



(51) МПК
C01B 35/02 (2006.01)
A61K 9/14 (2006.01)
B01J 8/16 (2006.01)
B02C 17/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 35/023 (2023.02); *A61K 9/14* (2023.02); *B01J 8/16* (2023.02); *B01J 2208/00* (2023.02); *B02C 17/00* (2023.02)

(21)(22) Заявка: 2022116405, 17.06.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.06.2022

Дата регистрации:
05.06.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.06.2022

(45) Опубликовано: 05.06.2023 Бюл. № 16

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр-кт, 53,
 ФИАН, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Попов Антон Александрович (RU),
 Тихоновский Глеб Валерьевич (RU),
 Шахов Павел Владимирович (RU),
 Климентов Сергей Михайлович (RU),
 Завестовская Ирина Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Физический институт им.
 П.Н. Лебедева Российской академии наук
 (ФИАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: VAN DEVENER B. et al. Air-stable,
 unoxidized, hydrocarbon-dispersible boron
 nanoparticles // Journal of Materials Research,
 2009, V.24, N.11, pp.3462-3464. US 20110192714
 A1, 11.08.2011. ISHIKAWA Y. et al. Submicron-
 Sized Boron Carbide Particles Encapsulated in
 Turbostratic Graphite Prepared by Laser
 Fragmentation in Liquid Medium // Journal of
 (см. прод.)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНО-СТАБИЛЬНЫХ СУБМИКРОННЫХ И
 НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ БОРА СО СРЕДНИМ РАЗМЕРОМ МЕНЕЕ 200 НАНОМЕТРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения субмикронных и наноразмерных частиц. Раскрыт способ получения коллоидно-стабильных субмикронных и наноразмерных частиц бора размером менее 200 нм, включающий измельчение порошка бора в планетарной мельнице в жидкостной среде, разбавление полученной суспензии и импульсную лазерную фрагментацию полученного раствора, в котором после

упомянутой фрагментации полученный раствор центрифугируют, по меньшей мере, дважды, после чего полученный раствор подвергают воздействию ультразвуковых колебаний в течение 1-15 минут. Изобретение позволяет получить субмикронные и наноразмерные частицы бора со средним размером менее 200 нм, обладающие высокой коллоидной стабильностью. 6 з.п. ф-лы, 2 пр.

(56) (продолжение):

Nanoscience and Nanotechnology, 2010, V.10, pp.5467-5470.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 35/02 (2006.01)
A61K 9/14 (2006.01)
B01J 8/16 (2006.01)
B02C 17/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01B 35/023 (2023.02); *A61K 9/14* (2023.02); *B01J 8/16* (2023.02); *B01J 2208/00* (2023.02); *B02C 17/00* (2023.02)

(21)(22) Application: **2022116405, 17.06.2022**

(24) Effective date for property rights:
17.06.2022

Registration date:
05.06.2023

Priority:

(22) Date of filing: **17.06.2022**

(45) Date of publication: **05.06.2023** Bull. № 16

Mail address:

**119991, Moskva, GSP-1, Leninskij pr-kt, 53, FIAN,
patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Popov Anton Aleksandrovich (RU),
Tikhonovskij Gleb Valerevich (RU),
Shakhov Pavel Vladimirovich (RU),
Klimentov Sergej Mikhajlovich (RU),
Zavestovskaya Irina Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Fizicheskij institut im. P.N.
Lebedeva Rossijskoj akademii nauk (FIAN)
(RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING COLLOIDALLY STABLE SUBMICRON AND NANOSIZED BORON PARTICLES WITH AVERAGE SIZE LESS THAN 200 NANOMETERS**

(57) Abstract:

FIELD: producing submicron and nanosized particles.

SUBSTANCE: claimed method is for obtaining colloidally stable submicron and nanosized boron particles with a size of less than 200 nm, including grinding boron powder in a planetary mill in a liquid medium, diluting the resulting suspension and pulsed laser fragmentation of the resulting solution, in which, after said fragmentation, the resulting solution is

centrifuged for at least twice, after which the resulting solution is subjected to ultrasonic vibrations for 1-15 minutes.

EFFECT: invention makes it possible to obtain submicron and nanosized boron particles with an average size of less than 200 nm, which have high colloidal stability.

7 cl, 2 ex

RU 2 797 422 C1

RU 2 797 422 C1

Изобретение относится к области получения субмикронных и наноматериалов сочетанными методами механического измельчения и лазерной фрагментации в жидкостной среде и может быть использовано для получения коллоидно-стабильных субмикронных и наноразмерных частиц бора, которые могут найти широкое применение в персонализированной биомедицине.

Известен способ получения стабильных в воздушной среде наночастиц бора со средним размером менее 50 нм (см. В. Van Devener, J.P.L. Perez, S.L. Anderson. «Air-stable, unoxidized, hydrocarbon-dispersible boron nanoparticles», Journal of Materials Research, 2009, т.24, №11, стр. 3462-3464).

В известном способе 2 грамма исходного порошка частиц бора со средним размером 800 нм смешивают с 15 мл гексана и 1 мл олеиновой кислоты и подвергают высокоэнергетическому механическому измельчению в мельнице. Получаемые таким способом наночастицы бора имеют средний размер менее 50 нм, но обладают стабильностью в воздушной среде, а не в водном растворе. Кроме этого, получаемые наночастицы покрыты органической пленкой олеиновой кислоты, что затрудняет их применение в биомедицине.

Известен способ получения наночастиц кремния средним размером менее 100 нм (см. Blandin P., Maximova K.A., Gongalsky M.B., Sanchez-Royo J.F., Chirvony V.S., Sentis M., Timoshenko V.Y., Kabashin A.V. «Femtosecond laser fragmentation from water-dispersed microcolloids: toward fast controllable growth of ultrapure Si-based nanomaterials for biological applications», Journal of Materials Chemistry B, 2013, т.1, №19, стр. 2489-2495). В известном способе получение наночастиц осуществляют в несколько стадий: 1) механическое измельчение исходного вещества в виде твердой мишени в планетарной мельнице в водной среде с получением суспензии с микрочастицами; 2) редиспергирование суспензии с микрочастицами для получения водного раствора со сниженной оптической плотностью; 3) фемтосекундная импульсная лазерная фрагментация полученного раствора, позволяющая снизить средний размер микрочастиц до значений менее 100 нм.

Известный способ позволяет получить коллоидный раствор наночастиц кремния со средним размером менее 100 нм, а также варьировать степень окисления и, следовательно, плазмонные свойства получаемых наночастиц путем варьирования количества растворенного кислорода в воде в процессе фемтосекундной импульсной лазерной фрагментации полученного раствора, однако не учитывает возможность образования химически активных продуктов фрагментации, способных повлиять на конечный размер получаемых наночастиц.

Техническая проблема, решаемая заявленным изобретением, состоит в устранении указанных недостатков.

При этом достигается технический результат, заключающийся в возможности получения субмикронных и наноразмерных частиц бора со средним размером менее 200 нм, обладающих высокой коллоидной стабильностью.

Техническая проблема решается, а указанный технический результат достигается в результате создания способа получения коллоидно-стабильных субмикронных и наноразмерных частиц бора со средним размером менее 200 нм, включающего измельчение порошка бора в планетарной мельнице в жидкостной среде, разбавление полученной суспензии и импульсную лазерную фрагментацию полученного раствора, в котором после упомянутой фрагментации полученный раствор центрифугируют, по меньшей мере, дважды, после чего полученный раствор подвергают воздействию ультразвуковых колебаний в течение 1-15 минут.

В частном варианте реализации упомянутое измельчение порошка бора производят при количестве оборотов в минуту от 300 до 1500.

В другом частном варианте реализации упомянутое измельчение порошка бора производят в течение 30-60 минут.

5 В еще одном частном варианте реализации упомянутую фрагментацию раствора производят при энергии в импульсе от 15 до 70 мкДж.

В еще одном частном варианте реализации упомянутую фрагментацию раствора производят в течение 20-60 минут.

10 В еще одном частном варианте реализации упомянутое центрифугирование раствора производят при количестве оборотов в минуту от 10000 до 25000.

В еще одном частном варианте реализации для получения жидкостной среды и в качестве разбавителя используют деионизованную воду, ацетон или изопропиловый спирт.

15 Заявленный способ реализуют посредством выполнения следующей последовательности действий:

1. Порошок бора загружают в чашу планетарной мельницы вместе с необходимым количеством абразивных шариков и добавляют деионизованную воду (или любую другую подходящую жидкость) в таком количестве, чтобы она скрыла под собой порошок с шариками (зависит от объема чаши).

20 2. Порошок бора измельчают в течение 30-60 мин при количестве оборотов в минуту от 300 до 1500.

3. Полученную суспензию разбавляют деионизованной водой (или любым другим подходящим разбавителем).

25 4. Полученный раствор фрагментируют импульсным лазером (например, фемтосекундным) в течение 20-60 мин при энергии в импульсе от 15 до 70 мкДж, при этом раствор периодически помешивают.

5. Полученный коллоидный раствор центрифугируют при количестве оборотов в минуту от 10000 до 25000 в течение короткого промежутка времени (порядка 1,5 мин) для отделения крупных наночастиц.

30 6. После центрифугирования 95% объема жидкости (кроме осадка) забирают из каждой пробирки, и повторно центрифугируют этот объем при количестве оборотов в минуту от 10000 до 25000 в течение 30 мин.

35 7. После повторного центрифугирования 90% объема жидкости медленно забирают из каждой пробирки, чтобы избежать редиспергирования осадка в растворе из-за слишком резкого всасывания и возмущения нижних слоев жидкости, и сливают, в результате на дне каждой пробирки остается небольшой осадок.

8. В пробирки добавляют небольшое количество воды (порядка 100 мкл) и тщательно разбивают осадок в ультразвуковой ванне для равномерного распределения наночастиц по объему.

40 Для подтверждения возможности реализации заявленного способа были проведены экспериментальные исследования в соответствии с последовательностью действий, описанной выше.

Пример 1.

45 Десять граммов порошка бора загружали в чашу планетарной мельницы вместе с 50 шариками оксида циркония диаметром 3 мм. Порошок бора с шариками заливали 20 мл деионизованной воды. Далее порошок бора измельчали в течение 30 минут при 850 оборотах в минуту. Полученную суспензию разбавляли деионизованной водой в 20 раз. Полученный раствор серо-коричневого цвета фрагментировали в течение 30

минут фемтосекундным лазером с длиной волны 1030 нм, частотой импульсов 100 кГц, при энергии в импульсе 60 мкДж.

После фрагментации полученный коллоидный раствор центрифугировали при 20000 оборотах в минуту в течение 1,5 минут. В результате центрифугирования осадок и верхние слои жидкости разделились, осадок в виде крупных частиц бора стал пригодным для повторной фрагментации. Отделенную от осадка жидкость, полученную после первого этапа центрифугирования и содержащую мелкую фракцию частиц бора (в количестве 95% от исходного объема), повторно центрифугировали при 20800 оборотах в минуту в течение 30 минут. После повторного центрифугирования 90% объема жидкости медленно забирали из каждой пробирки и сливали, в результате чего на дне каждой пробирки оставался небольшой осадок. Дальнейшее центрифугирование раствора нецелесообразно и может быть предпринято только в случае, когда из раствора необходимо выделить более мелкую фракцию наночастиц. В пробирки добавляли 100 мкл деионизованной воды и тщательно разбивали осадок в течение 15 минут в ультразвуковой ванне для равномерного распределения наночастиц по объему.

В результате проделанных операций был получен коллоидный раствор наночастиц бора со средним характеристическим размером 75 нм и стандартным отклонением от размера 40 нм. Анализ размера наночастиц проводился методом динамического рассеяния света с использованием установки Zetasizer Nano. Для подтверждения стабильности наночастиц в растворе повторное измерение среднего характеристического размера наночастиц было предпринято через два дня с момента их получения и составило 78 нм со стандартным отклонением 26 нм. Незначительное изменение размеров наночастиц в данном случае может свидетельствовать об их высокой коллоидной стабильности.

Пример 2.

Десять граммов порошка бора загружали в чашу планетарной мельницы вместе с 50 шариками оксида циркония диаметром 3 мм. Порошок бора с шариками заливали 20 мл деионизованной воды. Далее порошок бора измельчали в течение 60 минут при 400 оборотах в минуту. Полученную суспензию разбавляли деионизованной водой в 20 раз. Полученный раствор серо-коричневого цвета фрагментировали в течение 90 минут фемтосекундным лазером с длиной волны 1030 нм, частотой импульсов 100 кГц, при энергии в импульсе 30 мкДж.

После фрагментации полученный коллоидный раствор центрифугировали при 20000 оборотах в минуту в течение 1,5 минут. В результате центрифугирования осадок и верхние слои жидкости разделились, осадок в виде крупных частиц бора стал пригодным для повторной фрагментации. Отделенную от осадка жидкость, полученную после первого этапа центрифугирования и содержащую мелкую фракцию частиц бора (в количестве 95% от исходного объема), повторно центрифугировали при 10000 оборотах в минуту в течение 84 минут. После повторного центрифугирования 90% объема жидкости медленно забирали из каждой пробирки и сливали, в результате чего на дне каждой пробирки оставался небольшой осадок. Дальнейшее центрифугирование раствора нецелесообразно и может быть предпринято только в случае, когда из раствора необходимо выделить более мелкую фракцию наночастиц. В пробирки добавляли 100 мкл деионизованной воды и тщательно разбивали осадок в течение 15 минут в ультразвуковой ванне для равномерного распределения наночастиц по объему.

В результате проделанных операций был получен коллоидный раствор наночастиц бора со средним характеристическим размером 84 нм и стандартным отклонением от размера 33 нм. Анализ размера наночастиц проводился методом динамического

5 рассеяния света с использованием установки Zetasizer Nano. Для подтверждения стабильности наночастиц в растворе повторное измерение среднего характеристического размера наночастиц было предпринято через два дня с момента их получения и составило 88 нм со стандартным отклонением 31 нм. Незначительное изменение размеров наночастиц в данном случае может свидетельствовать об их высокой коллоидной стабильности.

(57) Формула изобретения

10 1. Способ получения коллоидно-стабильных субмикронных и наноразмерных частиц бора размером менее 200 нм, включающий измельчение порошка бора в планетарной мельнице в жидкостной среде, разбавление полученной суспензии и импульсную лазерную фрагментацию полученного раствора, в котором после упомянутой фрагментации полученный раствор центрифугируют, по меньшей мере, дважды, после чего полученный раствор подвергают воздействию ультразвуковых колебаний в течение 15 1-15 минут.

2. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что упомянутое измельчение образца производят при количестве оборотов в минуту от 300 до 1500.

3. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что упомянутое измельчение образца производят в течение 30-60 минут.

20 4. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что упомянутую фрагментацию полученного раствора производят при энергии в импульсе от 15 до 70 мкДж.

5. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что упомянутую фрагментацию полученного раствора производят в течение 20-60 минут.

25 6. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что упомянутое центрифугирование раствора производят при количестве оборотов в минуту от 10000 до 25000.

7. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что для получения жидкостной среды и в качестве разбавителя используют деионизованную воду, ацетон или изопропиловый спирт.

30

35

40

45