

# Синтез на сребърни наночастици във воден разтвор и изследване на оптичните им свойства

*Синтезната процедура в това упражнение е разработена от доц. д-р П. Василева въз основа на процедурата, предложена от S.D. Solomon, M. Bahadory, A.V. Jeyarajasingam, S.A. Rutkowski, C. Boritz, и L. Mulfinger, Journal of Chemical Education, 84, 322-325, (2007).*

## Предмет и цели

1. Ще бъдат синтезирани сребърни наночастици по химичен редукиционен метод, ще бъде снет техният UV-Vis абсорбционен оптичен спектър и от него ще бъде определен средният им диаметър.
2. Ще бъде наблюдавано агрегиране на наночастиците вследствие на прибавяне на електролит.
3. Сребърните наночастици ще бъдат допълнително стабилизирани посредством прибавяне на полимер.

## Теоретична част

Нанотехнологиите боравят с материали, които са с размери от порядъка на нанометри, приблизително между 1 и 100 nm ( $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ). Свойствата на металните наночастици силно се различават от тези на обемните материали, изработени от същия метал. Например: металното сребро е сивкаво (сребристо), докато водната дисперсия на сребърни наночастици, която ще бъде получена при тази синтеза, е прозрачно жълта. Образуването на сребърни наночастици може да бъде регистрирано с просто око именно по тази промяна в цвета на реакционната смес – от безцветна до жълто оцветена. Оптичните свойства на наночастиците на благородните метали са били познати още от древността, когато фини метални частици са били използвани за изработване на църковните витражи. Сребърните наночастици са оцветявали стъклото в жълто, докато златните наночастици са били използвани за получаване на рубинено червено стъкло.

Наноразмерната система, която ще бъде изследвана в това лабораторно упражнение, е колоидно сребро, но подобна процедура може да бъде използвана и за синтез на златни наночастици. Колоидът представлява наноразмерни сребърни

частици, диспергирани във воден разтвор. Частиците са с отрицателен повърхностен заряд и остават диспергирани в разтвора продължително време, поради електростатичното им отблъскване.

Ако към колоидния разтвор се прибави електролит, наночастиците агрегират в кластери и дори могат да образуват монослой от сребърни наночастици на повърхността на съда. Този процес е съпроводен с промяна на оптичните свойства на сребърния колоид. Промените в агрегационното състояние на сребърните наночастици ще бъдат проследени с UV-Vis абсорбционна спектроскопия.

### ***Абсорбционна спектроскопия***

Абсорбционната спектроскопия е аналитична техника, използвана както за идентифициране на веществата, така и за количественото им определяне. Методът се основава на взаимодействие на електромагнитното лъчение с материята. Чрез абсорбция на електромагнитно лъчение електроните в атомите или молекулите на веществата могат да бъдат „възбудени” и да преминат от едно енергетично състояние на друго. Такъв електронен преход става, само ако енергията на електромагнитното лъчение е равна на разликата в енергиите на двете състояния. Енергиите на електронните състояния варират в зависимост от вида на атома или молекулата. Следователно, енергията на абсорбираното лъчение от едно вещество обикновено се различава от тази, погълната от друго вещество. Например: разтвор на сребърни наночастици силно поглъща лъчение в близост до дължини на вълните 400 nm и 300 nm, което се дължи съответно на s-p (в зоната на проводимост) и d-s (между зоните) електронни преходи. (Единици за дължина на вълната обикновено се използват за идентифициране на лъчение във видимата област на електромагнитния спектър; дължината на вълната е обратно пропорционална на енергията на прехода.) Доколкото дължините на вълните на лъчението, което се абсорбира от различни по химична природа частици, зависи от енергетичните състояния в частицата, абсорбционният спектър може да се използва за идентифициране на веществото.

### ***Цвят***

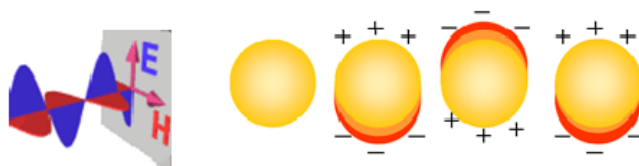
Електромагнитното лъчение изглежда бяло, ако в него присъстват всички дължини на вълните от 350 до 750 nm. Бялата светлина е съставена от различни цветове – червена, оранжева, жълта, зелена, синя, индиго и виолетов светлина. Когато една химична форма поглъща избрана част от видимия спектър на светлината, тя се оцветява. Например: разтвор на златни наночастици е червено оцветен, защото силно поглъща

светлина при дължини на вълните 520 nm (зелена светлина) и 450 nm (синя светлина). Червеният цвят на разтвора е резултат, получен при изваждане от бялата светлина на зелената и синята компоненти. Цветът на разтвора е съчетание на всички цветове, пропуснати (не абсорбирани) от частиците в него. Когато разтворът абсорбира светлина само в една област от видимата част на спектъра, цветът на разтвора е допълнителният цвят на този на абсорбираната от него светлина. Цветовете, допълнителните цветове и съответните дължини на вълните са обобщени в таблицата по-долу:

<i>Дължина на вълната (nm)</i>	<i>Абсорбиран цвят</i>	<i>Допълнителен цвят</i>
650-780	червен	синьозелен
595-650	оранжев	зеленикавосин
560-595	жълтозелен	виолетов
500-560	зелен	червеновиолетов
490-500	синкавозелен	червен
480-490	зеленикавосин	оранжев
435-480	син	жълт
380-435	виолетов	жълтозелен

### ***Спектроскопия и цвят на колоидните частици***

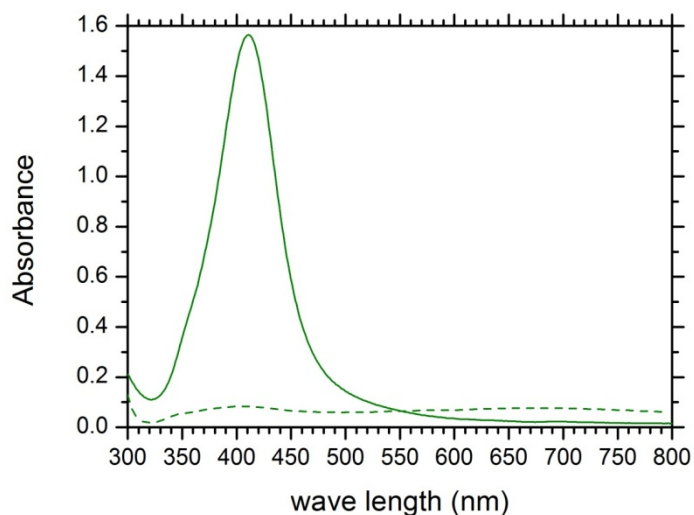
Водните дисперсии на наночастици от злато, сребро и мед са интензивно оцветени, поради възбуждането в тях при облъчване със светлина на електронна вълна, наречена повърхностен плазмон. Взаимодействието на електромагнитни вълни с метални наночастици опростено може да се опише по следния начин: Променливото електрично поле на електромагнитната вълна предизвиква непрекъснато преразпределение на плътността на проводящите електрони, т.е. периодично променяща се диполна поляризация с честота, равна на тази на вълната.



*Схематично представяне на взаимодействието на електромагнитна вълна с метални наносфери. Индуцира се дипол, чиито трептения са синфазни с електричното поле на вълната.*

Индуцирането на дипол е свързано с отместване на електронния газ спрямо равновесното му положение. При взаимодействието на последния с йоните на металната кристална решетка възниква връщаща сила от еластичен тип (като при хармоничен осцилатор), с която са свързани точно определени честоти на трептене, наречени резонансни честоти. Когато падащата електромагнитна вълна съдържа честота, равна на някоя от тези честоти, настъпва резонанс, известен като локализиран повърхностно плазмонен резонанс. При резонанс енергията на лъчението непрекъснато се предава на електроните и поради ударите им с йоните се преобразува в топлина. В резултат на това в разтвор на метални наночастици може да се наблюдава интензивно светоразсейване или поглъщане обикновено в UV-Vis областта, което предизвиква интензивно оцветяване на техните разтвори.

Абсорбцията на светлина от водни дисперсии на металните наночастици зависи от *формата* и *размера* на наночастиците. Частици с по-голям размер и по-силно изразена анизотропия абсорбират при по-големи дължини на вълните от по-малките наночастици с форма, по-близка до сферична.



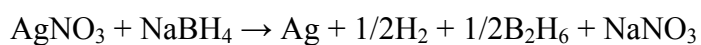
*Примерни спектри на Ag наночастици преди (—) и след (- - -) агрегирането им*

Описаното по-горе индуциране на резонансна диполна поляризация предполага частицата да е достатъчно малка в сравнение с дължината на възбуждащата вълна. Това е причината за потискането и изчезването на характерната абсорбция при агрегирането на наночастици, а също и в обемни метали. Когато частиците агрегират, дължината на вълната на абсорбираната светлина се променя. Това се случва, когато към разтвора на наночастици се прибави електролит – получават се кластери от наночастици или дори

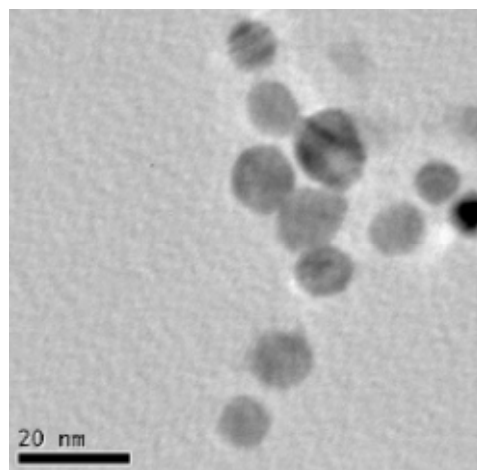
монослой от наночастици върху повърхността на съда. Това слепване на наночастиците променя техния цвят по начин, подобен на промяната в цвета, свързана с изменения в размера и формата на наночастиците. Действително, когато две наночастици се слепят, абсорбцията им е подобна на единична пръчковидна частица, с дължина, равна на сумата от диаметрите на двете частици.

### ***Синтезен метод***

Сребърните наночастици се получават чрез прибавяне на излишък от разтвор на редуциращ агент натриев борхидрид,  $\text{NaBH}_4$ , към разтвор на сребърен нитрат,  $\text{AgNO}_3$ :



Използваният в процедурата метод води до получаване на сребърни наночастици с диаметри в интервала 10-14 nm. ТЕМ микрографията вдясно показва, че средният диаметър на наночастиците е  $12 \pm 2$  nm.



### ***Спектроскопия и размер на сребърните наночастици***

Дължината на вълната на абсорбционния максимум за Ag наночастици със среден диаметър 12 nm е около 400 nm. Най-общо, колкото средният размер на наночастиците е по-голям, толкова абсорбционният максимум ( $\lambda_{\text{max}}$ ) е изместен към по-големите дължини на вълните и абсорбционната ивица е по-широка (полуширината на абсорбционната ивица се означава като FWHM), както може да се види от таблицата по-долу:

<b>Размер на частиците, nm</b>	<b><math>\lambda_{\text{max}}</math>, nm</b>	<b>FWHM</b>
10-14	395-405*	50-70
35-50	420	100-110
60-80	438	140

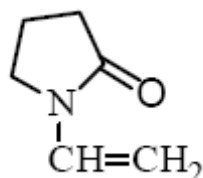
\*  $\lambda_{\text{max}}$  може да варира при различните проби, синтезирани по една и съща процедура

### ***Агрегиране на Ag наночастици***

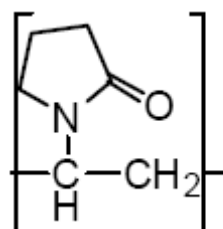
Получените по описаната синтезна процедура сребърни наночастици са електростатично стабилизирани от слоя борхидридни йони,  $\text{BH}_4^-$ , сорбирани на

повърхността им. Соли като натриев хлорид, NaCl, или калиев йодид, KI, екранират отрицателните повърхностни заряди, което позволява наночастиците да се слепват и да образуват агрегати. За да се предотврати агрегирането на наночастиците, те се обвиват с полимерна обвивка от поливинилпиродон или поливинилов алкохол (PVA).

Структурата на мономера винилпиролон и на повтарящото се звено в PVP са показани по-долу:



*Винилпиролон*



*Повтаряща се единица в PVP*

PVP инхибира агрегирането на наночастиците и стабилизира сребърните наночастици, дори и когато към колоидния разтвор се добавя сол.

## **Апаратура**

UV-Vis абсорбционният спектър на сребърния зол (колоидната дисперсия от сребърни наночастици се нарича зол) се измерва след инструкции от преподавателя с помощта на спектрофотометър Evolution 300 (Thermo Scientific, USA), като данните за абсорбцията,  $A$ , се запизват с резолюция 1 nm.

## **Предпазни средства и изхвърляне на отпадъците**

При експерименталната работа в лабораторията трябва да се използват предпазни очила и ръкавици. Сребърният нитрат е разяждащ и оцветява кожата. Всички отпадни разтвори трябва да се изхвърлят в контейнера за отпадъци.

## **Синтезна процедура**

Всички стъклени съдове се почистват след употреба чрез накисване в алкохолен разтвор на KOH.

### **Част А Синтез на сребърни наночастици във водна дисперсия**

1. Предоставени ви са два разтвора: 0.0010 mol/L AgNO<sub>3</sub> и 0.0020 mol/L NaBH<sub>4</sub>.
2. С градуиран цилиндър прехвърлете 12 mL от разтвора на NaBH<sub>4</sub> с концентрация 0.0020 mol/L в Ерленмайерова колба от 100 mL. Поставете Ерленмайеровата колба в ледена баня. Оставете разтворът да се охладя в продължение на 20 минути.

**Забележка:** Разтворът на NaBH<sub>4</sub> трябва да бъде свежо приготвен.

3. Поставете в Ерленмайеровата колба котвичка, центрирайте върху плочата на магнитната бъркалка и включете разбъркването.



4. С градуиран цилиндър измерете 4 mL от разтвора на  $\text{AgNO}_3$  с концентрация 0.0010 mol/L. С помощта пластмасова пастъор-пипета прибавяйте на капки разтвора на  $\text{AgNO}_3$  в Ерленмайеровата колба със скорост приблизително 1 капка/секунда, докато се изчерпа цялото количество. Това би трябвало да продължи около 1-2 минути при непрекъснато разбъркване. След прибавянето на около 1 mL от разтвора на  $\text{AgNO}_3$ , реакционната смес би трябвало да стане бледо

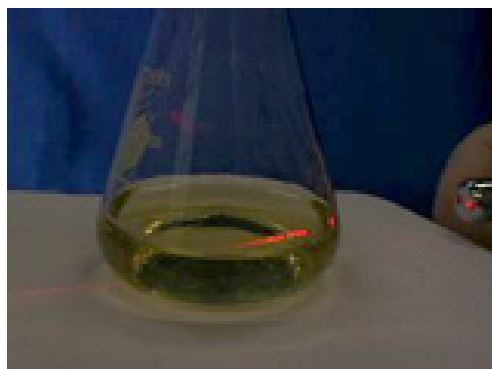


жълта. След прибавяне на цялото количество разтвор на  $\text{AgNO}_3$ , цветът на получения разтвор трябва да бъде наситено жълт.

5. Спрете разбъркването веднага след като прибавите последната капка от разтвора на  $\text{AgNO}_3$  и извадете котвичката от реакционната смес.

**Внимание:** Ако оставите реакционната смес да се разбърква след като сте прибавили цялото количество разтвор на  $\text{AgNO}_3$ , веднага ще започне агрегиране, съпроводено с потъмняване на жълтия цвят на разтвора, превръщането му във виолетов, след това в зеленикав – наблюдава се утаяване на частиците.

6. Продуктът трябва да бъде прозрачно жълт при приключване на реакцията и да остане такъв, макар че в някои случаи може да стане по-тъмен. Запишете какъв е външният вид на вашия продукт, веднага след като сте спрели разбъркването и сте изчакали около 5 минути.



**Забележка:** Прозрачно жълтият цвят на разтвора на сребърните наночастици се запазва в продължение на седмици, дори месеци.

**Част В Снемане на UV-Vis абсорбционния спектър на сребърните наночастици**

1. Разрежете разтвора на продукта с дестилирана вода преди да снемете UV-Vis абсорбционния спектър, така че интензитетът на абсорбционната ивица при около 400 nm да бъде в интервала 0.5 - 1.

**Забележка:** Ако вашият продукт е агрегирал и изглежда зелен на цвят, синтезата трябва да се повтори. В противен случай, преподавателят трябва да ви предостави материал, за да изпълните части В и С от упражнението.

2. Измерете абсорбцията на разредения разтвор на сребърни наночастици (с резолюция 1 nm) в интервала 350 nm - 650 nm (спектрофотометър Evolution 300, Thermo Scientific, USA).

**Забележка:** Изхвърлете разредения разтвор на Ag наночастици в контейнера за отпадъци.

3. Представете данните графично в координати Абсорбция/Дължина на вълната.

4. Определете дължината на вълната, при която интензитетът на абсорбция е максимален,  $\lambda_{max}$ , и определете полуширината на пика (FWHM). Сравнете с данните от таблицата в упътването и определете средния диаметър на сребърните наночастици.

### **Част С Агрегиране и стабилизация на сребърните наночастици**

1. Поставете около 2 mL от прозрачния жълт разтвор на продукта (без да се разрежда) в чиста епруветка. Прибавете 1 капка от разтвора на NaCl с концентрация 1.5 mol/L и запишете наблюдаваните промени.

2. Повторете Стъпка 1 като използвате друга чиста епруветка. Преди да прибавите солта, към разтвора на наночастиците добавете 1 капка от разтвора на PVP със състав 0.3%. След това прибавете 1 капка от разтвора на NaCl с концентрация 1.5 mol/L и запишете промяната в цвета на разтвора. Разтворът на наночастиците би трябвало да остане прозрачно жълт и стабилен.

3. За да определите минималната концентрация на разтвора на PVP, която е необходима за стабилизиране на зола:

Направете последователни разреждания на 0.3 % разтвор на PVP и повторяйте Стъпка 2 докато достигнете до разреждане, при което се наблюдава промяна в цвета на разтвора на сребърните наночастици, която е индикация за агрегиране. За разрежданията използвайте градуиран цилиндър

**Забележка:** Исканото разреждане на разтвора на PVP с дестилирана вода може да надвиши обемното отношение 1:10.



**ПРОТОКОЛ**  
**ДАНИИ И РЕЗУЛТАТИ**  
**ЗА СРЕБЪРНИТЕ НАНОЧАСТИЦИ ВЪВ ВОДНА ДИСПЕРСИЯ**

Име \_\_\_\_\_ Дата \_\_\_\_\_

**Част А Синтез на сребърни наночастици във водна дисперсия**

Запишете външния вид на вашия продукт.

**Част В Снемане на UV-Vis абсорбционния спектър на водна дисперсия на сребърни наночастици**

Разреждане: \_\_\_\_\_

Графично представяне на UV-Vis абсорбционния спектър:

Определяне на:

$\lambda_{\max}$  \_\_\_\_\_ nm                      FWHM \_\_\_\_\_ nm

От получените данни за UV-Vis абсорбционния спектър и таблицата в Теоретичната част, определете какъв е размерът на сребърните наночастици, получени по проведената синтезна процедура.

$D_{av}$  \_\_\_\_\_ nm

### Част С Агрегиране и стабилизация на сребърните наночастици

PVP, mass %

Цвят след прибавяне на разтвора на NaCl, 1.5 mol/L

0

0.3 %

Минимална стабилизираща концентрация на PVP: \_\_\_\_\_ %

#### Отговорете на въпросите:

1. Колко сребърни атоми се съдържат в сребърна наночастица с диаметър 12-nm. Приемете, че всеки сребърен атом заема обем на куб с ръб 0.3 nm. (Обем на сфера =  $\frac{4}{3} \pi r^3$ )
2. Като приемете, че всички сребърни атоми в реакционната смес са редуцирани, изчислете броя на получените при синтезата сребърни наночастици с диаметър 12-nm.