



(51) МПК
B22F 9/24 (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012146590/02, 01.11.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 01.11.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.11.2012

(45) Опубликовано: 10.04.2014 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 7326654 B2, 05.02.2008. RU 2364470 C1, 20.08.2009. RU 2437741 C1, 27.12.2011. US 8101005 B2, 24.01.2012. US 6262129 B1, 17.07.2001

Адрес для переписки:

119991, Москва, В-296, ГСП-1, Ленинский пр-кт,
 65, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, отдел
 интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Перельман Лев Теодорович (US),
 Винокуров Владимир Арнольдович (RU),
 Гетманский Михаил Данилович (RU),
 Мурадов Александр Владимирович (RU),
 Гуцин Павел Александрович (RU),
 Иванов Евгений Владимирович (RU),
 Новиков Андрей Александрович (RU),
 Котелев Михаил Сергеевич (RU),
 Зиангирова Майя Юрьевна (RU),
 Бескоровайный Александр Васильевич (RU),
 Копицын Дмитрий Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 профессионального образования "Российский
 государственный университет нефти и газа
 имени И.М. Губкина" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности к получению наночастиц металлов. Предварительно подготовленную суспензию зародышевых наночастиц металла вводят в ростовую среду, содержащую водный раствор соединения металла концентрацией 10^{-5} - 10^{-3} М, восстанавливающий агент концентрацией 10^{-5} - 10^{-2} М, стабилизирующий агент концентрацией 10^{-3} - $1,0$ М и термочувствительный агент концентрацией 0,1-10 мас. %. Полученную смесь облучают монохроматическим электромагнитным излучением с длиной волны, соответствующей длине волны поверхностного плазменного резонанса получаемых наночастиц. Облучение ведут до достижения максимального значения

отношения разности оптических плотностей на длинах волн, соответствующих максимальному и минимальному значениям оптической плотности смеси, и разности длин волн, соответствующих максимальной оптической плотности смеси и оптической плотности, в два раза меньшей максимальной оптической плотности смеси в длинноволновой области спектра, определенных путем периодической регистрации спектра ростовой среды с растущими наночастицами, после чего выделяют наночастицы путем центрифугирования. Получают наночастицы металлов требуемого размера с узким распределением по размерам и вследствие этого с узким пиком поглощения на частоте поверхностного плазменного резонанса. 2 ил., 4 пр.

RU 2 511 202 C1

RU 2 511 202 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B22F 9/24 (2006.01)*B01J* 19/12 (2006.01)*B82Y* 40/00 (2011.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012146590/02, 01.11.2012

(24) Effective date for property rights:
01.11.2012

Priority:

(22) Date of filing: 01.11.2012

(45) Date of publication: 10.04.2014 Bull. № 10

Mail address:

119991, Moskva, V-296, GSP-1, Leninskij pr-kt, 65,
RGU nefti i gaza imeni I.M. Gubkina, otdel
intellektual'noj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Perel'man Lev Teodorovich (US),
Vinokurov Vladimir Arnol'dovich (RU),
Getmanskij Mikhail Danilovich (RU),
Muradov Aleksandr Vladimirovich (RU),
Gushchin Pavel Aleksandrovich (RU),
Ivanov Evgenij Vladimirovich (RU),
Novikov Andrej Aleksandrovich (RU),
Kotelev Mikhail Sergeevich (RU),
Ziangirova Majja Jur'evna (RU),
Beskorovajnyj Aleksandr Vasil'evich (RU),
Kopitsyn Dmitrij Sergeevich (RU)

(73) Proprietor(s):

federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Rossijskij
gosudarstvennyj universitet nefti i gaza imeni
I.M. Gubkina" (RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING METAL NANOPARTICLES**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to powder metal-
lurgy, particularly, to production of metal nanoparticles.
Prepared suspension of metal seed nanoparticles is in-
troduced into growth medium containing water solution
of metal ion concentration of 10^{-5} - 10^{-3} M, reduction
agent in concentration of 10^{-5} - 10^{-2} M, stabiliser in
concentration of 10^{-3} -1.0 M and heat sensitive agent in
concentration of 0.1-10 wt %. Obtained mix is irradiated
with monochromatic radiation with wavelength corre-
sponding to that of the surface plasma resonance of

produced nanoparticles. Irradiation is performed to
maximum difference of optical densities on wavelengths
corresponding to maximum and minimum mix optical
density and difference in wavelengths two times
smaller than maximum optical density of the mix in
spectrum long-wave band defined by intermittent regis-
tration of growth medium with growing nanoparticles.
Thereafter, nanoparticles are isolated by centrifugation.

EFFECT: required sizes of nanoparticles, narrow
peak of absorption on plasma resonance frequency.

2 dwg, 4 ex

Изобретение относится к области получения наноматериалов - высокодисперсных порошков и/или суспензий, состоящих из частиц, наибольшие линейные размеры которых не превышают 100 нм, в частности, получения наноматериалов, проявляющих свойства поверхностного плазмонного резонанса в условиях контролирования размера

5 получаемых частиц с помощью электромагнитного излучения.

Наночастицы металлов, проявляющие свойства поверхностного плазмонного резонанса, являются перспективными оптическими маркерами для контрастирования микроскопических объектов (микроорганизмов, отдельных клеток животных и растений, дефектов поверхности материалов и т.п.).

10 Известен способ получения наночастиц золота путем двустадийного синтеза (Taran K. Sau and Catherine J. Murphy (2004) Seeded high yield synthesis of short Au nanorods II Langmuir, 20, 6414-6420).

На первой стадии получают суспензию зародышевых частиц золота смешением 0,25 мл 0,01 М водного раствора тетрахлорзолотой кислоты и 7,5 мл 0,10 М водного раствора бромид

15 бромид цетилтриметиламмония с последующим перемешиванием и добавлением 0,60 мл 0,01 М охлажденного водного раствора боргидрида натрия при интенсивном перемешивании. На второй стадии синтеза приготавливают ростовой раствор смешением 4,75 мл 0,10 М водного раствора бромид цетилтриметиламмония, 0,20 мл 0,01 М водного раствора тетрахлорзолотой кислоты, 0,03 мл 0,01 М водного раствора нитрата

20 серебра и 0,032 мл 0,10 М водного раствора аскорбиновой кислоты, к полученному ростовому раствору добавляют 0,010 мл суспензии зародышевых частиц золота, перемешивают и оставляют на 3 часа для проведения реакции.

Недостатками известного способа являются невозможность влиять на ход синтеза наночастиц золота во время проведения процесса, а также значительное отклонение

25 длины и диаметра получаемых наночастиц золота от средних величин (по источнику, относительное стандартное квадратичное отклонение по длине составляет 19,5%, а по диаметру 23,8%).

Известен способ нанесения цветowych меток на поверхности изделий путем образования на поверхности изделий окрашенных наночастиц золота при облучении

30 лазером такой поверхности, на которую заранее нанесена тонкая пленка золота (JP 2006233316, 2006).

К недостаткам известного способа относятся невозможность получения наночастиц в удобной для использования форме (суспензии), так как способ можно осуществить только для образования наночастиц на поверхности изделия, а также высокая стоимость

35 получения наночастиц ввиду необходимости использования дорогостоящего лазерного оборудования и низкой производительности способа.

Известен способ получения металлических наночастиц на мембране путем облучения металлоорганического соединения-прекурсора, предварительно нанесенного на мембрану, ультрафиолетовым излучением (JP2008212849, 2008).

40 К недостаткам известного способа относятся невозможность получения наночастиц в удобной для использования форме (суспензии), так как способ можно осуществить только для образования наночастиц на поверхности мембраны, а также сложность контролирования размера получаемых частиц, так как доза ультрафиолетового излучения, поглощаемая веществом-прекурсором, будет отличаться для разноудаленных

45 участков мембраны.

Более близким к изобретению является способ получения монодисперсных наночастиц полупроводников путем фототравления, чувствительного к размеру частиц полупроводника (US 20070065665, 2007). Способ заключается в синтезе частиц

полупроводника с широким распределением частиц по размерам и последующем фототравлении полученных частиц. Применение монохроматического излучения позволяет снизить размер частиц в процессе фототравления таким образом, что большая доля частиц будет иметь размер, равный максимальному размеру частицы полупроводника, устойчивой по отношению к облучению.

Недостаток известного способа заключается в недостаточно высокой его эффективности, обусловленной невозможностью контролирования размеров наночастиц.

Кроме того, указанный способ позволяет получить наночастицы только полупроводников.

Задачей описываемого изобретения является повышение эффективности способа и обеспечение возможности получения наночастиц металлов.

Поставленная задача достигается описываемым способом получения наночастиц металлов, заключающимся в том, что готовят суспензию зародышевых наночастиц металла, вводят полученную суспензию в ростовую среду, представляющую собой смесь водных растворов соединения идентичного металла, водных растворов веществ, обладающих восстанавливающей, стабилизирующей, термочувствительной функциями, и производят облучение полученной смеси монохроматическим электромагнитным излучением с длиной волны, соответствующей длине волны поверхностного плазмонного резонанса получаемых наночастиц заданного размера, при этом в процессе облучения периодически регистрируют спектр ростовой среды с растущими наночастицами, по которому определяют разность оптических плотностей смеси на длинах волн, соответствующих максимальному и минимальному значениям оптической плотности смеси, и разность длин волн, соответствующих максимальной оптической плотности смеси и оптической плотности, в два раза меньшей максимальной оптической плотности смеси в длинноволновой области спектра, после чего находят отношения определенных выше разностей оптических плотностей и длин волн и проводят процесс облучения смеси до достижения максимального значения указанного отношения.

Достижимый технический результат заключается в обеспечении регулирования размера наночастиц металлов в процессе их получения с получением наночастиц металлов требуемого размера с узким распределением по размерам и вследствие этого с узким пиком поглощения на частоте поверхностного плазмонного резонанса.

В случае использования наночастиц металлов, проявляющих свойства поверхностного плазмонного резонанса, основными оптическими характеристиками являются положение пика поглощения в видимой или ближней инфракрасной области, зависящее от отношения длины стержнеобразных наночастиц металлов к диаметру частиц, а также ширина пика поглощения в видимой или ближней инфракрасной области, которая зависит от отклонения длины и диаметра получаемых наночастиц от средних величин.

Теоретическое обоснование зависимости длины волны, на которой наблюдается максимальное поглощение электромагнитного излучения наночастицами, от отношения длины наночастиц к их диаметру описано в статье Le Qiu, Timothy A. Larson, Edward Vitkin, Lianyu Guo, Eugene B. Hanlon, Irving Itzkan, Konstantin V. Sokolov, and Lev T. Perelman (2010) Gold nanorod light scattering labels for biomedical imaging // Biomed Opt Express, 1(1), 135-142.

С использованием теории расчета, приведенной в вышеуказанной работе, авторами получена экспериментальная зависимость для стержнеобразных наночастиц золота, приведенная на фиг.1. Аналогичная зависимость определяется для других металлов, проявляющих свойства поверхностного плазмонного резонанса.

Для получения наночастиц с узким пиком поглощения необходимо тщательно

регулировать условия их получения.

При внесении суспензии зародышевых наночастиц металла в ростовую среду происходит восстановление соединения металла в ростовой среде под действием восстанавливающего агента, при этом размер зародышевых наночастиц увеличивается по мере восстановления соединения металла, и агрегация зародышевых частиц не происходит благодаря присутствию стабилизирующего агента. По мере роста наночастиц металла некоторые из них достигают размеров, при которых частота поверхностного плазмонного резонанса частиц становится равна частоте монохроматического облучения, которым постоянно обрабатывается ростовая среда. При этом такие частицы начинают поглощать монохроматическое излучение и нагреваться. Резкий разогрев наночастиц приводит к образованию на их поверхности слоя термочувствительного агента, растворимость которого в ростовой среде снижается при нагревании. Образование слоя термочувствительного агента на поверхности частиц приводит к снижению скорости их роста, в то время как скорость роста частиц меньшего размера остается неизменной. В результате отклонение длины и диаметра получаемых наночастиц от средних величин снижается, что приводит к уменьшению ширины пика поглощения получаемых наночастиц на частоте поверхностного плазмонного резонанса.

В качестве соединения металла используют, в частности, соли металлов, комплексные соединения, в которых металл входит в состав комплексного катиона или аниона. Предпочтительно в качестве металла используют золото, серебро или медь, однако могут применяться и другие металлы, частицы которых проявляют свойства поверхностного плазмонного резонанса.

В качестве веществ, обладающих восстанавливающей функцией, используют химические вещества, обладающие свойствами восстановителя (восстанавливающий агент), например, енолы, альдегиды, аминокислоты, вещества, продуцируемые живыми организмами, либо сами живые организмы. Здесь и далее под живыми организмами понимают вирусы, археи, бактерии, водоросли, грибы, культуры клеток растений, культуры клеток животных.

В качестве веществ, обладающих стабилизирующей функцией (стабилизирующий агент), используют органические вещества, обладающие поверхностно-активными и/или хелатирующими свойствами. К таким органическим веществам, например, относятся бромид цетилтриметиламмония, додецилсульфат натрия, цитрат натрия, динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты.

В качестве веществ, обладающих термочувствительной функцией (термочувствительный агент) используют химические вещества или их композиции, обладающие свойством повышать вязкость среды или коагулировать при повышении температуры, например, белки, полисахариды, композиции водорастворимых мономеров с инициаторами радикальной полимеризации.

В ходе осуществления способа могут применяться химические вещества, обладающие одновременно восстанавливающей и стабилизирующей функциями, вещества, обладающие одновременно стабилизирующей и термочувствительной функциями. В качестве таких веществ используют, например, додециловый эфир трикозаэтиленгликоля, альбумин бычьей сыворотки.

Облучение проводят монохроматическим электромагнитным излучением в области ультрафиолетового, видимого или инфракрасного излучения, в зависимости от требуемого размера частиц.

Для проведения способа используют суспензию зародышевых наночастиц металла. Суспензия зародышевых наночастиц металла может быть получена известными

способами путем смешения водного раствора соли металла, водного раствора стабилизирующего агента, с последующим перемешиванием и добавлением охлажденного водного раствора восстанавливающего агента при интенсивном перемешивании. К числу конкретных способов получения суспензии зародышевых наночастиц металла, например, относятся способ, заключающийся в смешении водного раствора тетрахлорзолотой кислоты и водного раствора бромиды цетилтриметиламмония с последующим перемешиванием и добавлением охлажденного водного раствора боргидрида натрия при интенсивном перемешивании, или способ, заключающийся в смешении водного раствора тетрахлорзолотой кислоты и водного раствора цитрата натрия с последующим перемешиванием и добавлением охлажденного водного раствора боргидрида натрия при интенсивном перемешивании.

Описываемый способ получения наночастиц металлов проводят следующим образом: предварительно полученную суспензию зародышевых наночастиц металла помещают в ростовую среду, содержащую раствор соли идентичного металла концентрацией от 10^{-5} до 10^{-3} М, восстанавливающий агент концентрацией от 10^{-5} до 10^{-2} М, стабилизирующий агент концентрацией от 10^{-3} до 1,0 М и термочувствительный агент концентрацией от 0,1 до 10% мас., облучают реакционную смесь монохроматическим электромагнитным излучением на длине волны, соответствующей длине волны поверхностного плазмонного резонанса наночастиц металла заданного размера. Периодически регистрируют спектр ростовой среды с растущими наночастицами.

По данному спектру определяют разность оптических плотностей смеси на длинах волн, соответствующих максимальному (h) и минимальному (f) значениям оптической плотности смеси (высота пика поглощения наночастиц (h-f),) и разность длин волн, соответствующих максимальной оптической плотности смеси и оптической плотности, в два раза меньшей максимальной оптической плотности смеси в длинноволновой области спектра (полуширина пика поглощения на половине его высоты d, нм), после чего находят отношение определенных выше разностей оптических плотностей и длин волн (коэффициент узости пика поглощения наночастиц K) и продолжают процесс облучения смеси до достижения максимального значения указанного отношения. Затем процесс прекращают и выделяют наночастицы путем центрифугирования, удаления супернатанта и разбавления полученной пеллеты наночастиц раствором стабилизирующего агента.

Таким образом, коэффициент узости пика поглощения наночастиц K определяется по формуле $K=(h-f)/2d$, где h, f и d - описанные выше величины.

Вычисление параметра узости пика поглощения K поясняется на фиг.2.

Ниже приведены примеры, иллюстрирующие получение наночастиц металла на примере золота, но не ограничивающие описываемый способ.

Пример 1.

Для получения наночастиц золота с соотношением длины частиц к их диаметру, равным 3,3, готовят суспензию зародышевых частиц золота путем смешения 0,25 мл 0,01 М водного раствора тетрахлорзолотой кислоты и 7,5 мл 0,10 М водного раствора бромиды цетилтриметиламмония с последующим перемешиванием и добавлением 0,60 мл 0,01 М охлажденного водного раствора боргидрида натрия при интенсивном перемешивании.

Готовят ростовую среду. В кварцевую кювету объемом 10 мл помещают 4,75 мл 0,10 М водного раствора бромиды цетилтриметиламмония (стабилизирующий агент), 0,20 мл 0,01 М водного раствора тетрахлорзолотой кислоты, 0,03 мл 0,10 М водного раствора аскорбиновой кислоты (восстанавливающий агент) и 0,03 мл 10% мас. водного раствора

курдлана (термочувствительный агент). К полученному ростовому раствору добавляют 0,010 мл суспензии зародышевых частиц золота, перемешивают и облучают с помощью ксеноновой дуговой лампы с узкополосным фильтром на длине волны излучения 700 ± 5 нм, выбранной по фиг.1. Через каждые 2 минуты заменяют узкополосный фильтр на поляризационный затемнитель и снимают спектр поглощения ростовой среды. По спектру поглощения ростовой среды вычисляют коэффициент узости пика К и продолжают процесс облучения смеси до достижения максимального значения указанного коэффициента. Затем получение наночастиц прекращают, выделяют наночастицы путем центрифугирования в течение 12 минут при ускорении 14000 g, удаляют супернатант и разбавляют полученную пеллету наночастиц 0,10 М водным раствором бромиды цетилтриметиламмония. Таким образом, описываемый способ позволяет получить суспензию наночастиц с максимальным поглощением электромагнитного излучения на длине волны 700 нм с узким пиком поглощения на частоте поверхностного плазмонного резонанса.

15 Пример 2.

Для получения наночастиц золота с соотношением длины частиц к их диаметру, равным 4,1, в кварцевую кювету объемом 10 мл помещают 2,37 мл 0,20 М водного раствора бромиды тетраоктиламмония (стабилизирующий агент), 0,20 мл 0,01 М водного раствора тетрахлорзолотой кислоты, 0,03 мл 0,10 М водного раствора триптофана (восстанавливающий агент), 2,00 мл 10% мас. водного раствора акриламида (термочувствительный агент) и 0,40 мл 10% мас. водного раствора 4,4'-азобис(4-цианопентановой кислоты). К полученному ростовому раствору добавляют 0,010 мл суспензии зародышевых частиц золота, полученной по примеру 1, перемешивают и облучают с помощью ксеноновой дуговой лампы с узкополосным фильтром на длине волны излучения 780 ± 5 нм, выбранной по фиг.1. Через каждые 2 минуты заменяют узкополосный фильтр на поляризационный затемнитель и снимают спектр поглощения ростовой среды. По спектру поглощения ростовой среды вычисляют коэффициент узости пика К и продолжают процесс облучения смеси до достижения максимального значения указанного коэффициента. Затем получение наночастиц прекращают и выделяют наночастицы по примеру 1.

30 Пример 3.

Для получения наночастиц золота с соотношением длины частиц к их диаметру, равным 3,9, в кварцевую кювету объемом 10 мл помещают 2,37 мл 0,20 М водного раствора додецилового эфира трикозаэтиленгликоля (одновременно восстанавливающий и стабилизирующий агент), 0,20 мл 0,01 М водного раствора тетрахлорзолотой кислоты и 0,03 мл 10% мас. водного раствора гидроксипропилметилцеллюлозы (термочувствительный агент). К полученному ростовому раствору добавляют 0,010 мл суспензии зародышевых частиц золота, полученной по примеру 1, перемешивают и облучают с помощью ксеноновой дуговой лампы с узкополосным фильтром на длине волны излучения 750 ± 5 нм, выбранной по фиг.1. Через каждые 2 минуты заменяют узкополосный фильтр на поляризационный затемнитель и снимают спектр поглощения ростовой среды. По спектру поглощения ростовой среды вычисляют коэффициент узости пика К и продолжают процесс облучения смеси до достижения максимального значения указанного коэффициента. Затем получение наночастиц прекращают и выделяют наночастицы по примеру 1.

45 Пример 4.

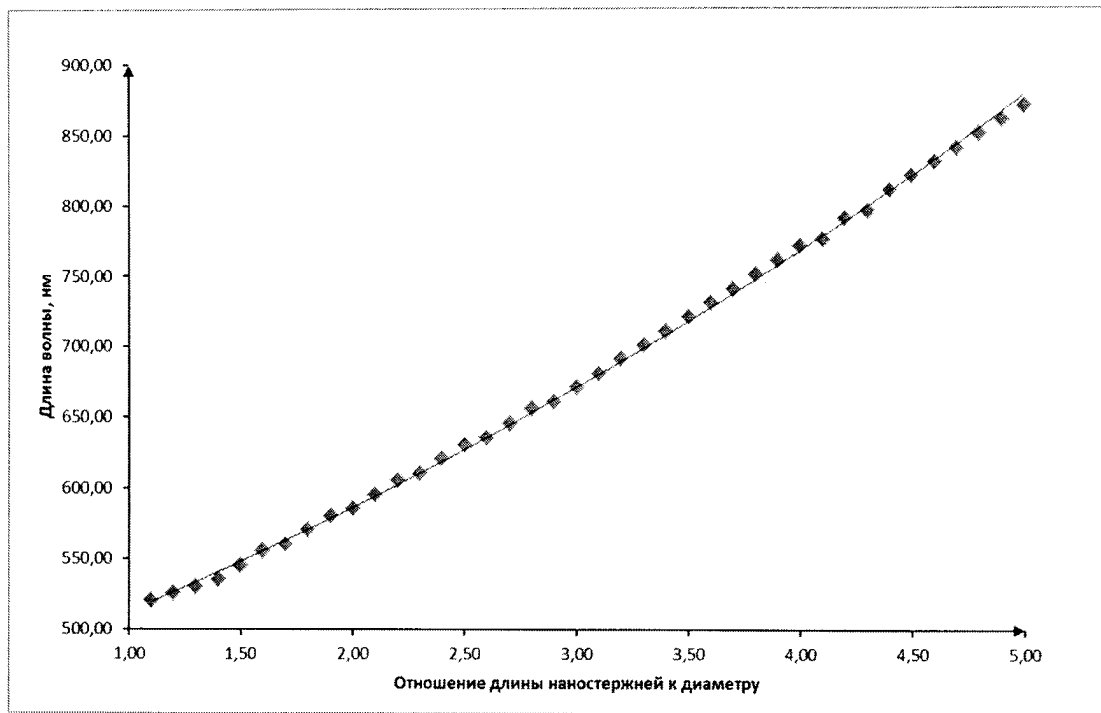
Для получения наночастиц золота с соотношением длины частиц к их диаметру, равным 3,9, в кварцевую кювету объемом 10 мл помещают 2,37 мл 0,20 М водного

раствора бромиды цетилтриметиламмония (стабилизирующий агент), 0,20 мл 0,01 М водного раствора тетрахлорзолотой кислоты и 0,03 мл 5% мас. водного раствора альбумина бычьей сыворотки (одновременно стабилизирующий и термочувствительный агент). К полученной ростовой среде добавляют 0,010 мл суспензии зародышевых частиц золота, полученной по примеру 1, перемешивают и облучают с помощью ксеноновой дуговой лампы с узкополосным фильтром на длине волны излучения 750 ± 5 нм, выбранной по фиг.1. Через каждые 2 минуты заменяют узкополосный фильтр на поляризационный затемнитель и снимают спектр поглощения ростовой среды. По спектру поглощения ростовой среды вычисляют коэффициент узости пика К и продолжают процесс облучения смеси до достижения максимального значения указанного коэффициента. Затем получение наночастиц прекращают и выделяют наночастицы по примеру 1.

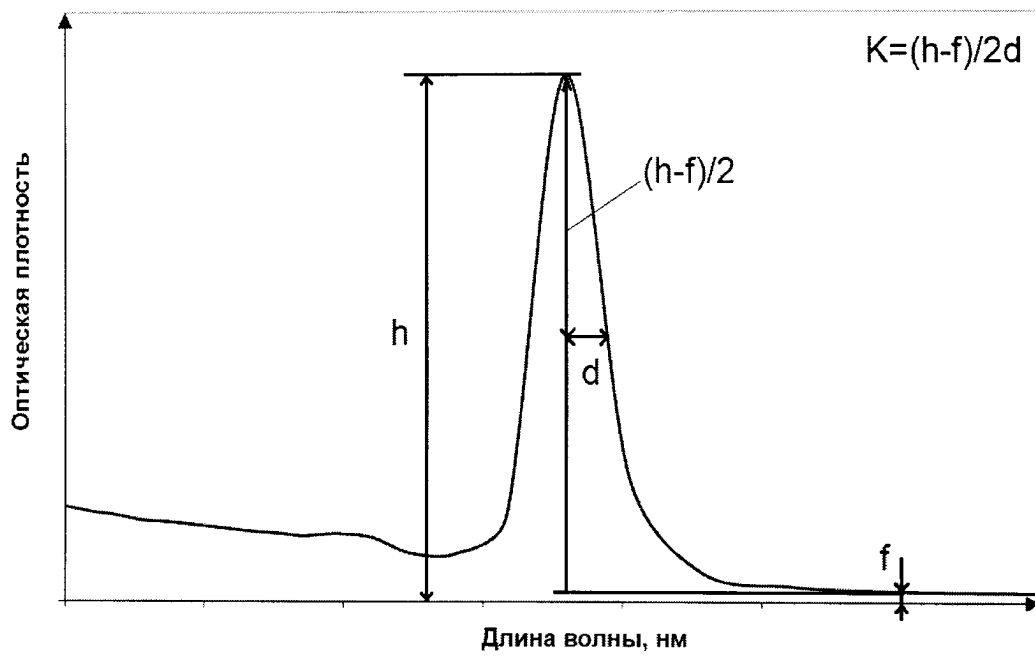
Таким образом, данный способ позволяет регулировать размеры наночастиц металла, причем непосредственно в процессе их синтеза.

Формула изобретения

Способ получения наночастиц металлов, включающий получение суспензии зародышевых частиц металла, введение полученной суспензии в ростовую среду, содержащую водный раствор соединения металла концентрацией 10^{-5} - 10^{-3} М, восстанавливающий агент концентрацией 10^{-5} - 10^{-2} М, стабилизирующий агент концентрацией 10^{-3} -1,0 М и термочувствительный агент концентрацией 0,1-10 мас. %, облучение полученной смеси монохроматическим электромагнитным излучением с длиной волны, соответствующей длине волны поверхностного плазменного резонанса получаемых наночастиц, до достижения максимального значения отношения разности оптических плотностей на длинах волн, соответствующих максимальному и минимальному значениям оптической плотности смеси, и разности длин волн, соответствующих максимальной оптической плотности смеси и оптической плотности, в два раза меньшей максимальной оптической плотности смеси в длинноволновой области спектра, определенных путем периодической регистрации спектра ростовой среды с растущими наночастицами, и выделение наночастиц путем центрифугирования.



Фиг. 1



Фиг. 2