

Т. Булавінець, І. Я. Яремчук, Я. В. Бобицький
Національний університет "Львівська політехніка"

СИНТЕЗ ТА ФОТОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ СРІБЛА

© Булавінець Т., Яремчук І. Я., Бобицький Я. В., 2017

Наведено результати дослідження впливу електромагнітного випромінювання на зміну геометричної форми сферичних наночастинок срібла, отриманих методом фотостимульованого відновлення іонів срібла із сольового розчину (AgNO_3). Показано, що використання світлових потоків є ефективним способом модифікації геометричних параметрів отриманих наночастинок завдяки їхній властивості поглинати випромінювання певної довжини хвилі. Це дає змогу зміщувати робочий діапазон довжин хвиль до довгохвильовішої області спектра.

Ключові слова: наночастинок срібла, колоїд, синтез, фотостимульоване відновлення, фотодинамічні властивості, плазмонний резонанс.

T. Bulavinets, I. Yaremchuk, Ya. Bobitski
Lviv Polytechnic National University

SYNTHESIS AND PHOTODYNAMIC PROPERTIES OF COLLOIDAL SILVER SOLUTIONS

© Bulavinets T., Yaremchuk I., Bobitski Ya., 2017

This work presents the results of research the electromagnetic radiation influence on the change in the geometric shape of spherical silver nanoparticles, obtained by method of photostimulated recovery of Ag ions from salt solution (AgNO_3). Crystalline sodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) was used to recover Ag by anions of citrate acid. Due to adsorption on the surface of silver nanoparticles and creating electrostatic barrier that prevents aggregation of silver nanoparticles, sodium citrate was also used as a stabilizer.

Using light for the controlled synthesis and shape changing of silver nanoparticles are very perspective. Light can significantly affect on the formation and growth of nanoparticles. This work show, that using of photon fluxes is an effective way to modifying the spatial shape of nanoparticles, since nanoobjects have the ability to absorb a certain wavelength. This allows shifting the working range of wavelengths to the longer-wavelength region of the spectrum.

The research of the light influence on silver nanoparticles was carried out by irradiating silver colloids by LED-diodes with power 1W and wavelengths 525 nm, 465 nm and 623 nm during 6 days under similar conditions. It is shown that an additional absorption peak has appeared on the absorption spectra for all samples, irradiating by different wavelengths. This is linked to a partial change in the geometrical shape of the nanoparticles.

The theoretical prediction of the size of silver nanoparticles and the plasmon resonance peak position on the spectral scale were carried out by principle of the dipole equivalence. The comparison of the calculated dependences of the absorption coefficient of synthesized silver nanoparticles from the wavelength with the experimental ones was carried out.

Key words: silver nanoparticles, colloid, synthesis, photostimulated recovery, photodynamic properties, plasmon resonance.

Вступ

Останніми роками унікальні властивості наночастинок благородних металів привертають все більшу увагу дослідників. Сучасні можливості та досягнення у синтезі наноматеріалів викликають значний інтерес та зумовлюють широке застосування наночастинок практично у всіх сферах

діяльності людини. Завдяки цікавим фізико-хімічним, біологічним, каталітичним та бактерицидним властивостям [1–3] наночастинки срібла використовують не тільки для розв’язання задач електроніки, а й енергетики, фотоніки, екології та біомедицини [4, 5].

Сьогодні відома низка методів синтезу наночастинок благородних металів різної конфігурації [6], а можливість керованого отримання наночастинок відкриває нові можливості та перспективи використання таких нанооб’єктів. Однак проблема саме керованого процесу утворення та росту наночастинок різних розмірів та форм все ще досліджена недостатньо. Загальний метод контролю характеристик утворених наночастинок ґрунтується на тестуванні різних їх параметрів за допомогою “спроб і помилок”. Реальні механізми утворення наночастинок, а також вплив параметрів синтезу на процес росту залишаються невивченими. Відкритим питанням сучасної фізичної хімії є і вдосконалення умов і методів синтезу наночастинок срібла та стабілізації їх колоїдів.

У цій роботі досліджено вплив електромагнітного випромінювання на утворення наночастинок срібла та зміну їх геометричної форми за допомогою методу фотостимульованого відновлення іонів срібла із сольового розчину. Застосування світла для контролю процесу керованого утворення та росту наночастинок доволі перспективне. Оскільки нанооб’єкти мають здатність поглинати випромінювання певної довжини хвилі, то використання фотонних потоків є ефективним засобом для модифікації просторової форми наночастинок [7, 8]. Фотостимульоване відновлення порівняно з хімічними методами синтезу має певні переваги. Утворені колоїдні розчини відрізняються вищою чистотою утворених наночастинок та не потребують охолодження. Крім того, у разі фотостимульованого відновлення можливий синтез наночастинок і в твердих середовищах, і за низьких температур.

Матеріали та методи

Для фотостимульованого відновлення іонів Ag^+ до Ag^0 використано розчин нітрату срібла (AgNO_3).

Для прискорення реакції відновлення додатково використано кристалічний цитрат натрію ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Аніони цитратної кислоти також виступають як стабілізатори за рахунок їх адсорбції на поверхні утворених наночастинок срібла і створюють електростатичний бар’єр, який не дає змоги наночастинкам агрегувати між собою [9]. Цитрат натрію належить до органічних речовин, він не токсичний, застосовується в харчовій промисловості та у виробництві фармацевтичних препаратів, а отже, може бути використаний в лабораторних умовах. А його використання у синтезі наночастинок срібла дає змогу отримати стабільні біосумісні колоїди наночастинок срібла різних розмірів та форм. Вказані комерційні матеріали використано без додаткової фільтрації. Усі розчини реагентів були приготовлені у дистильованій воді.

Синтез колоїдів срібла здійснювався за два етапи. Першим етапом було утворення наночастинок Ag за допомогою фотостимульованого відновлення іонів срібла із сольового розчину. Під час експерименту 10 мл $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину AgNO_3 опромінювали напівпровідниковим лазером з довжиною хвилі випромінювання $\lambda = 445$ нм та потужністю 1 Вт протягом 20 хв. До цього розчину крапельно додавали 50 мл $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину цитрату натрію. Під час процесу фотовідновлення розчин безперервно змішувався. Першу реакцію можна було спостерігати уже через 4 хв опромінення. Досліджуваний розчин почав змінювати колір під впливом лазерного випромінювання від безбарвного до темно-коричневого, що свідчить про утворення у розчині наночастинок срібла сферичної форми [10].

Наступним етапом роботи було дослідження впливу електромагнітного випромінювання на процес росту наночастинок срібла та зміну їх геометричної форми. Для цього утворені колоїди срібла опромінювали RGB діодами потужністю 1 Вт за однакових умов протягом шести діб. Зміну кольору розчинів можна було спостерігати уже через 20 год опромінення. Зміна кольору розчинів свідчить про зміну форми, а отже, і зміну положення піка спектра поглинання на спектральній шкалі, що відповідає плазмонному резонансу.

Теоретичне прогнозування положення піка плазмонного резонансу на спектральній шкалі та розміру наночастинок срібла здійснено з використанням принципу дипольної еквівалентності [11]. Цей метод активно використовується для опису процесу розсіювання випромінювання та здатний

надати аналітичне рішення взаємодії між плоскою хвилею світла, що падає, і сферою довільного розміру, оточеною однорідним середовищем.

Дослідження поглинання отриманого колоїдного розчину виконано за допомогою спектрофотометра СМ 2203.

Результати та обговорення

Для отриманих методом фотостимульованого відновлення колоїдних розчинів срібла виміряно коефіцієнт поглинання та визначено положення піка плазмонного резонансу на спектральній шкалі.

На рис. 1 показано результати теоретичного моделювання положення піка поглинання колоїдного розчину наночастинок срібла та їх порівняння із даними, одержаними під час вимірювання поглинання отриманого колоїду.

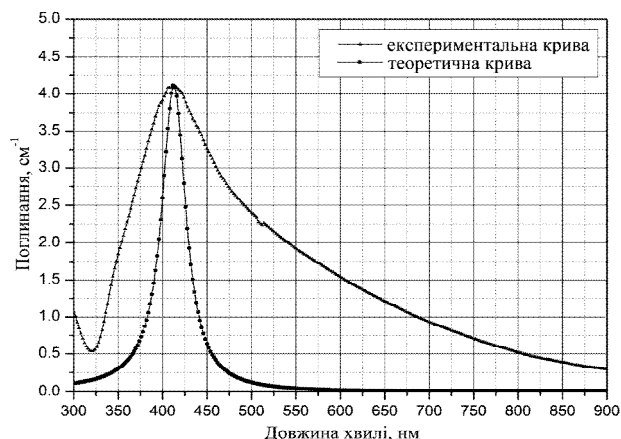


Рис. 1. Спектри поглинання наночастинок срібла, отримані в результаті теоретичного моделювання, та синтезованих колоїдів методом фотостимульованого відновлення

З рис. 1 видно, що теоретично розрахована крива поглинання колоїдного розчину срібла добре корелює з результатами, отриманими експериментально. Положення піка поглинання на спектральній шкалі характерне для Ag і міститься в області довжин хвиль 380–440 нм. Враховуючи теоретичні розрахунки з використанням принципу дипольної еквівалентності [11], можна припустити, що середній розмір утворених наночастинок срібла не перевищує 43 нм.

Для дослідження впливу світлового випромінювання на зміну геометричної форми утворених наночастинок здійснено їх опромінення LED діодами потужністю 1 Вт з довжинами хвиль випромінювання 623 нм у червоній області (рис. 2, а), 525 нм у зеленій області (рис. 2, б) та 465 нм у синій області (рис. 2, в).

На рис. 2 показано зміну форми та положення піка поглинання колоїдів срібла, які опромінювали щодо початкового (рис. 1), отриманого для сферичних наночастинок. На кривій, що описує поглинання освітлених червоним випромінюванням наночастинок (рис. 2, а), з'явився додатковий пік поглинання на довжині хвилі 510 нм, не характерний для сферичних наночастинок срібла. У разі освітлення зеленим випромінюванням додатковий пік поглинання бачимо на довжині хвилі 475 нм, а за опромінення синім – на довжині хвилі 480 нм.

Відомо, що положення піка плазмонного резонансу на спектральній шкалі залежить від розміру, форми та матеріалу наночастинок. Оскільки в роботі синтезовано розчин срібних наночастинок одного розміру, припускаємо, що виникнення додаткового піка поглинання (рис. 2) пов'язане із частковою зміною форми наночастинок.

У кожному досліджуваному зразку можна було спостерігати зміну кольору розчину після опромінювання, а на спектрах поглинання бачимо виникнення додаткових піків поглинання (рис. 3), однак інтенсивність піків поглинання, що відповідають початковому, отриманому для сферичних наночастинок, залишилась найвищою. Це свідчить про те, що не всі утворені наночастинок срібла в розчині змінили свою геометричну форму. Можна припустити, що такий ефект пов'язаний із високою концентрацією наночастинок у розчині за вказаного часу опромінювання.

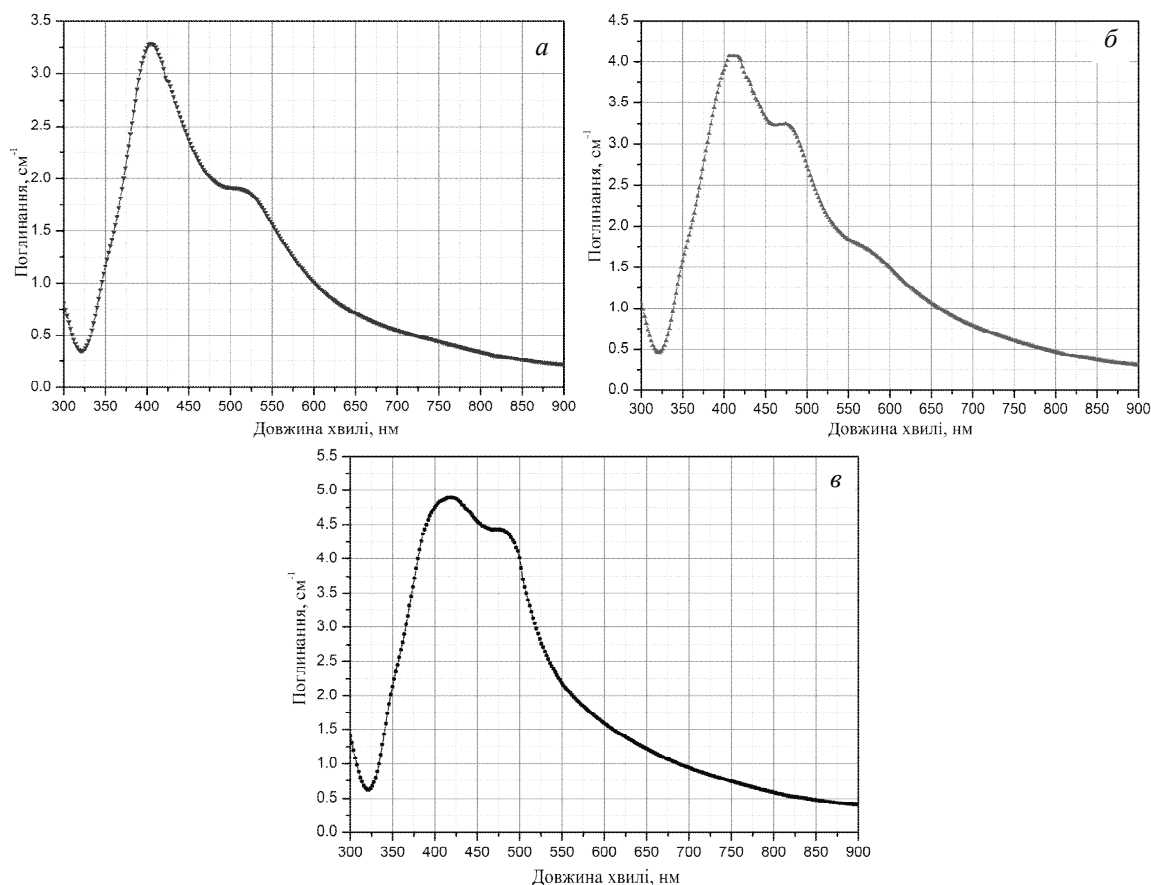


Рис. 2. Спектри поглинання колоїдів срібла, опромінені LED діодами з довжинами хвиль: а – 623 нм; б – 525 нм; в – 465 нм

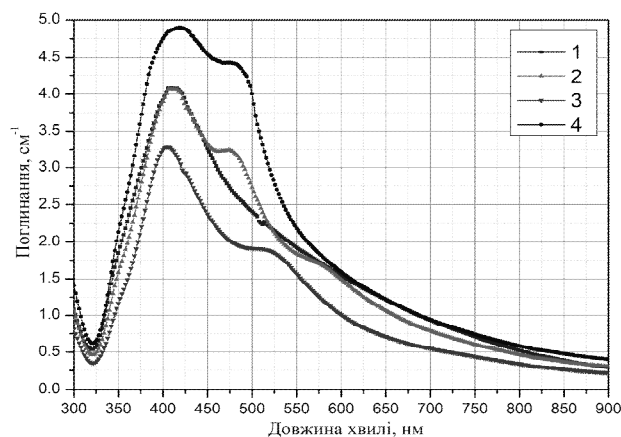


Рис. 3. Спектри поглинання до (1) та після опромінення отриманих зразків колоїдів срібла зеленим (2), червоним (3) та синім (4) випромінюванням

Висновки

У роботі наведено результати дослідження впливу світлового випромінювання на зміну геометричної форми сферичних наночастинок срібла, отриманих методом фотостимульованого відновлення іонів срібла з розчину солі срібла (AgNO_3).

Здійснено теоретичне прогнозування положення піка плазмонного резонансу на спектральній шкалі та розміру синтезованих наночастинок срібла. Для оцінки достовірності отриманих результатів проведено порівняння теоретично розрахованих та експериментальних залежностей коефіцієнта поглинання від довжини хвилі для синтезованих наночастинок срібла. Положення піка поглинання отриманих колоїдів на спектральній шкалі характерне для срібла і розташоване на довжині хвилі 410 нм.

Завдяки властивості наносрібла поглинати випромінювання певної довжини хвилі, використання фотонних потоків є ефективним та перспективним способом модифікації геометричних параметрів наночастинок. Зміна кольору отриманих колоїдів срібла, а отже, і зміна форми під впливом електромагнітного випромінювання відбулися через 20 год. Мінімальний зсув додаткового піка поглинання спостерігається під час опромінення колоїдного розчину срібла зеленим випромінюванням. Зміщення відбулося на 65 нм у більш довгохвильову область спектра. Під час опромінення колоїду випромінюванням з довжиною хвилі 623 нм зміщення додаткового піка поглинання максимальне і становить 100 нм, однак він слабо виражений. Це свідчить про те, що зміна форми наночастинок під час опромінення червоним світлом відбувається недостатньо ефективно. Інтенсивність додаткового піка поглинання колоїду, опроміненого синім світлом, щодо початкового значення максимальна. Отже, випромінювання з довжиною хвилі випромінювання 465 нм найефективніше впливає на зміну геометричних параметрів наночастинок срібла.

1. *Antimicrobial effects of silver nanoparticles* / Kim J. S., Kuk E., Yu K. N. et al // *Nanomedicine*. 2007. Vol. 3. No 1. P. 95–101. 2. *Наночастинки срібла: антибактеріальні та антифунгальні властивості* / О. М. Важнича, Н. О. Боброва та ін. // *Фармакологія та лікарська токсикологія*. 2014. № 2 (38). С. 3–11. 3. *Biomedical applications of plasmon resonant metal nanoparticles* / Liao, Hongwei, Colleen L. Nehl, and Jason H. Hafner // *Nanomedicine*. 2006. Vol. 1, No. 2, P. 201–208. 4. *Toward plasmonic solar cells: protection of silver nanoparticles via atomic layer deposition of TiO₂* / Standridge, Stacey D. and al // *Langmuir*. Vol. 25. No. 5. P. 2596–2600. 5. *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes* / Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M. A. // *Chemical reviews*. 2005. Vol. 105, No.4. P. 1025–1102. 6. Alemu Negash. *Optical Properties of Nanostructured Noble Metals and Their Emerging Applications* // Editorial Board 23, Vol. 10, No. 1, P. 23–31. 7. Maier S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications* // Springer Science & Business Media. 2007. 8. *Залежність сенсорних властивостей наночастинок срібла від їхньої форми* / Грігель В. А., Гончарук Д. О. та ін. // *Наук. вісник ЧНУ. Вип. 683: Хімія*. 2014. – С. 42–48. 9. *Continuous synthesis of monodispersed silver nanoparticles using a homogeneous heating microwave reactor system* / M. Nishioka, M. Miyakawa, H. Kataoka, H. Koda, K. Sato, T. Suzuki // *Nanoscale*. 2011. Vol. 3. P. 2621–2626. 10. Свиридов В. В. *Химическое осаждение металлов из водных растворов*. Университетское. 1987. 11. Хлебцов Н. Г. *Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом (Обзор)* // *Квантовая электроника*. 2008. Т. 38. № 6. С. 504–529.

References

1. Kim J. S., Kuk E., Yu K. N. et al (2007) “Antimicrobial effects of silver nanoparticles” *Nanomedicine*, vol. 3, no. 1, P. 95–101. 2. Важнича О. М., Боброва Н. О. та ін. (2014) “Наночастинки срібла: антибактеріальні та антифунгальні властивості” *Фармакологія та лікарська токсикологія*, том 38, № 2, С. 3–11. 3. Liao Hongwei, Colleen L. Nehl, and Jason H. Hafner (2006) “Biomedical applications of plasmon resonant metal nanoparticles” *Nanomedicine*, vol. 1, no. 2, pp. 201–208. 4. Standridge, Stacey D. and al (2009) “Toward plasmonic solar cells: protection of silver nanoparticles via atomic layer deposition of TiO₂.” *Langmuir*, vol. 25, no. 5, pp. 2596–2600. 5. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M. A. (2005) “Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes” *Chemical reviews*, vol.105, no. 4, pp. 1025–1102. 6. Alemu, Negash. (2015) “Optical Properties of Nanostructured Noble Metals and Their Emerging Applications” Editorial Board 23, vol. 10, no. 1, pp.23–31. 7. Maier S. A. (2007) “Plasmonics: fundamentals and applications” Springer Science & Business Media. 8. Грігель В. А., Гончарук Д. О. та ін. (2014) “Залежність сенсорних властивостей наночастинок срібла від їхньої форми” *Наук. вісник ЧНУ. Вип. 683: Хімія*, с. 42–48. 9. Nishioka M. et al (2011) “Continuous synthesis of monodispersed silver nanoparticles using a homogeneous heating microwave reactor system” *Nanoscale*. vol. 3., pp. 2621–2626. 10. Свиридов, В. В. (1987) “Химическое осаждение металлов из водных растворов” Университетское. 11. Хлебцов Н. Г. (2008) “Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом (Обзор)” *Квантовая электроника*, том 38, № 6, с. 504–529.