

Синтез наночастиц серебра и изучение их оптических свойств

Проект

Направление «Химия»

Автор: Болгова Варвара
Михайловна,

Учащаяся 10 класса,

ГБОУ «Покровский квартал»

Г. Москва

2025 г.

Аннотация: В данной работе получили различного размера (от 50 до 900 нм) наночастицы серебра цитратным методом и изучили их оптические свойства методом спектрометрии.

Глава 1. Введение

Нанотехнологии — одно из наиболее исследуемых направлений в современном материаловедении. Наночастицы серебра высоко востребованы в разных сферах, в зависимости от их размеров: медицина, биосенсорика и 3D печать. В последнее время все большее внимание уделяется проблеме получения наночастиц коллоидного серебра (НЧКС) заданного диаметра и формы. Получение стабильных водных дисперсий с установленными физико-химическими свойствами на базе наносеребра является необходимым условием при создании наноструктурных материалов [1].

Исследование методов синтеза и механизмов образования наночастиц позволит оптимизировать процесс их получения, стабильных во времени к процессам агрегации, и обладающих необходимыми морфологией и оптическими свойствами.

Цель: Синтез и исследование различного размера наночастицы серебра.

Задачи:

1. Изучить научную литературу по данной теме
2. Синтез наночастиц серебра
3. Исследовать влияние различных условий синтеза
4. Исследовать полученные наночастицы при помощи спектрофотометрии
5. Охарактеризовать полученные наночастицы серебра
6. Провести анализ данных и сделать выводы

Глава 2. Литературный обзор

Несмотря на то, что наночастицы (в дальнейшем НЧ) серебра обладают превосходными оптическими свойствами и уникальной способностью усиления сигнала в флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) по сравнению с частицами золота, последние в научных и прикладных целях используются гораздо шире благодаря их химической инертности и простоте получения. Напротив, не стабилизированные должным образом НЧ серебра подвергаются быстрому окислению и легко агрегируют в растворах, что затрудняет их применение при создании сенсорных и оптических устройств. Серебро более реакционноспособно, чем золото, поэтому первоочередной задачей является разработка методов получения и эффективной стабилизации НЧ с узким распределением по размерам. Известная проблема совмещения методики синтеза и подходящего модификатора поверхности НЧ серебра, не является непреодолимым препятствием на пути получения стабильных материалов и их дальнейшего использования [2].

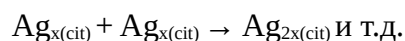
Существуют различные методики синтеза наночастиц серебра: боргидридным, биосинтезом, синтезом в двухфазных водно-органических системах, радиологическими методами, цитратным (методом Туркевича).

Среди химических методов самым распространенным способом получения наночастиц серебра является цитратный метод Туркевича, который изначально был разработан для получения наночастиц коллоидного золота. Данная методика включала этапы восстановления хлористоводородной кислоты цитратом натрия. В дальнейшем цитратный метод Туркевича был применен и для синтеза наночастиц серебра [1].

Метод Туркевича заключается в восстановлении ионов серебра цитратом натрия при кипячении в водном растворе. Отличительная черта данного метода состоит в том, что цитрат-анион выступает одновременно в качестве восстановителя и стабилизирующего агента. Это осложняет подбор его оптимальной концентрации, так как ее изменения влияют одновременно и на скорость восстановления, и на процессы роста и нуклеации частиц. Кроме того, продукты окисления цитрат-аниона могут адсорбироваться на поверхности НЧ и также влиять на их дальнейший рост. Для выяснения стабилизирующей роли цитрат-аниона необходимо провести восстановление соли металла в таких условиях, когда цитрат не восстанавливает ионы металла.

Установлено, что при низких и высоких концентрациях цитрата ($5 \cdot 10^{-5}$ и $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ соответственно) образуются крупные и дефектные агрегаты серебра диаметром 15-30 нм; напротив, при промежуточной концентрации стабилизатора (в диапазоне $(1-5) \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$) получают сферические НЧ с довольно узким распределением по размерам (диаметром 8-11 нм). Указанные факты позволили сделать заключение о различных механизмах роста НЧ в описанных условиях и решающем влиянии цитрата на механизм процесса.

На начальном этапе восстановления в обоих случаях происходит образование кластеров (Ag_x в общем виде), структура которых была установлена методом импульсного радиолиза в работе и подтверждена позже масс-спектральными исследованиями, в частности, показано, что формирование кластеров Ag_3 и Ag_5 играет ключевую роль в процессах роста треугольных НЧ серебра. В момент образования кластеры Ag взаимодействуют с цитратом (cit), и после этого происходит их объединение в более крупные частицы:



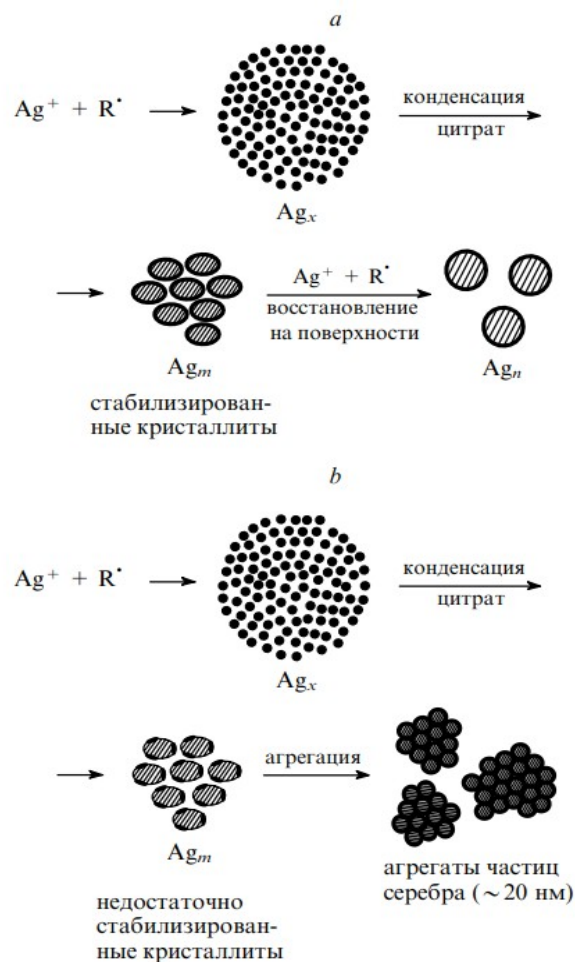


Рисунок 1. Механизмы роста НЧ серебра, стабилизированных цитратанионом

Таким образом, после формирования зародышевого кластера его дальнейший рост осуществляется постепенно. Образующиеся по такому механизму НЧ серебра не склонны к агрегации, имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам [3].

О бактерицидных свойствах металлического серебра и его соединений давно известно. В небольших концентрациях оно безопасно для человеческих клеток, но губительно для большинства бактерий и вирусов, поэтому получило широкое распространение для обеззараживания воды и пищи в быту и в борьбе с инфекциями при лечении людей. К настоящему времени уникальные антимикробные и противовирусные свойства соединений серебра изучены. Представляется маловероятным, что микроорганизмы в процессе мутаций способны вырабатывать резистентность к серебру (кроме тех случаев, когда она существует изначально), так как его ионы атакуют большое количество разнообразных белковых объектов в клетке. Это ценное свойство стало особенно актуальным в настоящее время с появлением все большего количества штаммов болезнетворных бактерий, устойчивых к антибиотикам узкого действия и представляющих серьезную угрозу для жизни и здоровья людей [4].

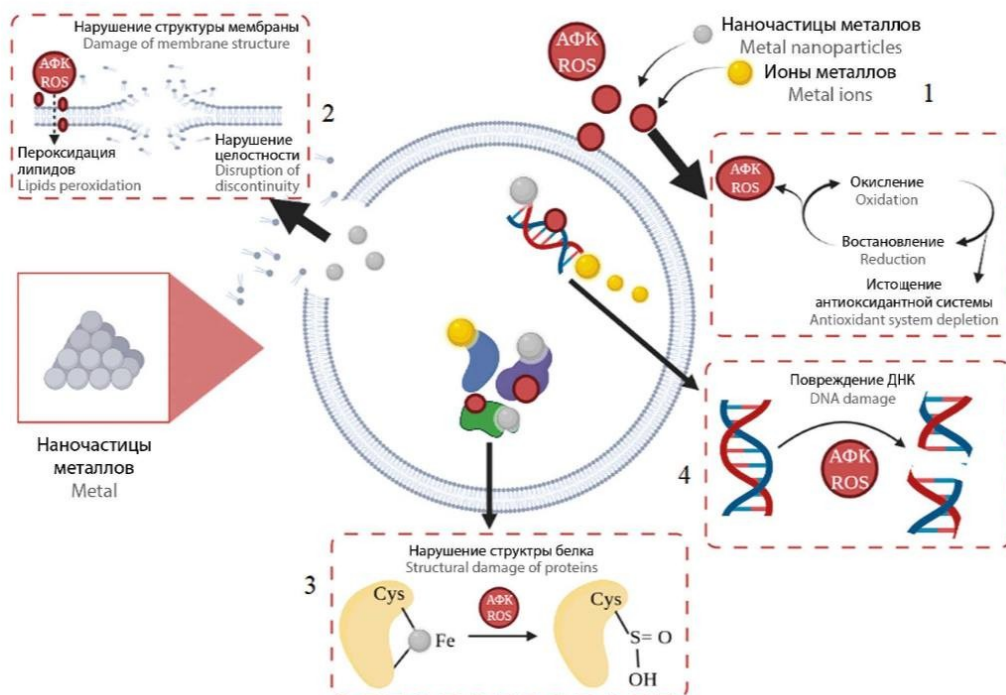


Рисунок 2. Механизм антибактериального действия наночастиц металлов:

1 – образование внеклеточных и внутриклеточных активных форм кислорода (АФК) и повреждение липидов, белков и ДНК окислительным стрессом; 2 – связывание наночастиц с клеточной стенкой и высокие уровни АФК вызывают повреждение клеточной мембраны; 3 – соединяясь с тиоловой группой белка, наночастицы вызывают нарушение их функций; 4 – связываясь напрямую с ДНК, а также за счет АФК наночастицы являются причиной нарушения работы генного аппарата клетки и фрагментации ДНК

Бактерицидные свойства металлического серебра связаны с его медленным окислением и высвобождением ионов серебра в окружающую среду, поэтому представляется перспективным использование препаратов наносеребра как особого класса биоцидных агентов. Наночастицы обладают высокой антибактериальной эффективностью благодаря своей развитой поверхности, обеспечивающей максимальный контакт с окружающей средой. Кроме того, они достаточно малы и способны проникать сквозь клеточные мембраны, влиять на внутриклеточные процессы изнутри [5].

Металлические наночастицы нередко обладают свойствами, не имеющими аналогов в массивных образцах. Сюда можно отнести, в первую очередь, наличие локализованного поверхностного плазмонного резонанса в наночастицах. К этим же свойствам относятся и особенности роста островковых плёнок в процессе термического напыления, и влияние температуры, много меньшей температуры плавления, на форму и свойства островков. Электронные свойства островковых плёнок, такие как фотоэлектронная эмиссия, также отличаются от электронных свойств массивных образцов [6].

Характерной чертой металлических НЧ является сильное и специфическое взаимодействие с электромагнитным излучением. Высокодисперсные золи металлов, как правило, интенсивно окрашены, причем окраска золя зависит от размера частиц и различна в рассеянном и проходящем свет.

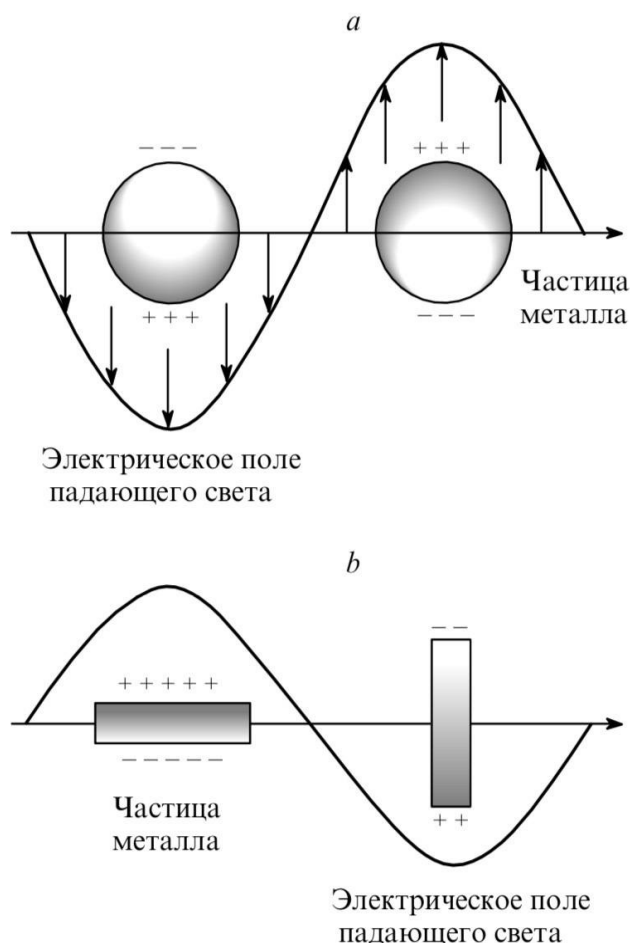


Рисунок 3. Взаимодействие электромагнитного излучения с металлическими частицами (размер частиц много меньше длины волны падающего излучения).

a - сферическая частица, *b* - цилиндрическая частица.

Оптические свойства НЧ серебра сильно зависят как от характеристик индивидуальных частиц (их размера, формы и состава, наличия и структуры адсорбционных слоев), так и от их окружения, в том числе и от способа пространственного упорядочения частиц. Характерной особенностью спектров поглощения и рассеяния металлических НЧ размером более 2 нм является присутствие интенсивной и широкой полосы в видимой области или в прилегающих к ней ближних ИК- и Уф-областях [7,8].

Эту полосу называют полосой поверхностного плазмонного резонанса (ППР) или, реже, полосой резонанса Ми (по имени Густава Ми, внесшего наиболее заметный вклад в теоретическое объяснение этого явления). Из всех металлов серебро имеет наибольшую интенсивность полосы ППР, у золота и меди она немного слабее. Серебро обладает самым высоким коэффициентом экстинкции в максимуме полосы

Возникновение полосы ППР — это результат взаимодействия падающего на поверхность НЧ света с электронами проводимости металла. Согласно теории электронного газа, электроны внутренних оболочек локализованы вблизи атомного ядра, а электроны внешних валентных оболочек могут свободно перемещаться внутри металлической частицы и обуславливают, в частности, высокую электропроводность металлов. Под действием переменного электрического поля светового луча подвижные электроны проводимости

смещаются. Если размер частицы много меньше длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя, колеблющегося с частотой возбуждающего электрического поля [9].

Если частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний электронов проводимости вблизи поверхности частицы, то наблюдается резонансное поглощение и рассеяние света, называемое ППР. Колеблющийся диполь, образовавшийся вблизи поверхности при смещении электронов проводимости, обычно называют поверхностным плазмоном. Для частиц несферической формы или частиц, находящихся в неоднородном окружении, например закрепленных на подложке, различные ориентации частицы по отношению к падающей световой волне неравноценны. Например, для цилиндрических частиц частоты поверхностного плазмонного резонанса для колебаний диполей, индуцированных вдоль и поперек оси цилиндра, различаются, что приводит к появлению в спектре двух полос ППР.

Области положительного и отрицательного заряда, сформировавшиеся вблизи поверхности НЧ в результате смещения электронов проводимости, вызывают поляризацию окружающей среды, в которой находится частица металла. Такая поляризация приводит к уменьшению величины и частоты колебаний индуцированного диполя и как следствие, к сдвигу полосы ППР в длинноволновую область. Эти эффекты выражены тем сильнее, чем больше способность окружающей среды к поляризации, т.е. чем больше диэлектрическая проницаемость окружающей среды.

Чтобы количественно рассчитать положение максимума и ширину полосы ППР, необходимо знать диэлектрическую проницаемость серебра (ϵ). В общем случае для изотропного материала параметр ϵ является комплексной величиной и зависит от частоты переменного электрического поля (ω):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega).$$

Отличие от нуля мнимой части ϵ связано с электрическим сопротивлением среды и приводит к фазовому сдвигу между колебаниями диполя и напряженности электрического поля. Функция $\epsilon(\omega)$ может быть определена экспериментально или рассчитана с использованием различных моделей строения вещества [10].

Существенное достоинство теории Ми состоит в том, что задача расчета спектра поглощения частицы разбивается на две независимые составные части: электродинамическую, которая может быть решена точно или (в случае частиц сложной формы) приближенно, и задачу нахождения зависимости диэлектрической проницаемости от частоты.

Зависимость формы спектра от размера частицы проявляется в возрастании интенсивности полосы ППР с увеличением радиуса частицы. Экспериментальные данные свидетельствуют, что наряду с усилением поглощения при увеличении размера серебряных частиц наблюдается увеличение ширины и сдвиг максимума полосы ППР в длинноволновую область. В то же время полоса ППР НЧ щелочных металлов при увеличении размера частиц сдвигается в коротковолновую область. Влияние размера частиц на положение и ширину полосы ППР связано с тем, что диэлектрическая проницаемость серебра зависит от размера частиц. Характер влияния размера частиц на спектр может

меняться вплоть до противоположного при взаимодействии серебряной частицы с окружением, в том числе при хемосорбции на поверхности частицы [11], [10].

Некоторые особенности наблюдаются при взаимодействии света с сильно вытянутыми металлическими наностержнями - нанопроволоками, длина которых сравнима или превышает длину волны падающего света. В этом случае значения напряженности электрического поля падающего света на концах нанопроволоки существенно различаются, поэтому диполь, индуцированный на одном из концов, вызывает поляризацию прилегающих участков нанопроволоки, и вместо локализованного в пространстве колеблющегося диполя на металлической поверхности возникает бегущая волна, которая распространяется от одного конца нанопроволоки к другому. Такая же волна, которую обычно называют поверхностным плазмонным, образуется и при действии света на цепочку контактирующих наносфер серебра [12].

Таким образом, серебряные нанопроволоки и цепочки наносфер могут служить эффективными волноводами в оптических наностройствах.

Изменение формы НЧ, в частности появление острых углов, вызывает наиболее значительное изменение спектра поглощения.

Глава 3. Практическая часть

Методика приготовления наночастиц серебра различных размеров:

1. Приготовление затравки

Для приготовления затравки в стакан на 50 мл поместили раствор AgNO_3 (11 мл, 0,11 мМ) и раствор цитрата натрия (11 мл, 2,05 мМ). При перемешивании к реакционной смеси добавили свежеприготовленный раствор NaBH_4 (0,3 мл, 5 мМ). Оставили перемешиваться 10 минут. Далее полученный желтый раствор оставили в холодильной камере на 1,5 часа при температуре 4°C .

2. Приготовление раствора AgNO_3

Для приготовления раствора нитрата серебра в стакане на 50 мл с 4,5 мл воды добавили раствор AgNO_3 (125 мкл 5 мМ), затем к водному раствору при перемешивании по каплям добавляли раствор цитрата натрия (375 мкл 30 мМ), после чего добавили раствора поливинилпирролидона (PVP) (375 мкл 0,7 мМ).

3. Получение разноцветных растворов

Для получения коллоидного серебра в стакан на 100 мл внесли раствор AgNO_3 (из п. 2), к нему при непрерывном перемешивании добавили различные количества затравки (из п.1): 25 мкл, 50 мкл, 100 мкл, 200 мкл, 300 мкл, 400 мкл, 450 мкл, 500 мкл, 550 мкл, 600 мкл. Последовательно в ту же смесь внесли раствор аскорбиновой кислоты (3 мл 1 мМ), не останавливая перемешивание до прекращения изменения цвета в течение 15 минут.

Приготовление наночастиц:

1. Приготовили затравку (из п. 1)

2. Приготовили раствор AgNO_3 (из п. 2)

3.Поставили раствор нитрата серебра на мешалку, к нему добавляли различные количества затравки: в первом эксперименте добавили — 25 мкл, во втором — 50 мкл, в третьем — 100 мкл, в четвертом — 200 мкл, в пятом — 300 мкл, в шестом — 400 мкл, в седьмом — 450 мкл, в восьмом — 500 мкл, в девятом — 550 мкл, в десятом — 600 мкл.

4.В каждом эксперименте, после добавления затравки вносили раствор по 3 мл 1 мМ аскорбиновой кислоты, после чего перемешивали еще 15 мин до изменения цвета.

При увеличении количества добавляемой затравки увеличивались размеры коллоидного серебра. Таким образом, были получены наночастицы размеров: 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 нм.

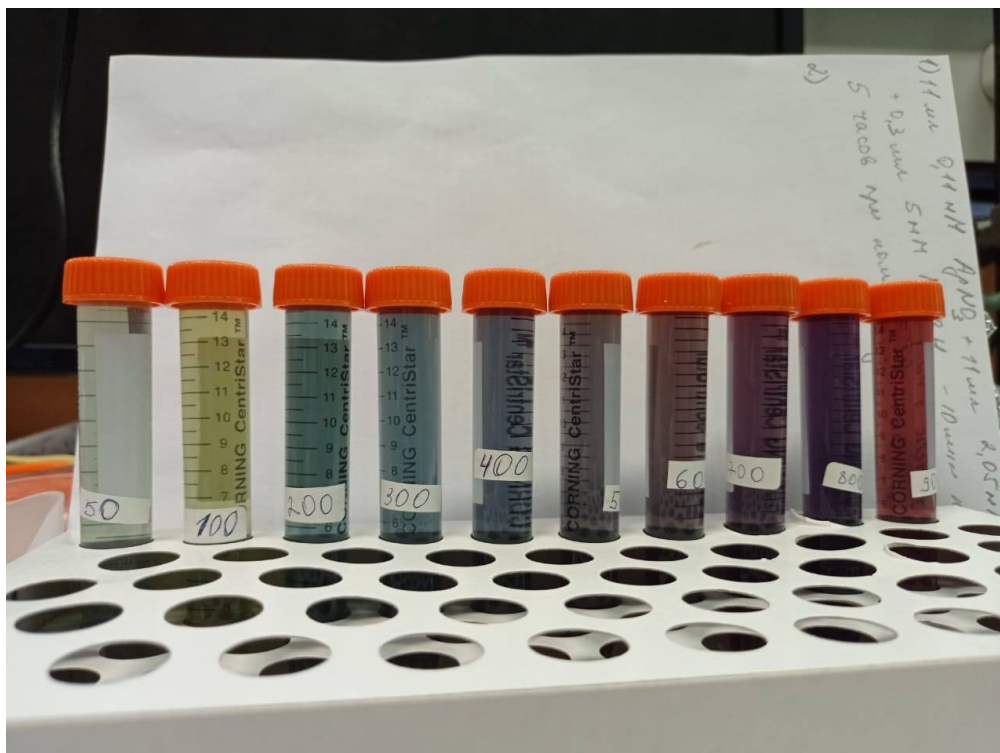


Рис. 4 Наночастицы размеров (слева на право) 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 нм.

После получения размеры наночастиц проверили методом световой спектроскопии.

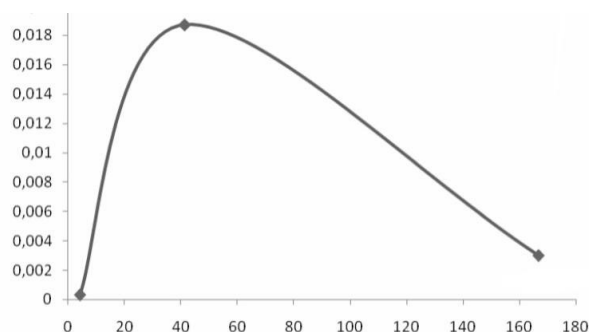


Рис. 5 Спектр поглощения наночастиц серебра размером 50 нм.

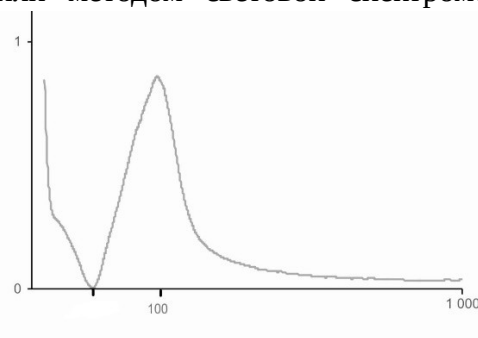


Рис. 6 Спектр поглощения наночастиц серебра размером 100 нм.

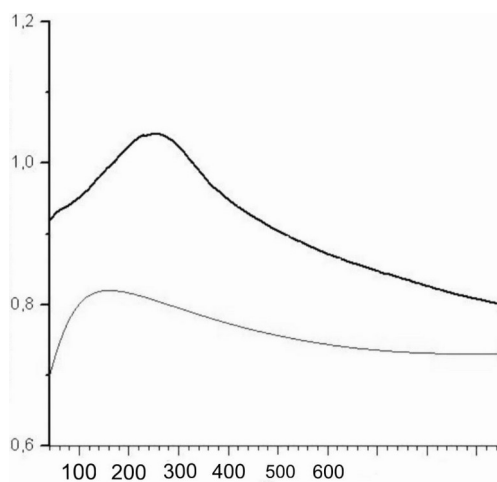


Рис. 7 Спектр поглощения наночастиц серебра
размером 200 нм и 300 нм

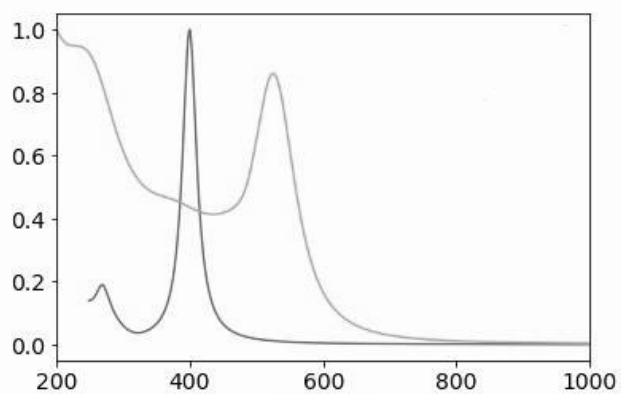


Рис. 8 Спектр поглощения наночастиц серебра
размером 400 нм и 500 нм

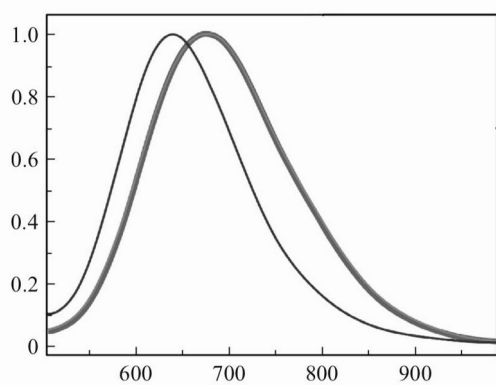


Рис. 9 Спектр поглощения наночастиц серебра
размером 600 нм и 700 нм

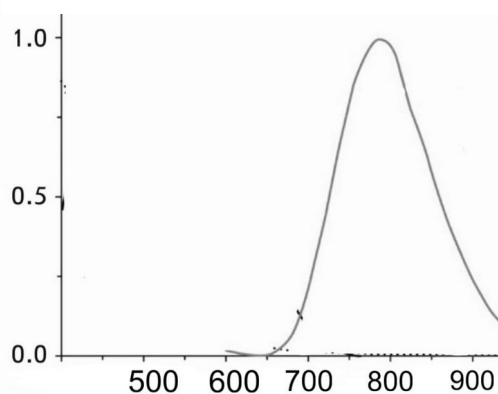


Рис. 10 Спектр поглощения наночастиц серебра
размером 800 нм

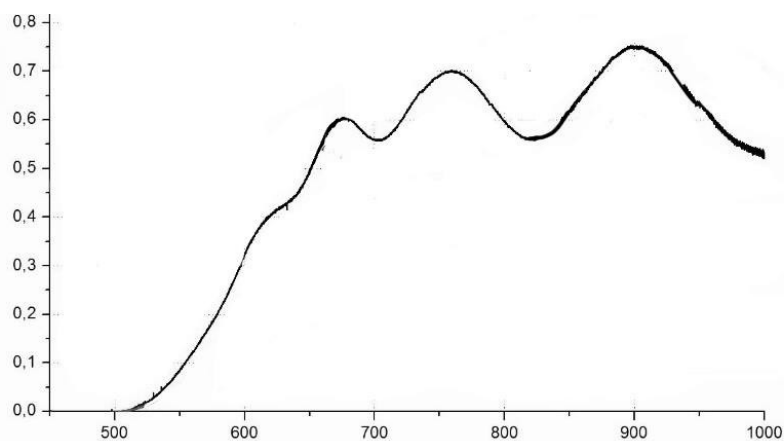


Рис. 11 Спектр поглощения наночастиц серебра размером 900 нм.

Глава 4. Выводы

В ходе работы была изучена научная литература по данной теме; были получены наночастицы различного размера; размер увеличивается с добавлением затравки; скорость образования наночастиц серебра растет с повышением температуры.

Глава 5. Список литературы и ссылки

1. Н. В. Богачева, К.А. Тарбеева, Н.Ю. Огородова. Разработка пошаговой методики получения наночастиц серебра цитратным методом [Электронный ресурс]/ точка доступа: <file:///C:/Users/%D0%92%D0%B0%D1%80%D0%B2%D0%B0%D1%80%D0%B0/Downloads/razrabotka-poshagovoy-metodiki-polucheniya-nanochastits-serebra-tsitratnym-metodom.pdf> [дата обращения: 02. 12. 2024]
2. Ю. А. Крутяков, А.А. Кудринский, А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин [Электронный ресурс]/ точка доступа: www.uspkhim.ru/php/getFT.phtml?paperid=3751 [дата обращения: 02. 12. 2024]
3. A.Henglein, M.Giersig. J. Phys. Chem. B, 103, 9533 (1999)
4. Станишевская И.Е., Стойнова А.М., Марахова А.И., Станишевский Я.М. Наночастицы серебра: получение и применение в медицинских целях. Разработка и регистрация лекарственных средств. 2016;(1):66-69.
5. Д. Т. Реджепов, А. А. Водяшкин, А. В. Сергородцева, Я. М. Станишевский. Биомедицинское применение наночастиц серебра (обзор) [Электронный ресурс]/ точка доступа: <file:///C:/Users/%D0%92%D0%B0%D1%80%D0%B2%D0%B0%D1%80%D0%B0/Downloads/1008-2507-1-SM.pdf> [дата обращения 02.12.2024]
6. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/53306>
7. A.K.Popov, R.S.Tanke, J.Brummer, G.Taft, M.Loeth, R.Langlois, A.Wruck, R.Schmitz. Nanotechnology, 17, 1901 (2006)
8. A.Henglein. J. Phys. Chem., 97, 5457 (1993)
9. D.J.Campbell, Y.Xia. J. Chem. Educ., 84, 91 (2007)
10. H.Mertens, J.Verhoeven, A.Polman, F.D.Tichelaar. Appl. Phys. Lett., 85, 1317 (2004)
11. D.D.Evanoff Jr., G.Chumanov. ChemPhysChem, 6, 1221 (2005)
12. A.W.Sanders, D.A.Routenberg, B.J.Wiley, Y.Xia, E.R.Dufresne, M.A.Reed. Nano Lett., 6, 1822 (2006)

