

УДК 544.77

## Определение условий образования наночастиц серебра при восстановлении глюкозой в водных растворах

**Е.А. Вишнякова<sup>а\*</sup>, С.В. Сайкова<sup>а</sup>,  
С.М. Жарков<sup>б,а</sup>, М.Н. Лихацкий<sup>в</sup>, Ю.Л. Михлин<sup>в</sup>**

<sup>а</sup> Сибирский федеральный университет,  
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

<sup>б</sup> Институт физики им.Л.В.Киренского СО РАН,  
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50

<sup>в</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Россия 660049, Красноярск, К. Маркса, 42 <sup>1</sup>

Received 02.03.2009, received in revised form 10.03.2009, accepted 25.03.2009

*В статье рассматривается простой метод получения в водных растворах наночастиц серебра, которые могут использоваться в качестве зародышей при синтезе несферических наночастиц и композитов на основе серебра. Процесс является экологически безопасным и представляет собой восстановление нитрата серебра глюкозой при микроволновой обработке. Изучено влияние таких условий протекания реакции, как природа восстановителя (глюкоза, аскорбиновая кислота или их смесь), начальная концентрация глюкозы и нитрата серебра, pH, время реакции, найдены оптимальные параметры синтеза. Полученные частицы охарактеризованы методами оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.*

*Ключевые слова: наночастицы серебра, синтез, восстановление глюкозой, микроволновое излучение.*

### Введение

Наночастицы (нч) в последние два десятилетия привлекают особое внимание исследователей благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, связанным со значительной величиной отношения площади их поверхности к объему, и другим размерным эффектам [1]. Так, одно из важнейших свойств серебра – его бактерицидная и противовирусная активность, которая существенно возрастает при использовании наночастиц вследствие

резкого увеличения площади поверхности. Наночастицы перспективны для целого ряда аналитических приложений, в том числе для длительного контроля динамики процессов, протекающих в клетках живых организмов. Особый интерес представляют частицы несферической формы (наностержни, плоские частицы и т.п.), поскольку они обладают анизотропией оптических свойств [2]. Такие частицы серебра также рассматриваются в качестве перспективных добавок, улучшающих качество

\* Corresponding author E-mail address: vishnyakovalena@mail.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

волноводов, могут применяться в других оптических устройствах.

Синтез несферических наночастиц и различных композитных наноматериалов, как правило, проводят в две стадии: получение маленьких сферических частиц серебра размером менее 10-20 нм (зародышей) и их дальнейший рост в определенных условиях с образованием анизотропных наночастиц. Используемый метод синтеза, условия его осуществления в значительной степени влияют на многие свойства образующихся частиц: электронную структуру и состояние поверхности, устойчивость и характер взаимодействия со средой, и, следовательно, на их поведение при приготовлении более сложных структур. Чаще всего для получения зародышей применяют методы, основанные на восстановлении ионов металлов в водных растворах в присутствии высокомолекулярных соединений и ПАВ в качестве стабилизаторов [3], и приемы испарения и конденсации металлов. Морфология образующихся продуктов также в большой степени зависит от выбора восстановителя и условий проведения реакции. В связи с быстрым ростом объемов синтеза все более важной становится задача применения экологически безопасных реагентов. Так, весьма токсичен широко применяемый для получения наночастиц благородных металлов боргидрид натрия [4]. Такие реагенты, как глюкоза или аскорбиновая кислота, являются экологически безопасными и биологически совместимыми веществами, однако для синтеза наночастиц серебра использовались лишь в немногих работах. В частности, в работе [5] синтезировали наночастицы серебра размером менее 10 нм при восстановлении D-глюкозой в присутствии крахмала с помощью микроволнового излучения. В работе [6] была предложена методика получения сферических частиц серебра в автоклаве восстанов-

лением глюкозой в щелочной среде с использованием ПВП при 180 °С. Были получены наночастицы серебра размером примерно 80 нм. В работе [7] были получены частицы размером от 25 до 450 нм при восстановлении аммиачного комплекса серебра с помощью глюкозы, галактозы, мальтозы и лактозы при комнатной температуре, для активации восстановления использовали гидроксид натрия.

Таким образом, в описанных методиках применяются жесткие условия либо высокие концентрации ПАВ, образуются обычно крупные частицы, непригодные для использования в качестве зародышей. Кроме того, практически не рассматривается влияние различных факторов на получение требуемых наночастиц серебра, механизм их образования.

В данной работе исследован процесс восстановления серебра в водных растворах с помощью «зеленых» реагентов – глюкозы, а также аскорбиновой кислоты, в отсутствие какого-либо дополнительного стабилизатора. Определены оптимальные условия синтеза наночастиц серебра размерами порядка 10 нм, которые могут быть использованы в качестве зародышей (seeds). Полученные продукты охарактеризованы методами оптической спектроскопии поглощения, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

### Экспериментальная часть

В типичной методике синтеза к раствору (10 мл) нитрата серебра определенной концентрации (0,0001 М – 0,005 М) добавляли такой же объем раствора восстановителя (0,001 М – 0,05 М) и доводили pH до заданного значения с помощью раствора аммиака. В качестве восстановителей применяли аскорбиновую кислоту, глюкозу. Полученные растворы об-

рабатывали в микроволновой печи в течение 10 минут при мощности 700 Вт. Микроволновое излучение обеспечивает быстрое и равномерное нагревание всего объема реакционного раствора, что приводит к однородности в условиях нуклеации и роста зародышей и, в конечном итоге, к получению наночастиц наименьшего размера и одинаковой формы [8]. Для синтеза использовали дистиллированную воду и реактивы квалификации «хч».

Оптические спектры поглощения Ag гидрозоль регистрировали при комнатной температуре в области 300-700 нм на спектрофотометре Analyticjena в кварцевой кювете, длина оптического слоя – 1 см. Концентрацию, размеры, агрегативное состояние наночастиц в растворах определяли по положению и интенсивности полос поверхностного плазмонного резонанса [9]. Седиментационную устойчивость золь оценивали также визуально.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100, укомплектованного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments Inca TEM 250. Исследования проведены при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для приготовления образцов каплю золя наносили на тонкую углеродную пленку и высушивали при комнатной температуре.

Кроме того, полученные частицы изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде с помощью мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P-47 (НТ-МДТ, Москва) на воздухе при комнатной температуре. Зондом служил кремниевый кантилевер с типичной резонансной частотой около 150 кГц. Для наблюдения наночастиц серебра каплю реакционного раствора объемом 5-10 мкл наносили на свежееобновленную поверхность высокоо-

риентированного пирографита, давали ей высохнуть при комнатной температуре; в ряде экспериментов осадок осторожно промывали дистиллированной водой для удаления остатков раствора. Для регистрации фотоэлектронных спектров каплю золя на пирографите высушивали в вакууме шлюзовой камеры спектрометра SPECS (Германия). Спектры записывали при возбуждении немонахроматизированным излучением Mg K $\alpha$  рентгеновской трубки при энергии пропускания энергоанализатора (PHOIBOS 150 MCD-9) 8 эВ (узкие сканы). Вакуум в аналитической камере был не хуже 10<sup>-9</sup> мБар.

### Результаты и обсуждение

Химическое восстановление есть многофакторный процесс и зависит от подбора пары окислитель – восстановитель, их концентраций и условий осуществления процесса. При применении в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты нам не удалось добиться агрегативной устойчивости образующихся коллоидов. В реакционном сосуде образовывался осадок серого цвета, который, в соответствии с данными РФА [10] (рентгенограмма представлена на рис. 1), является металлическим серебром. При использовании глюкозы ( $C(AgNO_3)=0,001$  М;  $C(C_6H_{12}O_6)=0,01$  М) образовывались довольно устойчивые коллоидные растворы желтого цвета, содержащие, судя по наличию и положению максимума  $\lambda=410-420$  нм в оптических спектрах поглощения, наночастицы серебра сферической формы [11].

При изучении влияния концентрации исходного раствора AgNO<sub>3</sub> в интервале 0,0001÷0,005 М установили ( $C(C_6H_{12}O_6) = 0,01$  М), что с её ростом происходит увеличение максимума поглощения при 420 нм (результаты представлены на рис. 2). Окраска раствора при этом изменяется от бледно-желтой до ко-

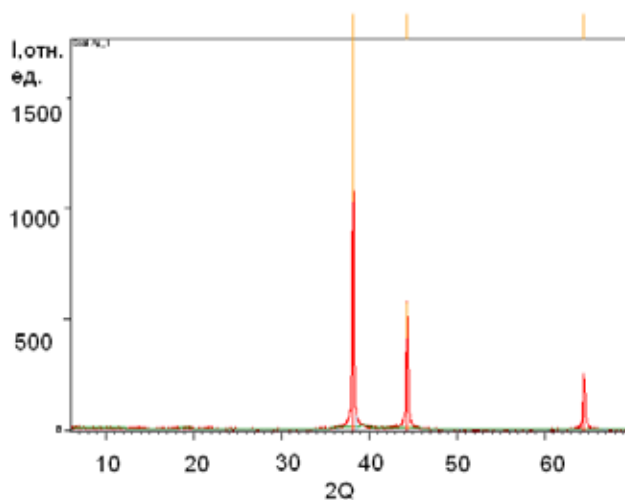


Рис. 1. Рентгенограмма осадка, полученного при восстановлении нитрата серебра аскорбиновой кислотой

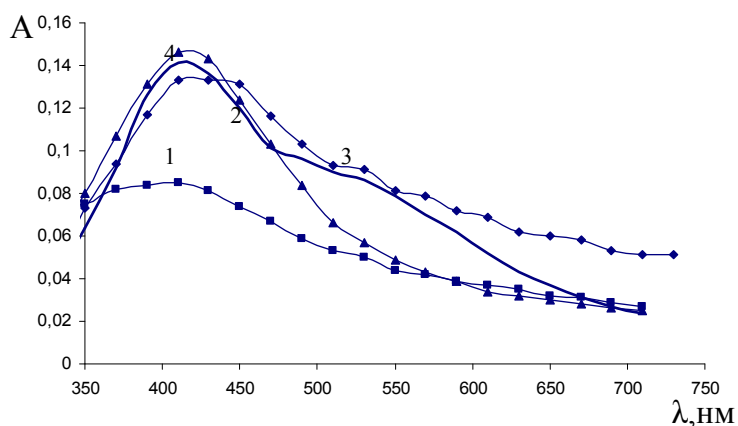


Рис. 2. Влияние начальной концентрации нитрата серебра на оптические спектры поглощения образующихся золь серебра: 1 – 0,0001 моль/л; 2 – 0,0005 моль/л; 3 –  $C(\text{AgNO}_3) = 0,001$  моль/л; 4 –  $C(\text{AgNO}_3) = 0,005$  моль/л

ричевой. Такие изменения, вероятно, связаны с увеличением количества образующихся наночастиц.

С ростом концентрации соли серебра также наблюдается увеличение поглощения при длинах волн больше 500 нм, в некоторых случаях на спектрах видно плечо в интервале 500-550 нм. Такие изменения в спектрах свидетельствуют о вероятном образовании сфероидальных частиц в результате агрегации [12].

Прирост интенсивности в максимуме полосы поглощения (рис. 3) наблюдался и при увеличении концентрации глюкозы в интервале 0,001÷0,050 М (типичная концентрация серебра в опытах равна 0,005 М). Усиление плазмонного резонанса объясняется, по-видимому, повышением скорости восстановления серебра и образования наночастиц. Кроме того, можно отметить, что с увеличением количества восстановителя происходит небольшое (на 20 нм) смещение положения

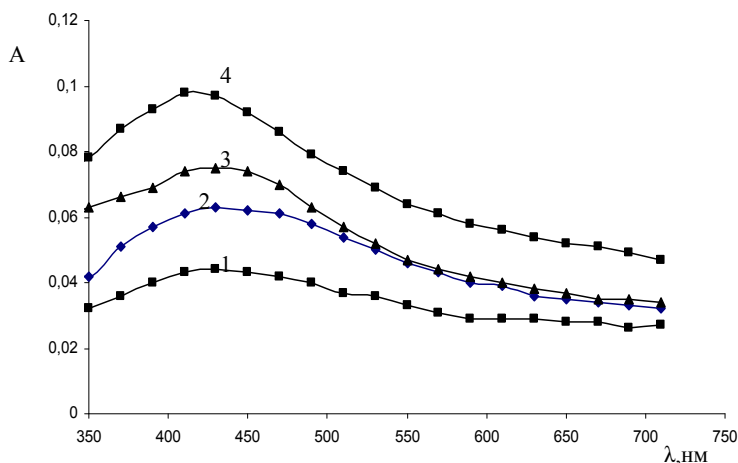


Рис. 3. Влияние концентрации глюкозы на оптические спектры поглощения образующихся золь серебра: 1 – 0,001 моль/л; 2 – 0,005 моль/л; 3 – 0,01 моль/л; 4 – 0,05 моль/л

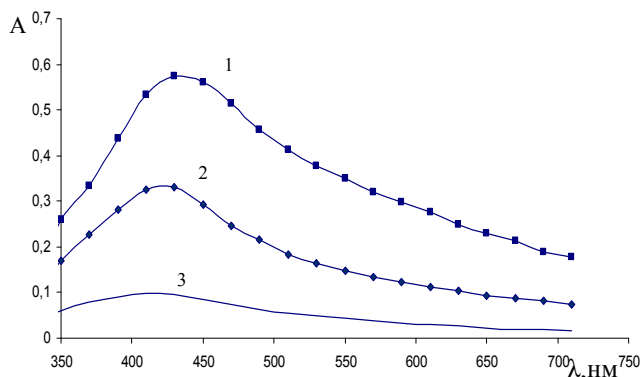


Рис. 4. Влияние pH на оптические спектры поглощения образующихся золь серебра: 1 – 8,34; 2 - 7,15; 3 – 5,16.  $C(\text{AgNO}_3) = 0,0001 \text{ M}$ ;  $C(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,001 \text{ M}$

максимума плазмонного поглощения в коротковолновую область, т.е. высокие концентрации глюкозы благоприятствуют образованию более мелких частиц.

При исследовании влияния pH в интервале 5-12 ( $C(\text{AgNO}_3) = 0,0001 \text{ M}$ ;  $C(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,001 \text{ M}$ ) установлено, что растворы с pH больше 9 являются неустойчивыми: в осадок выпадало металлическое серебро. Окраска полученных растворов с увеличением значения pH изменялась от бледно-желтой до темно-коричневой. Таким образом, увеличение pH приводит, вероятно, к возрастанию количества и размера образующихся нч серебра

(рис. 4), а также сопровождается их агрегированием. Оптимальное, на наш взгляд, значение pH равно 8-8,5.

В определенных нами оптимальных условиях синтеза ( $C(\text{AgNO}_3) = 0,0001 \text{ M}$ ;  $C(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,05 \text{ M}$ ; pH = 8,34, 10 минут при микроволновом излучении мощностью 700 Вт) были получены наночастицы серебра, которые исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии.

РФЭС анализ поверхности полученных наночастиц (рис. 5) показал, что энер-

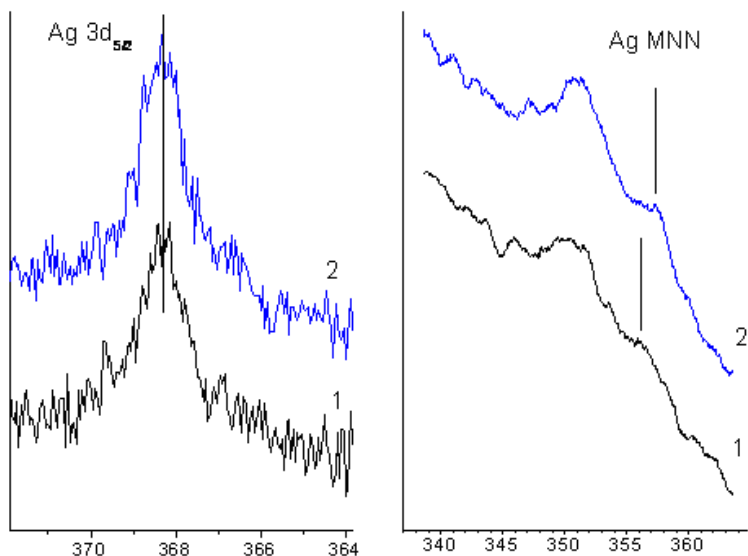


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры линий Ag 3d и Оже-линий Ag MNN до (1) и после (2) 2 мин травления ионами  $Ar^+$  (5 кэВ, 30 мкА) иммобилизованных на пирографите наночастиц серебра, полученных восстановлением раствором глюкозы

гия связи линии Ag  $3d_{5/2}$  равна 368,3 эВ, что согласуется с величиной для металлического серебра. Однако близкие энергии связи наблюдаются также для оксида  $Ag_2O$  и некоторых других соединений серебра. Кинетическая энергия максимума Оже-линии Ag MNN составляет примерно 356.3 эВ, что характерно для оксида, а не металла [13], причем значительная ширина полосы позволяет предположить, что вклад дают несколько химических форм Ag, включая металлическую. После ионного травления, которое удаляет поверхностный слой частиц, характер линий Ag 3d практически не меняется, а Оже-линия становится более узкой и смещается к 357,5 эВ, что соответствует  $Ag(0)$ . Следовательно, поверхность металлических наночастиц покрыта тонким, около 1-2 нм, слоем  $Ag_2O$ .

Данные АСМ (рис. 6) говорят о том, что большинство наночастиц имеет сферическую форму и размеры 10-20 нм, а

некоторое число – до 100 нм; небольшая доля частиц ассоциирована. Однако АСМ-микроскопия может искажать латеральные размеры частиц, об истинных размерах можно судить по данным просвечивающей электронной микроскопии. ПЭМ обнаруживает (рис. 7) сферические наночастицы серебра диаметром 10-12 нм и меньшее число более крупных, размерами около 30 нм, частиц. Кроме того, на изображениях видны кристаллики глюкозы. Данные дифракции электронов (не приведены на рисунках) подтверждают, что серебро находится в металлической форме.

Итак, в ходе проделанной работы определены условия получения устойчивых коллоидных систем, содержащих зародыши наночастиц серебра сферической формы, имеющие размер около 10-30 нм. В ходе дальнейших исследований была отмечена высокая продуктивность полученных зародышей для дальнейшего синтеза плоских наночастиц.

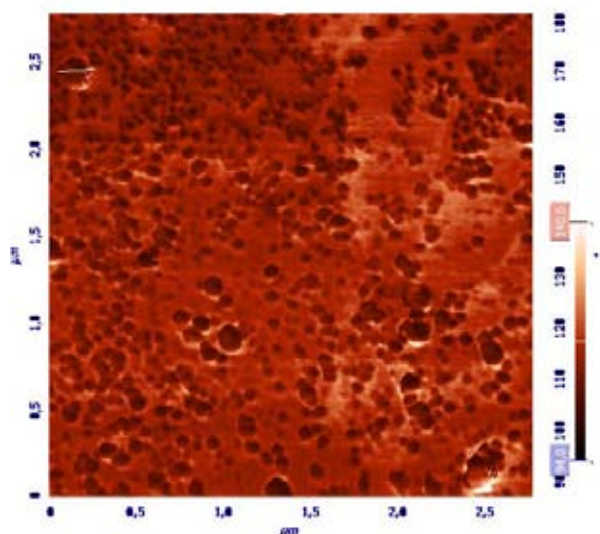


Рис. 6. Изображения фазового контраста осажденных на пирографите наночастиц серебра, полученных с помощью полуконтактной АСМ

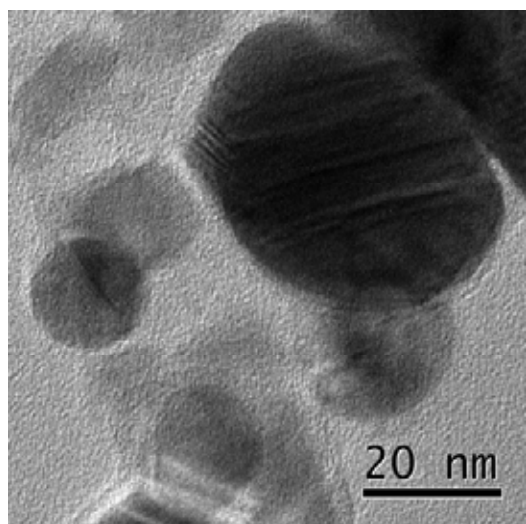


Рис.7. Микрофотография наночастиц серебра в просвечивающем электронном микроскопе

### Список литературы

1. у. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak *Angew. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics*// *Chem. Int. Ed.* 2009. Vol.23. №15.Р. 60 – 103
2. S. Chen, D.L. Carroll. *Synthesis and Characterization of Truncated Triangular Silver Nanoplates*// *Nano letters.* 2002. Vol.34. №9. P. 1003-1007
3. C. Meng, Li-Ying, Jian-Tao Han, Jun-Yan Zhang, Zhi-Yuan Li, Dong-Lin Qian. *Preparation and Study of Polyacryamide-Stabilized Silver Nanoparticles through a One-Pot Process*//*Journal of Fudan University.* 2006. Vol. 45. №17. P. 34-38
4. Мецлер Д. *Биохимия. Химические реакции в живой клетке.* – М.: Мир, 1980. – 384с.

5. P. Raveendran, Jie Fua, Scott L. Wallen. A simple and “green” method for the synthesis of Au, Ag, and Au–Ag alloy nanoparticles// Journal of The Royal Society of Chemistry. 2006. Vol.12. №8. P.34–38
6. X. Sun, Y. Li. Ag@C Core/Shell Structured Nanoparticles: Controlled Synthesis, Characterization and Assembly//Langmuir. 2005. Vol. 45. №21. P. 6019-6024
7. A. Panacek, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolaří, R. Vecerova, N. Pizurova, V.K.Sharma, T. Nevecna, R. Zboril. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity//Journal of American Chemical Society. 2006. Vol. 26, №16. P.37 – 43
8. N. Mallikarjuna, S. Rajender, N. Varma. Microwave-Assisted Shape-Controlled Bulk Synthesis of Noble Nanocrystals and Their Catalytic Properties//Crystal growth&design. 2007. Vol.74. №7. P.686-690
9. M.Daniel D.Astruc. Gold nanoparticles: assembly, supermolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology// Chem Rev. 2004. Vol.104. №21. P.293-346
10. Powder Diffraction file ICPBS № 00-004-0783
11. Кузьмина Л.Н. Получение наночастиц серебра методом химического восстановления// Журнал Российского химического общества им. Д.Менделеева. 2007. Т.XXX. №8. С.7-12
12. V. Amendola V, S. Polizzi, M. Meneghetti. Free Silver Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents and Their Easy Functionalization//Langmuir. 2007. Т. 67. №12. С. 6765 – 6769
13. D.Briggs, M.P. Seah, J. Willey. Practical surface analysis// Chem Rev. 1993. Vol.12. №5. P.123 – 125.

## Silver Nanoparticles Formation by Glucose Reduction in Aqueous Solutions

**Elena A.Vishnyakova<sup>a</sup>, Svetlana V.Saikova<sup>a</sup>,  
Sergey M.Zharkov<sup>b</sup>, Maksim N.Likhatsky<sup>c</sup> and Yury L.Mihlin<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Siberian Federal University,

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

<sup>b</sup> Institute of Physics SB RAS,

50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

<sup>c</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,

42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia

---

*This article describes a facile, solution-based preparation of stable uniform nanoparticles of silver, which can be used as seeds for the synthesis of non-spherical nanoparticles and composite structures. The environment-friendly procedure involves the reduction of aqueous AgNO<sub>3</sub> with glucose under microwave irradiation. The effects of a reducing-agent nature (glucose, ascorbic acid, or their mixtures), initial concentrations of glucose and AgNO<sub>3</sub>, pH, time of reaction have been investigated, and optimal synthesis conditions have been found. The products obtained were characterized by UV-vis absorption spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), atomic-force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).*

*Keywords: Silver nanoparticles, synthesis, reduction by glucose, microwave irradiation.*

---