



(51) МПК
B22F 9/24 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C21B 15/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B22F 9/24 (2006.01); *B22F 2301/35* (2006.01); *B82Y 30/00* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016135365, 30.08.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 30.08.2016

Дата регистрации:
 24.01.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.08.2016

(45) Опубликовано: 24.01.2018 Бюл. № 3

Адрес для переписки:
 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.
 38, КНЦ СО РАН, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Столяр Сергей Викторович (RU),
 Ладыгина Валентина Петровна (RU),
 Баюков Олег Артемьевич (RU),
 Ярославцев Роман Николаевич (RU),
 Исхаков Рауф Садыкович (RU),
 Добрецов Константин Григорьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 научное учреждение "Федеральный
 исследовательский центр "Красноярский
 научный центр Сибирского отделения
 Российской академии наук" (RU),
 Федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Сибирский федеральный
 университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: UA 105662 C2, 10.06.2014. RU
 2457074 C1, 27.07.2012. RU 2523643 C2,
 20.07.2014. RU 2410204 C1, 27.01.2011.

(54) Способ приготовления металлических наночастиц железа

(57) Реферат:

Изобретение относится к приготовлению металлических наночастиц железа из водного золя на основе наночастиц ферригидрита и может быть использовано в медицине. Водный золь на основе наночастиц ферригидрита, полученных в результате культивирования бактерий *Klebsiella oxytosa*, выделенных из сапропеля озера Боровое Красноярского края, обрабатывают в режиме кавитации в течение 4-24 мин на аппарате серии

"Волна" УЗТА-0,4/22-ОМ с интенсивностью ультразвукового воздействия >10 Вт/см² и частотой 22 кГц. Обеспечивают восстановление металла в виде осадка из металлических наночастиц железа, который затем сепарируют и высушивают. Полученные ферромагнитные наночастицы железа имеют объемцентрированную кубическую упаковку. 2 ил., 1 табл.

RU 2 642 220 C1

RU 2 642 220 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B22F 9/24 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C21B 15/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B22F 9/24 (2006.01); *B22F 2301/35* (2006.01); *B82Y 30/00* (2006.01)(21)(22) Application: **2016135365, 30.08.2016**(24) Effective date for property rights:
30.08.2016Registration date:
24.01.2018

Priority:

(22) Date of filing: **30.08.2016**(45) Date of publication: **24.01.2018** Bull. № 3

Mail address:

**660036, g. Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50, str.
38, KNTS SO RAN, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Stolyar Sergej Viktorovich (RU),
Ladygina Valentina Petrovna (RU),
Bayukov Oleg Artemevich (RU),
Yaroslavtsev Roman Nikolaevich (RU),
Iskhakov Rauf Sadykovich (RU),
Dobretsov Konstantin Grigorevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
nauchnoe uchrezhdenie "Federalnyj
issledovatel'skij tsentr "Krasnoyarskij nauchnyj
tsentr Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii
nauk" (RU),
Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sibirskij federalnyj universitet"
(RU)**(54) **METHOD FOR PREPARING METAL IRON NANOPARTICLES**

(57) Abstract:

FIELD: nanotechnology.

SUBSTANCE: invention relates to the preparing of metal iron nanoparticles from aqueous sol based on ferrihydrite nanoparticles and can be used in medicine. Aqueous sol based on ferrihydrite nanoparticles obtained as a result of cultivation of *Klebsiella oxytoca* bacteria isolated from the sapropel of Lake Borovoe of the Krasnoyarsk Territory is treated in cavitation mode

for 4-24 min on an apparatus of the Volna series UZTA-0.4/22-OM with ultrasonic treatment intensity >10 W/cm² and a frequency of 22 kHz. The metal is reduced as a precipitate of metal nanoparticles of iron, which are then separated and dried.

EFFECT: ferromagnetic iron nanoparticles have a volume-centred cubic package.

2 dwg, 1 tbl

Изобретение относится к способам получения магнитных наночастиц железа и может быть использовано в разработке новых биомедицинских технологий.

Известны различные способы получения наночастиц металлов путем восстановления из солей в растворах водородом или боргидридами металлов.

5 Известен способ получения наночастиц металлов (Fe, Co, Ni и др.) [п.РФ №2486130, МПК В82В 3/00, опубл. 27.06.2013], включающий восстановление их из органической соли металла, имеющей формулу $M(OOC-R)_n$, или $M(SOC-R)_n$, где R обозначает алкил, арил, $C_{17}H_{33}$ -, изоалкил, трет-алкил, алкиларил, диэтиламино-, возможно включающий
10 гидроксильную или аминогруппу, $n=1-3$, M - металл в условиях термического воздействия при температурах (200-300°C) в среде углеводородного сырья, в качестве которого выступают тяжелые нефти, вакуумные газойли, прямогонные мазуты, гудроны, полугудроны, крекинг-остатки, нефтяные шламы индивидуально или в смеси, а также их смеси с горючими ископаемыми.

15 Недостатком данного способа является использование горючего углеводородного сырья.

Известен способ получения дисперсии наноразмерных порошков металлов [п. РФ №2410204, МПК В22F 9/24, опубл. 27.01.2011], включающий проведение окислительно-восстановительной реакции формиата соответствующего металла в среде углеводородов с добавлением серосодержащих поверхностно-активных веществ (ПАВ) под действием
20 энергии ультразвуковых колебаний. Данным способом получают устойчивые дисперсии наночастиц золота, платины, кадмия, железа, кобальта, а также серебра в различных углеводородах.

Недостатком способа является ограниченность способа, который применим только для соединения металлов в виде формиата.

25 Известны способы восстановления серебра из аммиачного раствора оксида серебра [п. РФ №2448810, МПК В22F 9/24, опубл. 05.04.2011] (аммиачный раствор оксида серебра получают в результате предварительного смешения 4%-ного раствора нитрата серебра в этиловом спирте с 1%-ным раствором гидроксида натрия в этиловом спирте с получением осадка оксида серебра, через который далее пропускают газообразный
30 аммиак до полного растворения осадка) в этиловом спирте под воздействием акустической кавитации в течение 5-15 мин в присутствии этиленгликоля, диэтиленгликоля или глицерина, взятых в качестве органического растворителя. Недостатком способа является его многостадийность и отсутствие магнитных свойств у получаемых частиц.

35 Известен способ получения водного золя магнитных порошков на основе железа [«Способ получения устойчивого водного золя на основе магнитных наночастиц ферригидрита РФ, п. №2457074, С1 В22F 9/24, 27.07.2012], включающий получение устойчивого золя наночастиц ферригидрита, полученных в результате культивирования
40 бактерий *Klebsiella oxytoca*, выделенных из сапропеля озера Боровое Красноярского края. В результате высушивания золь получается магнитный порошок.

Недостаток способа заключается в низких значениях намагниченности насыщения наночастиц ферригидрита (~ 30 Гс), что ограничивает области их применения. Для сравнения намагниченность насыщения ферромагнитного Fe с объемноцентрированной
45 кубической упаковкой (ОЦК) составляет 1700 Гс.

Наиболее близким аналогом по назначению является способ получения магнитного нанопорошка на основе железа, раскрытый в [UA 105662 C2, В22F 9/22, 10.06.2014 г.]. В данном изобретении разработан способ получения ферромагнитного порошка Fe_3O_4

- магнетита в результате разложения оксалата железа в углеводородной среде (парафин, стеарин), при температуре 450-470°C в течение 2-2,5 часов с последующей деагломерацией порошка в среде органического растворителя (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры) с помощью ультразвука.

5 Недостаток данного способа заключается в его многоэтапности. На первом этапе осуществляют приготовление сухого порошка оксалата железа. На втором этапе используется печь с высокими температурами 450-470°C, в которой в результате разложения углеводов в течение 2-2,5 часов формируются железосодержащие порошки. На третьем этапе в результате ультразвуковой обработки происходит
10 деагломерация порошка Fe_3O_4 - магнетита. Намагниченность насыщения Fe_3O_4 - магнетита составляет 430 Гс, что более чем в 3 раза ниже намагниченности ОЦК - Fe.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является разработка способа приготовления ферромагнитных наночастиц ОЦК - Fe из золь наночастиц ферригидрита с органической составляющей после ультразвуковой обработки в режиме кавитации.

15 Технический результат достигается тем, что в способе получения металлических наночастиц железа с объемоцентрированной кубической упаковкой из водного золя на основе наночастиц ферригидрита, полученных в результате культивирования бактерий *Klebsiella oxytoca*, выделенных из сапропеля озера Боровое Красноярского края, новым является то, что указанный золь обрабатывают в режиме кавитации в
20 течение 4-24 минут на аппарате серии "Волна" УЗТА-0,4/22-ОМ с интенсивностью ультразвукового воздействия $>10 \text{ Вт/см}^2$ и частотой 22 кГц, с обеспечением восстановления металла в виде осадка из металлических наночастиц, который затем сепарируют и высушивают.

25 Таким образом, заявляемый способ получения металлических наночастиц железа с объемоцентрированной кубической упаковкой отличается от прототипа тем, что указанный золь обрабатывают в режиме кавитации в течение 4-24 минут на аппарате серии "Волна" УЗТА-0,4/22-ОМ с интенсивностью ультразвукового воздействия >10
30 Вт/см^2 и частотой 22 кГц, с обеспечением восстановления металла в виде осадка из металлических наночастиц, который затем сепарируют и высушивают.

Признаки, отличающие заявляемое техническое решение от прототипа, не выявлены в других технических решениях при изучении данных и смежных областей техники и, следовательно, обеспечивают заявляемому решению соответствие критерию «изобретательский уровень».

35 Сущность изобретения поясняется чертежами. На фиг. 1 представлен ИК-спектр биогенных наночастиц ферригидрита. На фиг. 2 представлены мессбауэровские спектры ферригидрита химического - а) и биогенного - б) происхождения; исходные наночастицы - 1, после ультразвуковой обработки в воде - 2 и после ультразвуковой обработке в растворе альбумина - 3.

40 Оболочка наночастиц ферригидрита биогенного происхождения

Устойчивость полученного золя (отсутствие конгломерации) наночастиц ферригидрита, описанного в патенте [РФ, п. №2457074, опубл. 27.07.2012], обеспечивалась естественной органической оболочкой наночастиц. Функциональные группы органических молекул обладают характеристическими колебаниями, которым
45 соответствуют полосы поглощения в определенных областях ИК-спектров, поэтому такие функциональные группы могут быть идентифицированы на основании их полос поглощения. ИК-спектры, представленные на фиг. 1, для образцов биогенного ферригидрита были получены на вакуумном Фурье-спектрометре Bruker-Vertex 80V на

прессованных таблетках с бромидом калия диаметром 13 мм и толщиной -0.55 мм. Частицы ферригидрита тщательно растерли в порошок и смешивались с KBr, также тщательно перетертым в пропорциях 1:100, соответственно. Смесь прессовалась под вакуумом гидравлическим прессом при давлении от 10 и до 104 Н/см². ИК-Фурье [L. Anghel, M. Balasoiu, L.A. Ishchenko, S.V Stolyar, T.S. Kurkin, A.V Rogachev, A.I. Kuklin, Y.S. Kovalev, Y.L. Raikher, R.S. Iskhakov, G. Duca, J. Phys. Conf. Ser. 351 (2012) 012005] спектры, показали пик 3255.0-3216.2 см⁻¹, характерный для ОН валентных колебаний (фиг. 1). Пик при 2929.5-2926.8 см⁻¹ соответствует СН колебаниям С; 1406,2 см⁻¹ указывает на наличие ОСН, СОН и ССН групп. Эти пики четко указывают на наличие глюкозы [Ibrahim M, Alaam M, El-Haes H, et. al. 2006 Eel. Quim. Sao Paulo 31(3) 14-21]. Кроме того, полоса 1311,1 см⁻¹ указывает на СО связь полисахарида. Данные результаты указывают на то, что наночастицы биогенного ферригидрита встроены в железосвязывающие экзополисахариды. Кроме того, полосы 636,3 см⁻¹ и 1546,6 см⁻¹ подтвердили наличие амина I и II белков.

Получение наночастиц ферригидрита химическим способом.

Поскольку биогенные наночастицы ферригидрита характеризуются наличием органической оболочки, нами были изготовлены наночастицы ферригидрита таких же размеров, что и биогенные наночастицы (~ 3 нм), но в результате химического осаждения. [F.M. Michel, L. Ehm, S.M. Antao, P.L. Lee, P.J. Chupas, G. Liu, D.R. Strongin, M.A.A. Schoonen, B.L. Phillips, J.V. Parise, Science (80-.). 316 (2007) 1726]. Был использован хлорид железа (III). При доведении рН до нейтрального значения раствором щелочи выпадал осадок, собираемый на фильтре. Полученный осадок промывался и высушивался при комнатной температуре. После высушивания образующиеся порошки исследовались методом мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские измерения проведены с источником Co⁵⁷(Cr), имеющим ширину линии на полувысоте 0.24 мм/с на поглотителе из порошка нитропруссид натрия. Толщина исследуемых образцов составляла 5-10 мг/см² по естественному содержанию железа, при которой интенсивности линий спектра линейно связаны с содержанием железа в фазе. Расшифровку спектров проводили в два этапа. На первом этапе определяли распределение вероятности квадрупольных расщеплений P(QS) в экспериментальных спектрах. По положению максимумов и особенностей на зависимостях P(QS) определяли число и ориентировочные величины параметров сверхтонкой структуры неэквивалентных позиций ионов железа. Эту информацию использовали на втором этапе расшифровки спектра при построении модельного спектра и подгонки его к экспериментальному спектру при варьировании всего набора параметров сверхтонкой структуры. На фиг. 2 кривые 1(a), 1(b) приведены спектры мессбауэровской спектроскопии наночастиц ферригидрита, полученных химическим способом, и в результате культивирования микроорганизмов, соответственно. В таблице 1 представлены результаты расшифровки полученных мессбауэровских спектров.

Результаты ультразвуковой обработки в режиме кавитации золя биогенных наночастиц ферригидрита и золя наночастиц ферригидрита, полученных химическим способом.

Золи биогенных наночастиц ферригидрита и наночастиц ферригидрита, полученных химическим способом, были подвергнуты ультразвуковой обработке в режиме кавитации на аппарате серии "Волна" УЗТА-0,4/22-ОМ ООО «Центр ультразвуковых технологий», г. Бийск. Интенсивность ультразвукового воздействия >10 Вт/см², частота 22 кГц. Время

обработки составляло 4-24 минут.

На фиг. 2 приведены спектры Мессбауэра, полученные при комнатной температуре, наночастиц биогенного ферригидрита (кривая 2(b)) и наночастиц ферригидрита, полученных химическим способом (кривая 2(a)) после ультразвуковой обработки в режиме кавитации. Кривая 2(b) характеризуется секстетом. В таблице 1 представлены результаты расшифровки спектров. Результаты расшифровки свидетельствуют о наличии металлических наночастиц ОЦК-Fe (α -Fe) в осадках биогенных наночастиц после кавитационной обработки.

Спектры Мессбауэра наночастиц ферригидрита, полученных химическим осаждением, подвергнутых ультразвуковой обработке в режиме кавитации остались неизменными (см. кривые 2(a) и 2(b) на фиг. 2). Таким образом, наличие ОЦК фазы Fe после кавитационной обработки наночастиц ферригидрита определяется наличием органической составляющей. Для проверки данного утверждения нами был выполнен следующий эксперимент. Химические наночастицы ферригидрита и биогенные наночастицы ферригидрита были обработаны ультразвуком в режиме кавитации в растворе бычьего сывороточного белка альбумина (BSA - коммерческий продукт). На фиг. 2 приведены спектры Мессбауэра наночастиц ферригидрита, полученных химическим способом, после ультразвуковой обработки в растворе альбумина (кривая 3(a)) и биогенных наночастиц ферригидрита, (кривая 3(b)). Кривые 3(a) и 3(b) характеризуется секстетом. В таблице 1 представлены результаты расшифровки спектров. Результаты расшифровки свидетельствуют о наличии металлических наночастиц ОЦК-Fe в осадках как химически полученных наночастиц, так и в биогенных наночастицах после кавитационной обработки в растворе альбумина.

Таблица 1. Мессбауэровские параметры ферригидритов. IS - изомерный химический сдвиг относительно ОЦК-Fe, QS - квадрупольное расщепление, W - ширина линии поглощения, H - сверхтонкое поле на ядре железа, A - доленая заселенность позиции.

30

35

40

45

		IS, мм/с ±0.005	H, кЭ ±3	QS, мм/с ±0.02	W, мм/с ±0.02	A ±0.03	Позиция
Исходные наночастицы	Хим	0.351		0.51	0.35	0.53	Fe1
		0.355		0.86	0.31	0.37	Fe2
		0.359		1.21	0.26	0.10	Fe3
	Био	0.349		0.49	0.34	0.43	Fe1
		0.349		0.77	0.32	0.36	Fe2
		0.343		1.10	0.37	0.21	Fe3
Ультразвуковая обработка в воде	Хим	0.349		0.49	0.33	0.42	Fe1
		0.352		0.79	0.30	0.38	Fe2
		0.355		1.16	0.33	0.20	Fe3
	Био	0.024	318	0	0.32	0.18	ОЦК-Fe
		0.349		0.51	0.35	0.37	Fe1
		0.352		0.80	0.36	0.39	Fe2
		0.348		1.17	0.22	0.06	Fe3
Ультразвуковая обработка в альбумине	Хим	0.006	332	0	0.25	0.19	ОЦК-Fe
		0.350		0.53	0.35	0.35	Fe1
		0.351		0.84	0.36	0.37	Fe2
		0.357		1.22	0.30	0.10	Fe3
	Био	0.019	318	0	0.28	0.32	ОЦК-Fe
		0.350		0.52	0.34	0.32	Fe1
		0.348		0.84	0.38	0.35	Fe2
		0.306		1.26	0.12	0.01	Fe3

Итак, мессбауэровские спектры 2а, 3а, 3б характеризуются секстетом с параметрами ОЦК-Fe и парамагнитным дублетом суперпарамагнитных наночастиц ферригидрита.

В парамагнитной составляющей спектров 2б, 3а, 3б, а также в спектрах 1а, 1б, 2а

регистрируются три основные неэквивалентные позиции ионов Fe^{3+} , имеющих октаэдрическую координацию. Эти позиции можно разделить на две группы: позиции Fe1 и Fe2 с относительно малой степенью искажения локальной симметрии, $QS(Fe1) \sim 0.4-0.5$ мм/с и $QS(Fe2) \sim 0.7-0.8$ мм/с, и позиции Fe3 с большой степенью искажения, QS

(Fe3) $\sim 1 - 1.5$. Кристаллическая структура ферригидрита обсуждалась в работе [S.V. Stolyar, O.A. Bayukov, Y.L. Gurevich, R.S. Ishkakov, V.P. Ladygina, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 71 (2007) 1286]. Регистрируемые при комнатной температуре мессбауэровские секстеты с параметрами ОЦК-Fe указывают на то, что размер образующихся ферромагнитных частиц превышает 100 Å [A.P. Amulyavichus, I P. Suzdalev, JETP 37 (1973) 859].

При акустической кавитации происходит образование, пульсация и схлопывание образующихся газовых пузырьков в обрабатываемой ультразвуком жидкости. Схлопывание газовых пузырьков сопровождается концентрированным выделением

энергии, что приводит к целому ряду процессов: эмиссии света, эрозии поверхности, диспергированию твердых тел и т.д. [Маргулис М.А. Основы звукохимии. М.: Высшая школа, 1984]. Реализующиеся высокие значения локальной температуры и давления, в сочетании с чрезвычайно быстрым охлаждением обеспечивают уникальные возможности для протекания химических реакций. В поле ультразвуковых волн происходит расщепление молекулы воды на свободные радикалы. В результате последующих реакций образуется молекулярный водород (H_2), перекись водорода (H_2O_2), свободные радикалы H , OH , OH_2 , O_2H , сольватированные электроны. Радикалы OH_2 , O_2H , перекись водорода являются окислителями. Атомарный водород, сольватированный электрон - восстановителями. С помощью ультразвукового воздействия ранее были получены наноструктурные металлы, сплавы, карбиды и сульфиды, устойчивые коллоиды, биоматериалы [S.J. Doktycz, K.S. Suslick, Science 247 (1990) 1067].

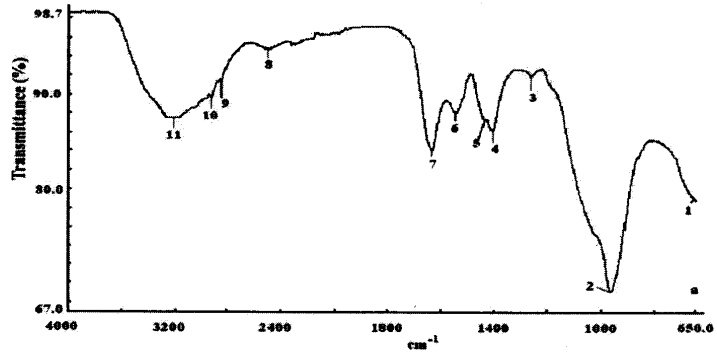
Во всех выполненных нами экспериментах, при которых регистрировалось восстановление металла, в суспензиях присутствовала органическая составляющая.

Преимущества способа заключаются в демонстрации процесса восстановления окисленных форм железа до металлического состояния в результате кавитационной обработки.

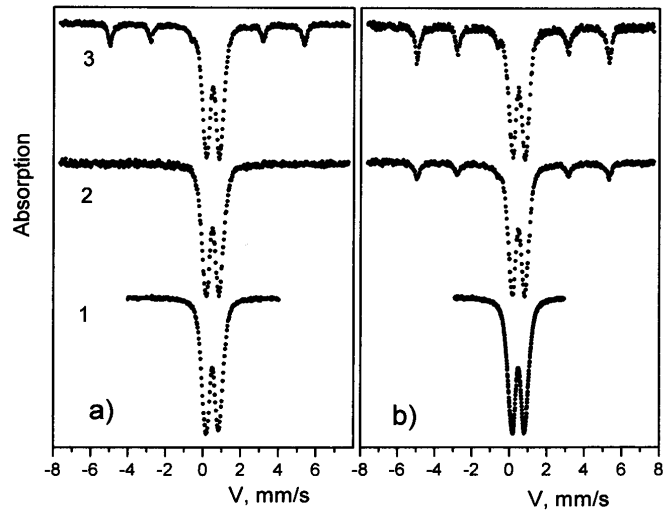
(57) Формула изобретения

Способ приготовления металлических наночастиц железа с объемноцентрированной кубической упаковкой из водного золя на основе наночастиц ферригидрита, полученных в результате культивирования бактерий *Klebsiella oxytoca*, выделенных из сапропеля озера Боровое Красноярского края, характеризующийся тем, что указанный золь обрабатывают в режиме кавитации в течение 4-24 мин на аппарате серии "Волна" УЗТА-0,4/22-ОМ с интенсивностью ультразвукового воздействия >10 Вт/см² и частотой 22 кГц, обеспечивают восстановление металла в виде осадка из металлических наночастиц железа, который затем сепарируют и высушивают.

Способ приготовления металлических наночастиц железа



Фиг.1



Фиг.2