

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2001478

(22) 10.11.2020

(46) Бюл. 167, 2021

(71)(73) Институт химии имени В.И. Никитина
Национальная академия наук Таджикистана (TJ)(72) Шаймарданов Э.Н. (TJ); Кабгов Х.Б. (TJ);
Мухидинов З.К. (TJ); Джонмуродов А.С. (TJ);
Абдусаломов М.Н. (TJ); Рахими Ф. (TJ)(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРА
НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И УСТРОЙСТВО
ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ**(56) 1. Huang Z., Jiang H., Liu P., Sun J., Guo D., Shan J., and Gu N. Continuous synthesis of size-tunable silver nanoparticles by a green electrolysis method and multi-electrode design for high yield. *J Mater Chem A*, vol. 3, no. 5, pp. 1925-1929, 2015.2. Li Z., Li Y., Qian X.-F., Yin J., and Zhu Z.-K. A simple method for selective immobilization of silver nanoparticle. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 250, no. 1, pp. 109-116, 2005.3. Tsuji T., Watanabe N., and Tsuji M. Laser induced morphology change of silver colloids: formation of nano-size wires. *Laser induced Appl. Surf. Sci.*, vol. 211, no. 1, pp. 189-193, 2003.4. Kim Y.H., Lee D. K., and Kang Y.S. Synthesis and characterization of Ag and Ag-SiO₂ nanoparticles. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 257, pp. 273-276, 2005.5. Long D, Wu G, Chen S (2007) Preparation of oligochitosan stabilized silver nanoparticles by gamma irradiation. *Radiat Phys Chem* 76(7):1126-1131. doi:10.1016/j.rad.physchem.2006.11.001.6. Yin H, Yamamoto T, Wada Y et al (2004) Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation. *Mater Chem Phys* 83:66-70. doi: 10.1016/j.matchemphys.2003.09.006.7. Šileikaitė A., Prosyčevs I., Puišo J., Juraitis A., and Guobienė A. Analysis of silver nanoparticles produced by chemical reduction of silver salt solution. *Mater Sci-Medzg*, vol. 12, pp. 287-291, 2006.8. Reetz MT, Helbig WJ (1994) Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters. *J Am Chem Soc* 116:7401-7406. doi:10.1021/ja00095a051.

9. RU 2190573 C2. Антимикробный ионатор и способ приготовления лечебно-профилактического раствора, опуб. 10.10.2002, Родимин Е.М.

10. RU 2 389 496 C2, 2007.10.29. Способ получения раствора ионного серебра. Абдульменов Ф. Ф., Гарбузов Г. А.

11. Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Gapurova O., Estrin Y, and Sceper T. Electrochemical Methods for Synthesis of Silver Nanoparticles. *J Nanopart Res*, vol. 11, pp.1193-1200, 2009.12. Yin B, Ma H, Wang S, Chen S (2003) Electrochemical synthesis of silver nanoparticles under protection of poly (N-vinylpyrrolidone). *J Phys Chem. B* 107:8898-8904. doi:10.1021/jp034903113. Jiang, X.C., Chen, C.Y., Chen, W.M., Yu, A.B. Role of Citric Acid in the Formation of Silver Nanoplates through a Synergistic Reduction Approach. *Langmuir*, vol. 26, pp. 4400-4408, 2010.14. Evanoff D.D., Chumanov G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. *Chemphyschem* (2005), 6, p.1221.

(57) Изобретение относится к способу получения раствора наночастиц (ионов) серебра в водном растворе и устройству для его осуществления и может быть, использовано при производстве высокоэффективных препаратов для медицины и ветеринарии, имеющих низкую токсичность и аллергенность, а также надёжную воспроизводимость физико-химических характеристик.

Сущность изобретения заключается в том, что получают наночастицы (ионы) серебра в водном растворе электролита заключающийся в том что, в резервуар на 50-100 л добавляют раствор электролита до значения электропроводности равное 50.0-1500.0 мкСм/см и нагревают на водяной бане до температуры 50-90°C в течение 30 минут, затем проводят процесс электролиза при температуре 60-80°C в электрохимическом устройстве. Устройство для получения наночастиц серебра состоит из электрохимической ячейки снабженной регулируемым блоком питания (ток 10-300mA, напряжение 10-45В), реле смены полярности электродов с периодической сменой полярности через каждые 10 секунд с целью предотвращения пассивации катода.

Изобретение относится к способу получения раствора наночастиц (ионов) серебра в водном растворе и устройству для его осуществления и может быть, использовано при производстве высокоэффективных препаратов для медицины и ветеринарии, имеющих низкую токсичность и аллергенность, а также надёжную воспроизводимость физико-химических характеристик.

Из литературных источников известно, что синтез наночастиц серебра может осуществляется несколькими способами, такие методы, как электрохимические [1] фотохимические [2], с использованием лазерной техники [3], термическим разложением [4], гамма [5], и микроволновой облучением [6]. Фактором, влияющим на синтез наночастиц серебра являются температура раствора, концентрация электролитов, тип восстановителя и время процесса [7].

Ритц и Хельбиг [8] были первыми, кто подробно описал электрохимический метод синтеза наночастиц, в котором металлический анод растворялся, а образовавшаяся промежуточная соль металла восстанавливалась на катоде, образуя металлические наночастицы, стабилизированным солями тетраалкиламмония. Эта работа была успешно адаптирована для электрохимического синтеза наночастиц серебра с применением и других стабилизаторов – поливинилпирролидон, поверхностно-активные вещества и др.

Известен способ приготовления лечебно-профилактического раствора на основе воды, обработанной на установке электролиза ионами серебра, включающий в числе компонентов раствора электролита кислоту, отличающийся тем, что основа раствора состоит из питьевой воды, а в состав композиции входит непищевая кислота, например ацетилсалициловая или борная кислота. Кроме того, в состав композиции раствора дополнительно может быть введён хлорид натрия с концентрацией 10,0-25,0 г/л [9].

Недостатком указанного способа является низкое качество получаемого раствора. Это связано с тем, что питьевая вода, используемая для получения лечебно-профилактического раствора, содержит 300-350 мг/л различных солей. Даже очищенная путём заморозки питьевая вода содержит 10-50 мг/л солей. Это приводит к образованию комплексных солей с ионами серебра, которые не усваиваются организмом.

Известен также устройство, ионатора серебра, для получения раствора ионного серебра с использованием дистиллированной воды, имеющей сопротивление в интервале от 0,1 до 18 МОм, которую наливают в химически чистую посуду и нагревают на водяной бане до температуры выше 60°C в течение 30 минут, после чего в воду погружают кассету ионатора серебра, которую подключают в цепь постоянного тока. После появления электрической проводимости раствор перемешивают, причём циклы ионизации в покое и при перемешивании повторяют несколько раз до

достижения необходимой концентрации раствора ионного серебра [10].

Недостатком данного устройства заключается в том, что в нем циклы ионизации в покое и при перемешивании раствора требует длительного времени и расход энергии. Кроме того, как показано в [10], приведённые подходы имеют свои ограничения, так как осаждение серебра на катоде во время электрохимического процесса уменьшает эффективную поверхность, доступную для производства частиц. Поскольку вся поверхность катода покрывается агломератами серебра и образование частиц полностью прекращается.

В качестве прототипа выбран электрохимический метод синтеза наночастиц серебра [11]. Предлагаемый способ получения наночастиц серебра основан на использовании недорогой двух-электродной установки, в которой анод и катод изготовлены из массивного металлического Ag, который превращается в коллоидные частицы Ag. В качестве анода и катода были использованы две полированные серебряные пластины (85 мм X 20 мм X 4 мм), расположенные вертикально лицом к лицу на расстоянии 10 мм друг от друга. Электроды погружали в электрохимическую ячейку, заполненную 500 мл дистиллированной воды, полученной из обычного промышленного водного дистиллятора (ДЕ-25, Россия). Электролиз проводили в интервале температур 20–95 °С при постоянном напряжении 20 В. Дополнительные технологические ключи к электрохимическому синтезу наночастиц серебра заключаются в изменении полярности постоянного тока между электродами каждые 30–300 с. и интенсивное перемешивание в процессе электролиза для предотвращения образования осадков. Полученные таким образом растворы наночастиц серебра хранили в условиях окружающей среды в стеклянных ёмкостях.

Согласно техническому решению, предложенному в рамках настоящей заявки на изобретение, указанная задача решается с использованием электрохимической установки с простым и инновационным режимом выполнения операций. Согласно этим авторам наночастицы серебра синтезируют с использованием электролизёра с набором серебряных электродов в качестве анода и катода. На данных устройствах в качестве электролита используется дистиллированная вода, а в качестве восстановителя используют перекис водорода [12], 0,2 М цитрат натрия [13], и др. пищевые соли и кислоты. Рабочие значения потенциала составляет 10-20 вольт, время синтеза - 30 минут, а электролиз проводят при температурах 60-90°C. Затем к дистиллированной воде добавляют низкомолекулярный или высокомолекулярный электролит и проводят процесс электролиза и восстановления серебро ион в серебро наночастиц. Указанное техническое решение как наиболее близкий аналог может быть принято в качестве прототипа.

Задачей, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, является более простой и

5

устройстве электролизёра, для профилактических целей в медицине и ветеринарии.

В данном изобретении для получения серебряной воды электрохимическим методом применяются электроды из чистого серебра с чистотой не менее 99,99% (по ГОСТ 6836-80). Данная установка осуществляет переход металла в раствор в виде, как ионов, так и в виде наночастиц серебра в зависимости от состава исходного раствора (дистиллированная вода или электролит). Параметры данной установки для получения серебряной воды следующие: плотность тока регулируется в пределах от 10 мА до 300 мА, напряжение на электродах — от 20 до 45 В (регулируется), расход проточной воды 1л/мин, периодическая смена полярности электродов через каждые 10 сек.

Дополнительные технические решения к электрохимическому синтезу наночастиц серебра заключается в том, что анод и катод в данном устройстве установлены из серебряных пластин размерами 300мм x 18 мм x 2,5 мм, вертикально друг против друга, расстояние между серебряными электродами составляет 10-20 мм.

Новизна данного способа демонстрируется в изменении полярности постоянного тока между электродами каждые 30–300 с и интенсивное проточное перемешивание с помощью насоса во время процесса электролиза для предотвращения образования осадка на катоде. Полученные растворы наночастиц серебра, таким образом, стабильный в течении долгого времени при температуре окружающей среды.

Электролиз ведут в условиях циклического изменения полярности напряжения каждые 10 секунд в зависимости от электропроводности (сопротивление) раствора, что не даёт возможность образования осадка на катоде. Кроме того, для ускорения процесса электролиза используется биополимерные полиэлектролиты (пектин, алгинат, белки и др. ионные биополимеры), которые служат как стабилизаторы наночастиц серебра.

На Фиг 1 приведена общая схема установки для получения серебряной воды. Прибор серебрения воды устроен таким образом: ДД- датчик входного давления воды, который регулирует скорость подачи воды из резервуара нагнетательным насосом. При отсутствии необходимого давления воды ЭВК-электромагнитный водяной клапан, блокирует прохождение воды и отключает питание на ячейку ЭВ. БПР- Блок питания регулируемый (ток 10-300мА, напряжение 10-45В), отвечает за управление током и напряжением на блоке АВ. РВ- Реле времени (отвечает за смену полярности на активаторе. мА-Миллиамперметр (постоянного тока) изображает установленный ток на АВ. АВ- Активатор воды (содержит серебряные электроды чистота не менее 99,99%), отвечает за процесс перевода металлического серебра в ионную форму. Процесс ведут в закрытом от света и герметичном корпусе для исключения влияния дневного света на

1129

эффективный способ получения, как ионного раствора, так и наночастиц серебра на одном

6

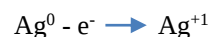
характеристики раствора ионного серебра и снижения поглощения углекислого газа.

Кроме того для ускорения процесса электролиза ведут в пределах температуры электролита 50-90°C и электропроводность 50.0-150.0 мкСм/см.

Сущность изобретения демонстрируется следующим образом.

Дистиллированную воду, имеющую сопротивление 18 МОм (проводимостью не более 2.0 мкСм/см), наливают в резервуар 50-100 л добавляют раствор электролита до значения электропроводности равное 50.0-1500.0 мкСм/см и нагревают на водяной бане до температуры 50-90°C примерно 30 минут для удаления углекислого газа. При температуре воды выше 60°C в воде уменьшается содержание углекислого газа, повышается растворимость серебра, при этом верхняя граница нагрева воды не выше 90°C, во избежание разложения раствора ионного серебра.

В электрохимическую ячейку прибора подаётся раствор электролита, подготовленный, как описано выше и подключают в цепь постоянного тока. При использовании полиэлектролита, процесс электролиза ведут при нескольких повышенных температурах (60-80°C). В электрохимической ячейке между серебряными электродами возникает электрическая проводимость и образуется раствор, обогащённый ионами серебра в результате окисления анода.



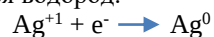
При этом одновременно на аноде выделяется кислород в результате электролиза воды и на поверхности катода осаждается оксидная плёнка из Ag_2O :



Концентрацию ионов серебра в растворе определяли методом высокоэффективного капиллярного электрофореза (ВЭКЭ, Agilent G1600AX, Германия). Калибровочная кривая, построенная из стандартной соли нитрата серебра приведена на Фиг. 2.

Количество образовавшихся наночастиц контролировали также и с помощью УФ-видимой спектроскопии. УФ-видимая спектроскопия - это эффективный и простой способ анализа всех наночастиц. Этим методом можно получить не только информацию о концентрации частиц, но и информацию о размере и распределении частиц по размерам [14].

Циклы ионизации при перемешивании повторяют несколько раз до достижения необходимой концентрации раствора ионного серебра более 50 мг/л (ppm). После достижения критической концентрации ионов серебра на катоде они восстанавливаются и образуют наночастицы серебра и выделяется водород.



Следовательно, во избежание пассивации катода полярность на электродах меняют периодически в интервале 10-50 сек. При этом оксид

серебра, который одновременно образуется на катоде, восстанавливается ионами водорода и

7

Полученный раствор наночастиц серебра стабилизируют добавлением стабилизатора биополимеров (ионные полисахариды или белки), разливают в флаконы из тёмного стекла с минимальной воздушной прослойкой под пробкой или применяют для приготовления композитов, спреев и других антибактериальных субстанций.

При использовании низкомолекулярного электролита одновременно и в качестве восстановителя органических кислот и их солей (лимонная, винная, аскорбиновая, уксусная и др. кислот) формирование наночастиц серебра будет меньше из-за образования соединений ионов Ag^{+1} с противоионами полиэлектролита в растворе.

Качества дистиллированной воды и добавленные электролиты гарантируют чистоту получаемого раствора наночастиц серебра, который применяется в качестве антимикробного препарата с широким спектром действия. Присутствие в дистиллированной воде нежелательных примесей, которые могут реагировать на электродах, либо оказывать раздражающее действие на раневую поверхность и ткани организма не должно быть.

Предлагаемая установка относится к устройствам получения, как ионных растворов, так и наночастиц серебра. Область применения ионных растворов и наночастиц серебра включает их использование в бытовых и медицинских целях, последнее объясняется их значительной антибактериальной, противогрибковой и противовирусной активностью. Раствор может найти применение в различных областях народного хозяйства (здравоохранении, ветеринарии, пищевой и фармацевтической промышленности, предприятиях коммунального хозяйства и др.), где используются дезинфицирующие средства, например в медицине для дезинфекции различных объектов, для обеззараживания воды в плавательных бассейнах, обеззараживания и консервации питьевой воды и пищевых продуктов.

Более того, предложенный способ получения наночастиц и растворов ионного серебра обеспечивает получение медицинских препаратов высокой чистоты и стабилизированного концентрации серебра (10-50 мг/л), что позволяет их применять внутривенно, внутримышечно, перорально и наружно для целей дезинфекции и т.д.

Получение наночастиц и ионного раствора серебра с помощью описанного устройства осуществляют следующими режимами и примерами:

В электрохимическую ячейку (ЭЯ, Фиг 1) подают раствор электролита (дистиллированная вода, содержащей восстановитель и стабилизатор ионов серебра с концентрацией, необходимой для восстановления и стабилизации наночастиц (таблица), зависящей от требуемой концентрации ионов серебра, который подают из ёмкости нагнетательным насосом (НН) с установленной скоростью. При необходимости для получения заданной концентрации ионов серебра устанавливают напряжение на электродах от 20 до 45

переходит в раствор в виде нано частиц.



8

1129

В, при этом плотность тока регулируется в пределах от 10 мА до 100 мА, расход воды 350.0 мл/мин, периодическая смена полярности электродов через каждые 10 сек.

Через каждый цикл работы установки контролируют основные параметры процесса (электропроводимость раствора, плотность тока, продолжительность цикла) и записывают спектр поглощения в области 400 - 420 нм для оценки качества полученного продукта (концентрация Ag^0 , его размеры частиц). О размерах наночастиц судили по спектрам оптического поглощения. Для данных спектров характерно появление полосы поглощения в диапазоне длин волн 400–420 нм, что отвечает формированию сферических наночастиц со средним диаметром 10–20 нм.

Пример 1. В электрохимическую ячейку (ЭЯ, Фиг 1) подают раствор электролита (лимонная кислота с концентрацией 0.01 (таблица 1)) из ёмкости нагнетательным насосом (НН) включают ЭЯ при периодической смене полярности электродов через каждые 10 секунд, в течение 30 мин до стабильного значения плотности тока на электродах. Напряжение на электродах при максимальном плотности тока 64.0 мА составил 31.0В. Процесс электролиза проводят при температуре 30°C, (где максимальное значение электропроводности, равнялось 629 $\mu\text{S}/\text{cm}$), (60-67мА). Оптическая плотность раствора при этом составил 0.01 единиц, что говорит о очень низком количестве продукта. Концентрация Ag^0 по КЭ составил 5.0 г/л. Оптическая плотность раствора при этом составил 0.01 единиц, что говорит о очень низком количестве продукта.

Пример 2.

Процесс электролиза проводили как в примере 1 в присутствии 1.0% раствора лимонной кислоты, в трёх циклах с установленной скоростью 350.0 мл/мин и напряжении на электродах при максимальной плотности тока 198.0-207.0 мА и изменялось в пределах 26.8-26.6В. Процесс электролиза проводили при температуре 30°C. Максимальное значение электропроводности, изменялось от 2010 $\mu\text{S}/\text{cm}$ до 1947 $\mu\text{S}/\text{cm}$ в первом и третьем цикле. Оптическая плотность полученного раствора при этом увеличился от 0.09 до 0.13 единиц, что говорит о небольшом выходе продукта. Концентрация Ag^0 по КЭ составил 15.0 г/л.

Пример 3.

Процесс электролиза проводили как в примере 1 в присутствии 0.1% раствором высокометаксиллированного (ВМ) яблочного пектина (пектин яблочный, содержание галактуроновой кислоты 88.5%, степень этерификация 61.0%, производства Dang shan Haisheng Pectin Co.,Ltd, Китай). Напряжение на электродах при максимальной плотности тока 14.0 мА составило 37.0В.. Процесс электролиза проводили при

температуре 30°C (где максимальное значение электропроводности, равнялось 101.7 $\mu\text{S}/\text{см}$), в 9
плотность раствора при этом составил 0.089 единиц, что говорит о небольшом выходе продукта в этих условиях. Концентрация Ag^0 по КЭ составил 14 г/л.

Пример 4.

Процесс электролиза проводили как в примере 2 в присутствии 0.1% 0.1% раствора лимонной кислоты и 0.1% раствора ВМ-пектина в трёх циклах. Напряжение на электродах при максимальной плотности тока составило 31-32.0В.. Процесс электролиза проводили при температуре 30°C (где

течение 30 мин. до стабильного значения плотности тока на электродах (13-16 мА). Оптическая плот- 10
максимальное значение электропроводности, колебалось в пределах 583-528 $\mu\text{S}/\text{см}$) в трёх циклах при установленной скорости 350.0 мл/мин и до стабильного значения плотности тока на электродах (64-58 мА). Оптическая плотность раствора при этом увеличился от 0.094 до 0.257 единиц, что говорит о достаточном количестве продукта. Концентрация Ag^0 по КЭ составил 80 г/л (таблица).

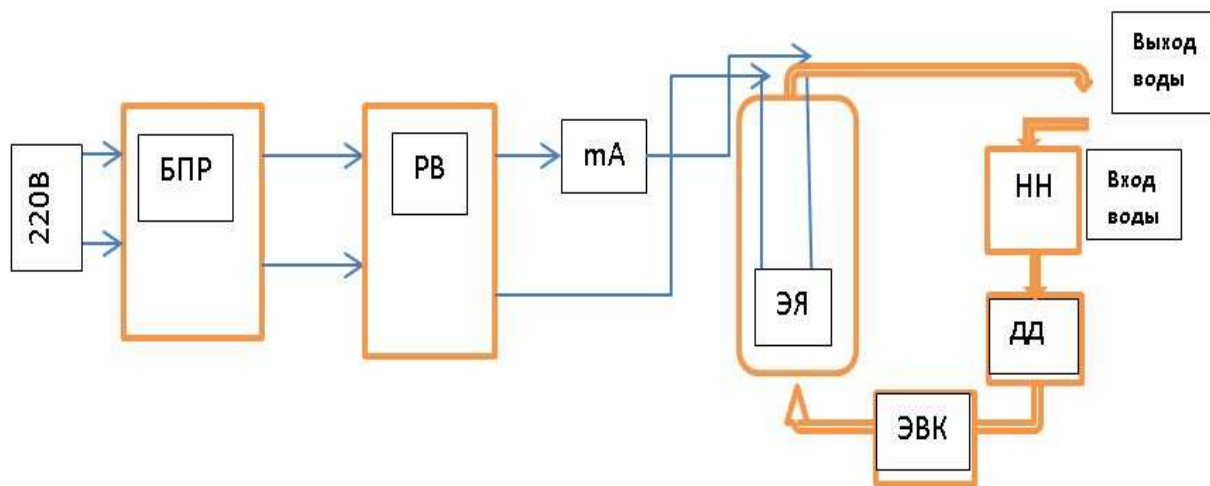
Формула изобретения

1. Способ получения наночастицы (ионы) серебра в водном растворе электролита, включающий электрохимический процесс получения наночастиц серебра в дистиллированной воде, **отличающийся тем, что**, в резервуар на 50-100 л подают раствор электролита до достижение значения электропроводности равное 50.0-1500.0 микСм/см и нагревают до температуры 50-90°C в течение 30 минут, затем проводят процесс электролиза при температуре 60-80°C в электрохимической ячейке.

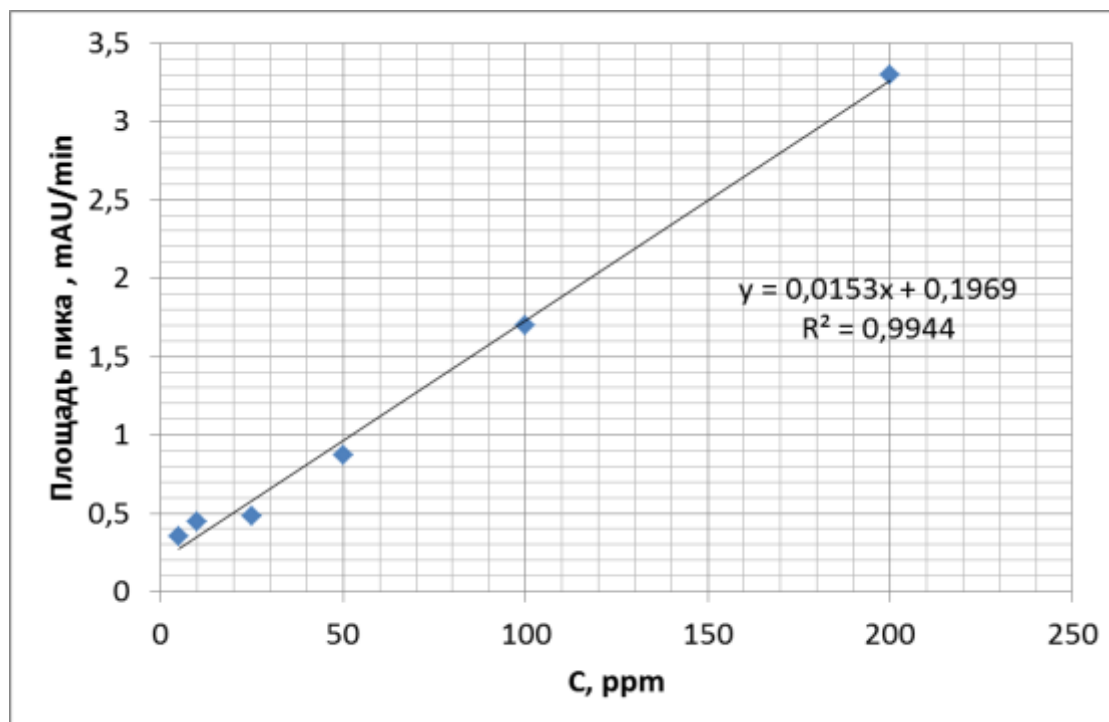
2. Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** в качестве электролита используют биополимеры, в том числе пектин, альгинат, белки и др. ионные биополимеры, которые служат как стабилизаторы наночастиц серебра.

3. Устройство для осуществления процесса электролиза, состоящее из электролитической ячейки с серебряными электродами, **отличающиеся тем, что** ячейка снабжена регулируемым блоком питания (ток 10-300mA, напряжение 10-45В) и реле смены полярности электродов с периодической сменой полярности через каждые 10 секунд.

4. Устройство по пункту 3, **отличающееся тем, что** анод и катод выполнены из серебряных пластин размерами 300мм x 18 мм x 2,5 мм, расположенным вертикально друг против друга, расстояние между которыми составляет 10-20 мм.



Фиг 1.



Фиг 2.

Таблица 1.

Результаты, полученные при испытании предложенного способа для получения наночастиц серебра.

№ примера	Состав электролита	W, %	J, mA	U, B	Электропроводность, $\mu\text{S/cm}$ при температуре						D, нм	C Ag ₀ , г/л
					20	30	40	50	60	70		
1	Лимонная кислота	0.10	64.00	31.00	614	629	609	557	525	501	0.04	5.00
2	Лимонная кислота	1.00	198.00	26.80		2010					0.09	15.00
2	Лимонная кислота	1.00	202.00	26.60		2030					0.12	18.00
2	Лимонная кислота	1.00	207.00	26.60		1947					0.13	22.00
3	Раствор Пектин	0.10	14.00	37.00	95.8	102	98.9	93.1	89.7	90.1	0.09	14.0
4	Раствор Пектин 1 цикл	0.10	66.00	31.00		583					0.094	16.0
4	Раствор Пектин 2 цикл	0.10	64.00	31.60		565					0.144	26.0
4	Раствор Пектин 3 цикл	0.10	58.00	32.00		528					0.257	80.1

Компьютерный набор: Ризоева С.Р.

Заказ
Национальный патентно-информационный центр РТ 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а

Тираж

Подписное