



(19) KG (11) 424 (13) C2 (46) 30.06.2025

(51) B01J 13/00 (2025.01)

B82B 3/00 (2025.01)

A61P 17/02 (2025.01)

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ И ИННОВАЦИЙ
ПРИ КАБИНЕТЕ МИНИСТРОВ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики

(21) 20240014.1

(22) 18.04.2024

(46) 30.06.2025. Бюл. № 6

(71) (73) Абдуллаева Жыпаргуль Душабаевна (KG)

(72) Абдуллаева Жыпаргуль Душабаевна (KG)
Бепиев Эрнис Абдимиталипович (KG)
Урмонов Дадаон Голибжон огли (UZ),
Табалдыев Алымбек Табалдыевич (KG)
Топчубаева Бурулсун Таировна (KG)

(56) CN 102502779A, 2012.06.20

(54) Способ синтеза наночастиц оксида цинка и смеси наночастиц оксида цинка и серебра

(57) Изобретение относится к области нанотехнологий, а именно к способам получения наноразмерных материалов, которые могут служить для обработки ран, язв, ожогов, шрамов и подобных заболеваний, антибактериальными средствами обладающие бактерицидными, ранозаживляющими и дезинфицирующими свойствами в лечении воспалительных и гнойных ран, и может быть использовано в химической, фармацевтической, стоматологической и текстильной промышленностях.

Задача изобретения заключается в разработке способа получения оксидных и металлических наночастиц путем взаимодействия насыщенных растворов солей и гидроксидов металлов, что позволяет получить наночастицы с большей дисперсностью и меньшим раз-

мером, а также сэкономить время, энергию, температуру и затраты на оборудование.

Поставленная задача решается получением наночастиц оксида цинка и смеси наночастиц оксида цинка и серебра при взаимодействии насыщенных растворов солей и гидроксидов металлов в объемных соотношениях 1:1, в мерном цилиндре объемом 100 мл, помещенном в водяную баню при 80 °C на 1,5 часа.

Преимуществами предлагаемого изобретения являются:

- возможность синтеза наночастиц оксида цинка и смеси наночастиц оксида цинка и серебра с средним размером от 16 до 25 нанометров;

- при воздействии наночастиц оксида цинка и смеси наночастиц оксида цинка и серебра с кожей и слизистой оболочкой раздражающее действие не было обнаружено;

- получение чистых наночастиц оксида и смеси наночастиц оксида цинка и серебра без примесей;

- исключение затрат на электрическую энергию, время, высокую температуру и дорогостоящее оборудование;

- несложное отделение синтезированных наночастиц от жидкой фазы;

- получение наночастиц оксида цинка и смеси наночастиц оксида цинка и серебра без выделения токсичных и вредных веществ.

1 н. п. ф., 2 пр., 6 фиг.

(19) KG (11) 424 (13) C2 (46) 30.06.2025

Изобретение относится к области нанотехнологий, а именно к способам получения наноразмерных материалов, которые могут служить для обработки ран, язв, ожогов, шрамов и подобных заболеваний, антибактериальными средствами обладающие бактерицидными, ранозаживляющими и дезинфицирующими свойствами в лечении воспалительных и гнойных ран, и может быть использовано в химической, фармацевтической, стоматологической и текстильной промышленностях.

Известен способ получения композитных наночастиц на основе оксида цинка и серебра в присутствии заранее сформированных наночастиц оксида цинка в среде азотсодержащего соединения, выполняющего одновременно роль восстановителя и реакционной среды, из прекурсора, представляющего собой комплекс нитрата серебра с азотсодержащим соединением, выбранным из ряда триэтиламин, трибутиламин, триоктиламин,monoэтаноламин, диэтаноламин, в присутствии карбоновой кислоты, выбранной из ряда кислот миристиновой, стеариновой, пальмитиновой, олеиновой, в температурном диапазоне 80-110 °C в течение 1 часа и массовом соотношении оксид цинка / серебро в конечном продукте от 90/10 до 10/90 (патент RU 2451578 C1, дата публикации 27.05.2012).

К недостаткам данного способа относятся сложность и длительность проведения синтеза, а также использование токсичных органических растворителей.

Известен способ получения наноразмерного оксида цинка, включающий электрохимическое окисление цинковых электродов в электролизере в растворе электролита, под воздействием асимметричного переменного импульсного тока при средней величине плотности тока $1,2\div2,4 \text{ A/cm}^2$ с использованием электролитов хлорида натрия, хлорида калия или сульфата натрия при температуре синтеза $55\div60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ последующим фильтрованием, промывкой дистиллированной водой и сушкой при температуре 80 °C до постоянной массы конечного продукта (патент RU 2696460 C1, дата публикации 01.08.2019).

Недостатком данного способа является необходимость в применении электролиза, сложность, длительность и многостадийность процесса.

Известен способ быстрого приготовления нанокомпозитных материалов оксида цинка / серебра при комнатной температуре смешиванием наночастиц цинка с дисперсионной жидкостью в режиме встряхивания, помещение конической колбы в ультразвуковой аппарат для обработки на срок от 6 до 10 часов, центрифугирование, многократное промывание осадка, добавление этилового спирта и циклогексана в бутыль с реагентом для диспергирования осадка в режиме встряхивания (патент CN 103341634 B, дата публикации 2015.04.08).

Недостатком данного изобретения является многостадийность, сложность процесса, применение ультразвуковой обработки и органических растворителей.

Существует способ получения ранозаживляющей композиции на основе коллоидного оксида цинка, модифицированного коллоидным серебром осуществленный в процессе гомогенизации, где проводят дополнительную обработку реакционной смеси воздействием ультразвукового излучения со следующими значениями параметров: частота озвучивания рабочего раствора 20-30 кГц, частота модуляции ультразвукового излучения 5-50 Гц, время озвучивания рабочего раствора 5-30 мин., относительная мощность УЗИ 50-75 Вт/л (патент RU 2697834 C1, дата публикации 2019.08.21).

Недостатком такого способа является необходимость в дополнительной обработке реакционной смеси с использованием воздействия ультразвукового излучения.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому способу является метод быстрого приготовления нанокомпозитного порошка оксида цинка с серебром где смешанную суспензию помещают в предварительно нагретую муфельную печь и обжигают при температуре от 600 до 900 °C в течение 30 секунд до 2 минут, чтобы получить нанокомпозитный порошок оксида цинка с содержанием серебра (патент CN 102502779 A, дата публикации 2012.06.20).

Недостатком данного способа является применение высокой температуры и необходимость в добавлении мочевины, измельчение и перемешивание смеси.

Задача изобретения заключается в разработке способа получения оксидных и металлических наночастиц путем взаимодействия насыщенных растворов солей и гидроксидов металлов, что позволяет получить наночастицы с большей дисперсностью и меньшим размером, а также сэкономить время, энергию, температуру и затраты на оборудование.

Поставленная задача решается получением наночастиц оксида цинка и смеси наночастиц оксида цинка и серебра при взаимодействии насыщенных растворов солей и гидроксидов металлов в объемных соотношениях 1:1, в мерном цилиндре объемом 100 мл, помещенном в водяную баню при 80 °C на 1,5 часа.

Наночастицы оксида цинка и серебра находят широкое применение для разработки различных антибактерицидных биоматериалов, наномодифицированных наночастицами волокнистых материалов с целью придания им, в частности, бактерицидных свойств.

Текстильные материалы, изготовленные из волокнистых материалов, модифицированных растворами нанодисперсного оксида цинка и серебра, полученных предложенным способом, могут найти применение в качестве ранозаживляющих медицинских повязок, наномодифицированных наночастицами, которые могут более эффективно регенерировать поврежденные слои кожного эпителия.

Способ включает приготовление растворов: 1) раствора цитрата цинка объемом 500 мл с концентрацией 4,2 ммоль и гидроксида кальция объемом 500 мл с концентрацией 4,6 ммоль; 2) раствора нитрата серебра объемом 500 мл с концентрацией 5,6 ммоль и раствора цитрата цинка объемом 500 мл с концентрацией 4,2 ммоль.

Для приготовления раствора цитрата цинка ($Mr = 574,4$ г/моль) концентрацией 4,2 ммоль, к 1,206 г $C_{12}H_{10}O_{14}Zn_3$ добавляли 500 мл дистиллированной воды.

Для приготовления раствора гидроксида кальция ($Mr = 74,093$ г/моль) концентрацией 4,6 ммоль, к 0,17 г $Ca(OH)_2$ добавляли 500 мл дистиллированной воды.

Для приготовления раствора нитрата серебра ($Mr = 169,87$ г/моль) концентрацией 5,6 ммоль, к 0,475 г $AgNO_3$ (х.ч.) добавляли 500 мл дистиллированной воды.

Ниже приведены примеры получения наночастиц предложенным способом:

Пример 1.

Наночастицы оксида цинка получают взаимодействием растворов гидроксида кальция объемом 50 мл, концентрацией 4,6 ммоль и цитрата цинка объемом 50 мл, концентрацией 4,2 ммоль в мерном цилиндре объемом 100 мл, затем мерный цилиндр помещают в водяную баню при температуре 80 °C на 1,5 часа, вынимают мерный цилиндр из водяной бани и затем седimentируют наночастицы оксида цинка на дне мерного цилиндра на трое суток, отделяют синтезированные наночастицы оксида цинка от жидкой фазы переливанием жидкости, помещают наночастицы оксида цинка в керамическую чашку и высушивают в печи при температуре 70 °C на 1 час до полного испарения излишней жидкости (фиг. 1).

Пример 2.

Смесь наночастиц оксида цинка и серебра получают взаимодействием растворов нитрата серебра объемом 50 мл, концентрацией 5,6 ммоль и цитрата цинка объемом 50 мл, концентрацией 4,2 ммоль в мерном цилиндре объемом 100 мл, затем мерный цилиндр помещают в водяную баню при температуре 80 °C на 1,5 часа, вынимают мерный цилиндр из водяной бани и затем седimentируют смесь наночастиц оксида цинка и серебра на дне мерного цилиндра на трое суток, отделяют синтезированную смесь наночастиц оксида цинка и серебра от жидкой фазы переливанием жидкости, помещают смесь наночастиц оксида цинка и серебра в керамическую чашку и высушивают в печи при температуре 70 °C на 1 час до полного испарения излишней жидкости (фиг. 2).

В первом и втором примерах взаимодействуют растворами гидроксида кальция объемом 50 мл, концентрацией 4,6 ммоль на раствор цитрата цинка объемом 50 мл, концентрацией 4,2 ммоль; а также раствором нитрата серебра объемом 50 мл, концентрацией 5,6 ммоль на раствор цитрата цинка объемом 50 мл, концентрацией 4,2 ммоль в мерном цилиндре объемом 100 мл помещенном в водяную баню при 80 °C на 1,5 часа. Вынимают мерные цилиндры из водяной бани и затем седimentируют наночастицы на дне мерных цилиндров на трое суток, отделяют

синтезированные наночастицы оксида цинка; и смесь наночастиц оксида цинка и серебра от жидкой фазы переливанием жидкостей, помещают наночастицы оксида цинка; и смесь наночастиц оксида цинка и серебра в керамические чашки и высушивают в печи при температуре 70 °С на 1 час до полного испарения излишней жидкости.

В первом примере седиментационный метод был модифицирован применением раствора гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ объёмом 50 мл, концентрацией 4,6 ммоль и раствора цитрата цинка $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Zn}_3$ объёмом 50 мл, концентрацией 4,2 ммоль взаимодействующих в мерном цилиндре объёмом 100 мл.

Во втором примере цитратный метод был модифицирован применением раствора цитрата цинка вместо раствора цитрата натрия, где взаимодействовали раствор нитрата серебра AgNO_3 объёмом 50 мл, концентрацией 5,6 ммоль и раствор цитрата цинка $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Zn}_3$ объёмом 50 мл, концентрацией 4,2 ммоль в мерном цилиндре объёмом 100 мл.

Способ реализуется посредством седиментации на дне стеклянного мерного цилиндра наночастиц оксида цинка и смеси наночастиц оксида цинка и серебра, формированных при взаимодействии водных растворов солей и гидроксидов металлов. Ускорение синтеза наночастиц достигается помещением мерного цилиндра, содержащего взаимодействующие растворы в объёмных соотношениях 1:1 в водяную баню на 1,5 часа при 80 °С.

На фиг. 3 представлен график рентгенофазового анализа РФА наночастиц оксида цинка полученных предложенным способом. Характерные пики оксида цинка были выделены в областях 31.76, 34.42, 36.25, 47.53, 56.60, 62.86, 66.37, 67.96, 69.09 градусов $2(\Theta)$, PDF#36-1451 прил. 1.

На фиг. 4 представлен график рентгенофазового анализа РФА смеси наночастиц оксида цинка и серебра, полученных предложенным способом. Характерные пики оксида цинка были выделены в области 44.59 градусов и пики серебра выделены в областях 38.11 и 44.27 градусов $2(\Theta)$, PDF#04-0783 прил. 2.

Размер частиц был определен при помощи формулы Шеррера: $D = K\lambda/\beta \cos \theta_{hkl}$, где K - коэффициент, равный 0,94 для рентгенографического анализа.

На фиг. 5 представлен график ИК спектров наночастиц оксида цинка полученных предложенным способом. ИК-спектры исследуемого образца оксида цинка содержат ряд характерных полос и пиков поглощения, позволяющих установить их качественный состав. Наиболее ярко выражены пики в полосе поглощений 436.63, 468.22 cm^{-1} характерные для CH_2 связей, пик в полосе поглощения 643.45 cm^{-1} характерен для валентного колебания $\text{Zn}-\text{O}$ наночастиц, пики в полосе поглощений 871.82, 1397.49, 1559.79 cm^{-1} характерны для карбоксилат анионов COO^- , пики в полосе поглощений 1078.64, 1252.43, 2359.79, 3735.73 cm^{-1} характерны для $\text{O}-\text{H}$ группы.

На фиг. 6 представлен график ИК спектров смеси наночастиц оксида цинка и серебра полученных предложенным способом. Пик в области поглощения 481.15 cm^{-1} характерен для серебра, пик в области 631.96 cm^{-1} характерные для валентного колебания $\text{Zn}-\text{O}$ наночастиц, пики в полосе поглощений 1029.80, 1054.22 cm^{-1} характерные для группы $\text{C}-\text{O}$, пики в областях 1420.47, 1541.12 cm^{-1} характерны для группы $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, пики в полосе поглощения 1160.51, 2359.79, 2846.68, 2915.63, 3326.40, 3735.73 cm^{-1} характерны для $\text{O}-\text{H}$ группы.

Соответствующим образом, в процессе химического взаимодействия раствора цитрата цинка с растворами гидроксида кальция и нитрата серебра образуются наночастицы оксида цинка и смесь наночастиц оксида цинка и серебра с размерами от 16 до 25 нанометров, не требующие очистки от примесей и дальнейшей обработки.

Полученные предложенным способом наночастицы оксида цинка и смесь наночастиц оксида цинка и серебра могут быть использованы для получения бактерицидных красок, мазей, зубных паст, кремов, исцеляющих масок, перевязочного материала и т. д. Кроме того, в строительстве, создается несложная возможность получения наноусиленных бетонов, теплых нанопористых керамик с бактерицидной поверхностью.

9

Преимуществами предлагаемого изобретения являются:

- возможность синтеза наночастиц оксида цинка и смеси наночастиц оксида цинка и серебра с средним размером от 16 до 25 нанометров;

- при воздействии наночастиц оксида цинка и смеси наночастиц оксида цинка и серебра с кожей и слизистой оболочкой разражающее действие не было обнаружено (Протокол лабораторных испытаний № 60 от 13.02.2024 Лаборатории отдела испытаний Ошского городского центра профилактики заболеваний и Госсанэпиднадзора с функция-

10

ми координации деятельности службы по Ошской области, прил. 3);

- получение чистых наночастиц оксида и смеси наночастиц оксида цинка и серебра без примесей;

- исключение затрат на электрическую энергию, время, высокую температуру и дорогостоящее оборудование;

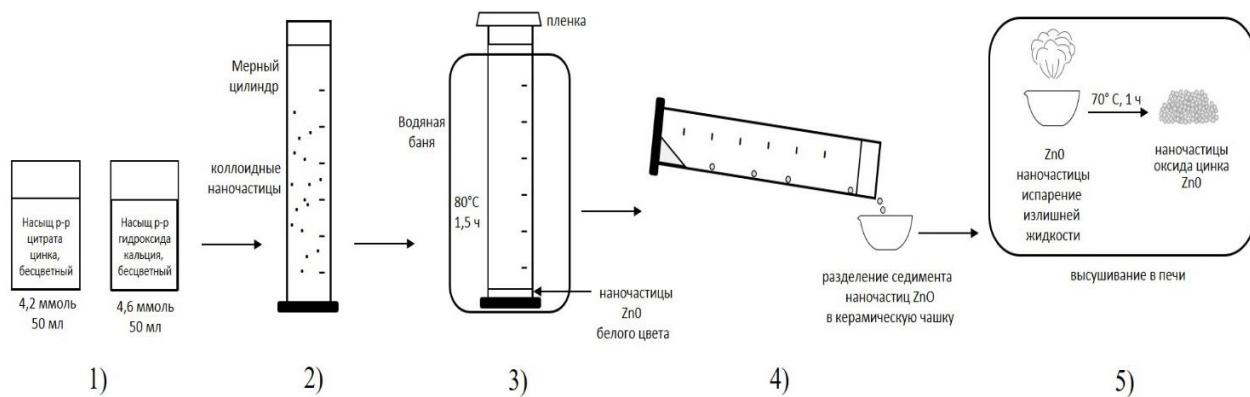
- несложное отделение синтезированных наночастиц от жидкой фазы;

- получение наночастиц оксида цинка и смеси наночастиц оксида цинка и серебра без выделения токсичных и вредных веществ.

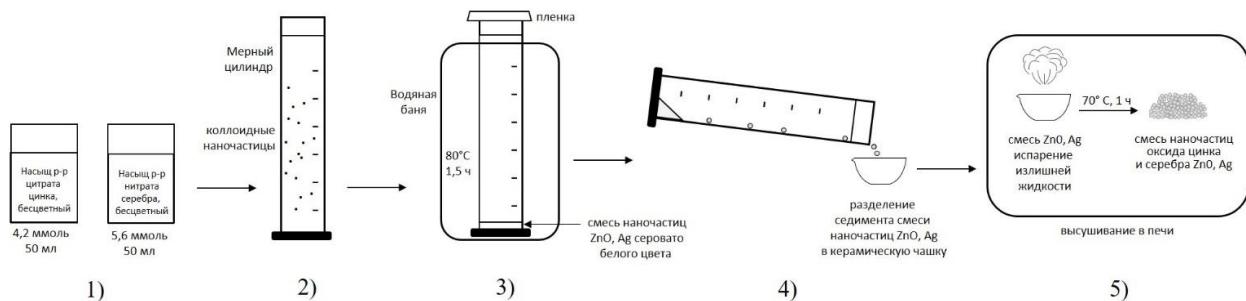
Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ синтеза наночастиц оксида цинка и смеси наночастиц оксида цинка и серебра осуществляют взаимодействием растворов гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ объёмом 50 мл концентрацией 4,6 ммоль с раствором цитрата цинка $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Zn}_3$ объёмом 50 мл концентрацией 4,2 ммоль, а также взаимодействуют раствором нитрата серебра объёмом 50 мл концентрацией 5,6 ммоль на раствор цитрата цинка $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Zn}_3$ объёмом 50 мл, концен-

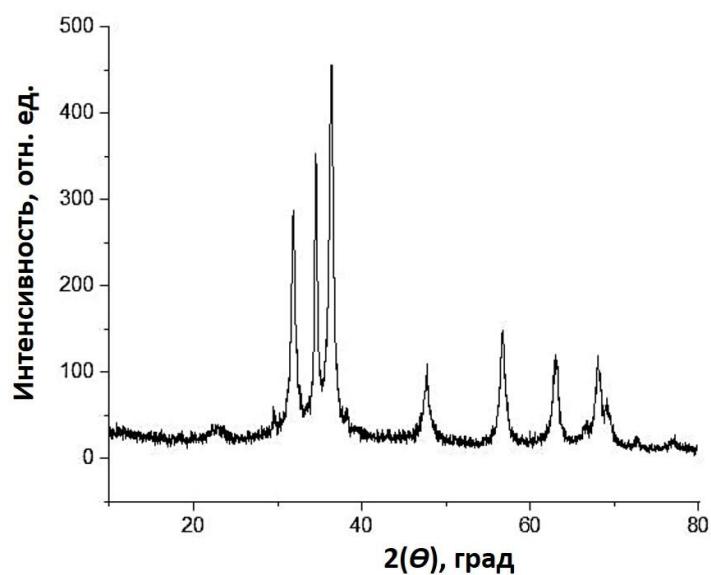
трацией 4,2 ммоль соответственно, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что синтез проводят на водяной бане в объемном соотношении 1:1 при температуре 80 °C в течение 1,5 часов, после чего седиментируют наночастицы на дне мерных цилиндров в течение трёх суток, затем отделяют синтезированную смесь наночастиц оксида цинка и серебра от жидкой фазы, и высушивают в печи при температуре 70 °C в течение 1 часа до полного испарения излишней жидкости.



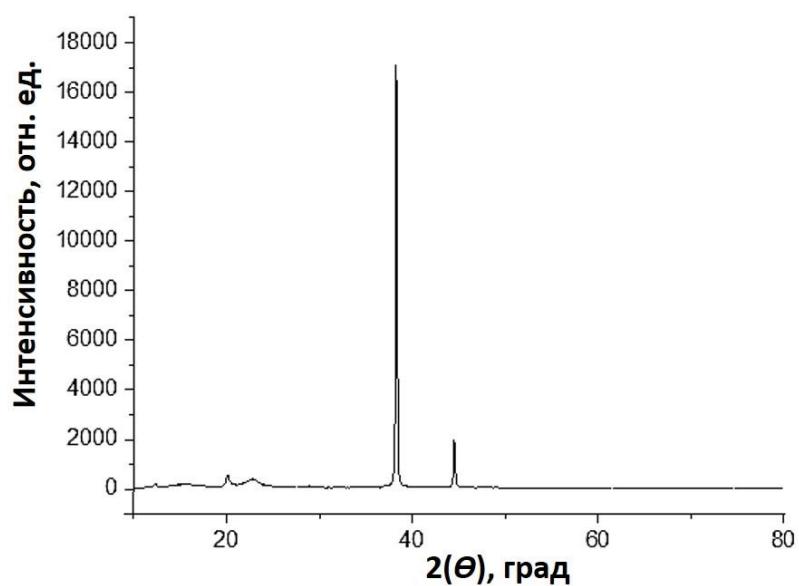
Фиг. 1. Способ синтеза наночастиц оксида цинка ZnO



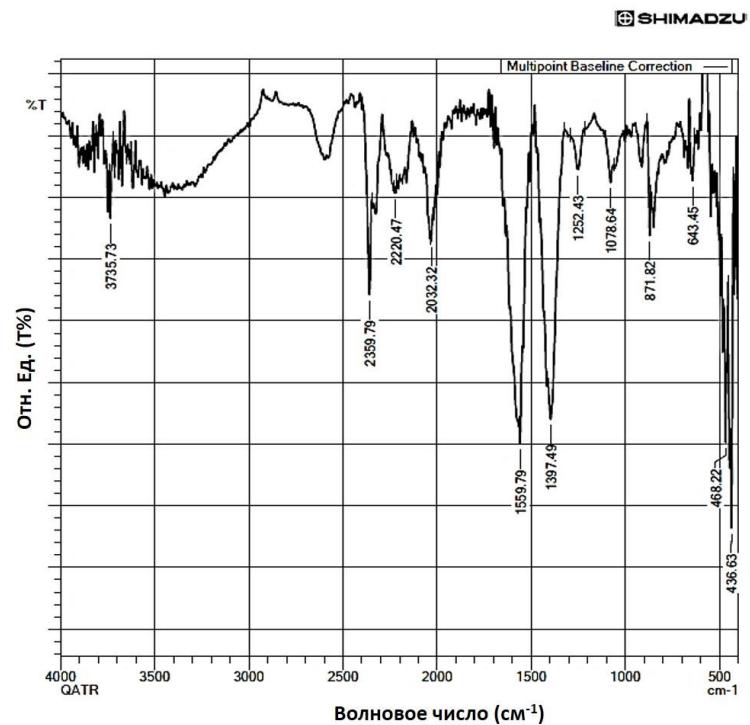
Фиг. 2. Способ синтеза смеси наночастиц оксида цинка и серебра ZnO, Ag



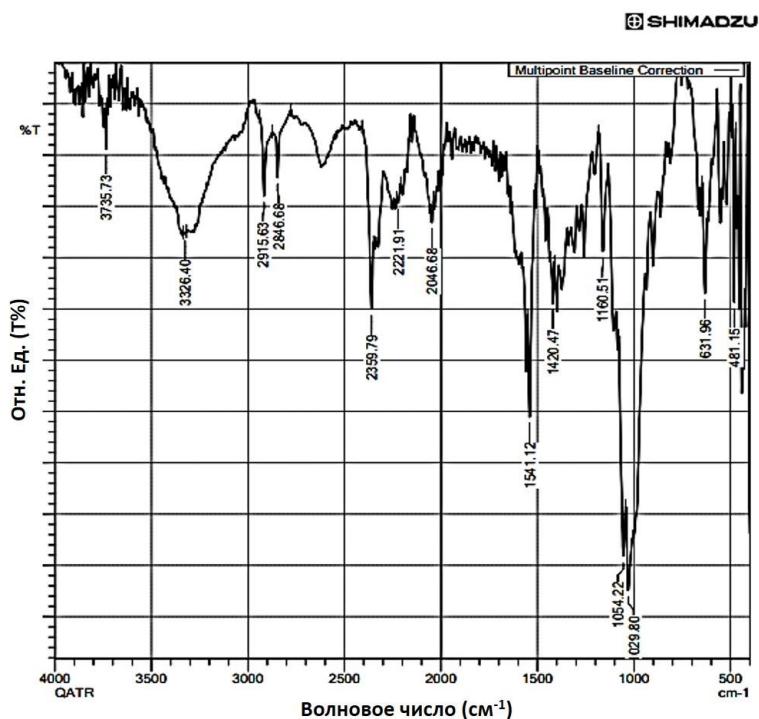
Фиг. 3. График рентгенофазового анализа РФА наночастиц оксида цинка ZnO полученных предложенным способом, PDF#36-1451 прил. 1



Фиг. 4. График рентгенофазового анализа РФА смеси наночастиц оксида цинка и серебра ZnO, Ag полученных предложенным способом, PDF#04-0783 прил. 2



Фиг. 5. График ИК спектров наночастиц оксида цинка ZnO полученных предложенным способом



Фиг. 6. График ИК спектров смеси наночастиц оксида цинка и серебра ZnO, Ag полученных предложенным способом

Выпущено отделом подготовки официальных изданий