цьому витрати на переведення тонкого

поверхневого шару в аморфний стан набагато менше, ніж всього об'єму частинок. Це не знижує активності частинок, оскільки вона взаємодіє із зовнішнім середовищем своїм поверхневим шаром. Аморфний стан металу, з якого складаються частинки, додає наночастинкам нові фізичні властивості. Кристалічний і аморфний стан тіла різняться за такими своїми фізичними властивостями, як розчинність, температура плавлення, твердість, питома вага. Тіла в аморфному стані мають нижчі точки плавлення, меншу питому вагу і меншу твердість, вони легше розчинні і доступніші дії хімічних агентів.

Створення поверхневого електричного заряду у металевих наночастинок із знаком «мінус» робить хелатний комплекс наночастинок в структурній побудові еквівалентним аніонному комплексу. В той же час, відсутність аніона як такого виключає токсичні прояви з боку наночастинок. Це розширює можливості способу, оскільки поверхнева енергія отримуваних наночастинок збільшується, що розширює область застосування колоїдних металевих наночастинок. Поверхневий електричний заряд із знаком «мінус» створюють за допомогою електронної емісії з свіжоутворених поверхонь металевих гранул, що диспергуються при ерозійно-вибуховому диспергуванні поверхні металевих гранул електричними розрядами у воді [див. Патент України на корисну модель №23550. Спосіб ерозійно-вибухового диспергування металів. МПК B22F9/14. Опубл.25.05.2007. Бюл.№7.].

Явище електронної емісії виникає при вибухах локальних ділянок металевих гранул, де утворюються свіжі поверхні, які володіють властивістю випускати потік електронів [див. Открытие №290 от 7 июня 1986г. Конюшая Ю.П. Открытия советских ученых. Часть 1. Физико-технические науки. Изд-во МГУ. 1988, с.372-374]. Емісія електронів є результатом високої щільності зарядів свіжоутворених поверхонь. При розділенні поверхонь під час руйнування матеріалу металевих гранул здійснюється розділення різноимених зарядів, що приводить до утворення в областях розривів речовини електричного поля напруженістю до 10^7 В/см. Таке електричне поле викидає електрони з поверхні матеріалу. Це фізичне явище призводить до того, що наночастинок, знаходячись в потоках електронів, набувають поверхневого електричного заряду із знаком «мінус».

Хелатування наночастинок молекулами води за рахунок кулонівських сил, що виникають між полярними молекулами води і зарядженою поверхнею наночастинок, призводить до утворення стійких хелатних комплексів без додавання спеціальної речовини-стабілізатора, оскільки кулонівські сили є найбільш сильними після ядерних.

Електризація наночастинок сприяє утворенню хелатних комплексів металевих наночастинок, що додає колоїдному розчину велику сталість і одночасно забезпечує підвищену біодоступність металів в хелатній формі.

Спосіб реалізують таким чином. Колоїдні металеві наночастинки отримують ерозійно-вибуховим диспергуванням поверхні металевих гранул, що знаходяться в деіонізованій воді. [див. Патент України на корисну модель №23550. Спосіб ерозійно-вибухового диспергування металів. МПК В22F9/14. Опубл.25.05.2007. Бюл.№7.].

При проходженні через ланцюжки металевих гранул імпульсів електричного струму, в яких енергія імпульсів перевищує енергію сублімації випарованого металу, в точках контактів металевих гранул один з одним виникають іскрові розряди, в яких здійснюється вибухоподібне диспергування металу. У каналах розряду температура досягає 10 тис. градусів. Ділянки поверхні металевих гранул в зонах іскрових розрядів плавляться і вибухоподібно руйнуються на найдрібніші наночастинки і пару. Розплавлені наночастинки, що розлітаються, мають сферичну форму, вони швидко охолоджуються в рідині з фіксацією аморфного стану поверхневого і приповерхневого шару.

Явище електронної емісії призводить до того, що наночастинки, знаходячись в потоках електронів, набувають поверхневого електричного заряду із знаком «мінус». Оскільки молекули води є диполі, в яких заряди із знаком «плюс» розташовані на ядрах атомів водню, то вони за рахунок електростатичного поля обволікають електрично заряджені наночастинки металу, утворюючи хелатні комплекси. Кожна пара електронів на поверхні наночастинки утримує одну молекулу води (ліганд) і задає координаційне число хелатного комплексу. Чим більший поверхневий заряд має наночастинка, тим більше координаційне число має хелатний комплекс. Сферична форма металевої наночастинки дозволяє отримати при її електризації рівномірний електричний заряд на її поверхні. Це створює умови для щільного і рівномірного оточення її полярними молекулами води і створення стійкого хелатного комплексу. За рахунок хелатування металевої наночастинки диполями води хелатний комплекс стає стійким без додавання спеціальної речовини-стабілізатора. Стійкість забезпечується кулонівськими силами, що виникають між поверхнею зарядженої металевої наночастинки і диполями води.

Оскільки в молекулі води є чотири полюси зарядів, розташованих асиметрично, то вона має помітно виражену полярність. Це призводить до утворення тетраедроподібних координованих асоціатів ліганду, що створює щільну оболонку з молекул води навколо наночастинок. Щільність оболонки тим більше, чим більший поверхневий негативний заряд має наночастинка. Кожна молекула води є диполем з високим дипольним моментом - 1,87 дебая. Наявність в молекулі води електричних зарядів, що не компенсуються, призводить до угруповання молекул в «співтовариства» - асоціати. Вони виникають між ядрами водню одних молекул води і електронними «згущуваннями» у ядер кисню інших. Оскільки електронні орбіталі в кожній молекулі води

утворюють структуру тетраедра, водневі зв'язки упорядковують розташування молекул води у вигляді тетраедроподібних координованих асоціатів. Ліганди розташовуються навколо наночастинок і утворюють нановодну, або наногідратну оболонку. Ця наногідратна оболонка оберігає наночастинки від агломерації і випадання в осад. Величина наногідратної оболонки залежить від поверхневого заряду наночастинки. Таким чином, стійкість колоїдних металевих наночастинок визначається двома чинниками: наявністю поверхневого заряду у наночастинок і наногідратоболонкою, що знаходиться навколо наночастинок. Завдяки водневим зв'язкам лігандів наночастинка легко «розкривається» внаслідок заміщення молекул води іншими молекулами, наприклад, молекулами білка, що створює умови для її високої активності.