

OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK ZŁOTA, SREBRA I MIEDZI METODĄ REDUKCJI CHEMICZNEJ

1. WPROWADZENIE

Nanocząstki metali możemy otrzymywać różnymi metodami: chemicznymi, elektrochemicznymi i fizycznymi, jednak najpopularniejszą i najprostszą grupą metod są metody chemiczne, które opierają się na redukcji jonów M^{n+} do M^0 (M to symbol metalu, a n jego wartościowość). Wybór poszczególnej metody ma bezpośredni wpływ na jakość otrzymywanych wyników, tj. kształt i wielkość nanocząstek srebra, ich stabilność, obecność i orientację czynników stabilizujących na powierzchni nanomolekuł. W skali nano oprócz ustalonych kształtów i wielkości, możemy również kontrolować makroskopowe właściwości materiałów. Dobór odpowiednich surfaktantów zapewnia otrzymanie nanocząstek o pożądanych kształtach. Z kolei wpływając na stosunek molowy prekursora i stabilizatora możliwe jest otrzymywanie nanocząstek o różnych rozmiarach.

1.1. Metody otrzymywania nanocząstek metali

Monodispersyjne cząstki metali można otrzymywać m.in.:

a) metodami chemicznymi

- redukcja prekursora metali za pomocą borowodorku sodu, hydrazyny (NaBH_4 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), kwasu askorbinowego
- odwrócone micele (emulsje, mikroemulsje)
- w roztworach wyższych alkoholi
- ciekłe kryształy

b) metodami elektrochemicznymi

W metodzie elektrochemicznej na powierzchni elektrod wytwarzane są i zużywane tylko elektrony, dzięki temu otrzymane nanocząstki srebra nie są zanieczyszczone dodatkowo innymi związkami chemicznymi i mogą znajdować bezpośrednie zastosowanie w farmaceutyce, kosmetyce i medycynie. Wadą tej metody w porównaniu z innymi metodami np. chemicznej redukcji jest wyższy koszt prowadzenia procesu.

c) fotochemicznymi (redukcja jonów metali za pomocą promieniowania UV)

Metoda z wykorzystaniem promieniowania UV (fotochemiczna) pozwala na otrzymanie małych, monodispersyjnych cząstek koloidalnych o wielkości wynoszącej nawet 3 nm. Metodą fotochemiczną pozwala na kontrolowaną redukcję metalu poprzez kontrolę czasu naświetlania.

d) sonochemicznymi (np. redukcja jonów srebra Ag^+ z wykorzystaniem ultradźwięków w atmosferze gazu obojętnego)

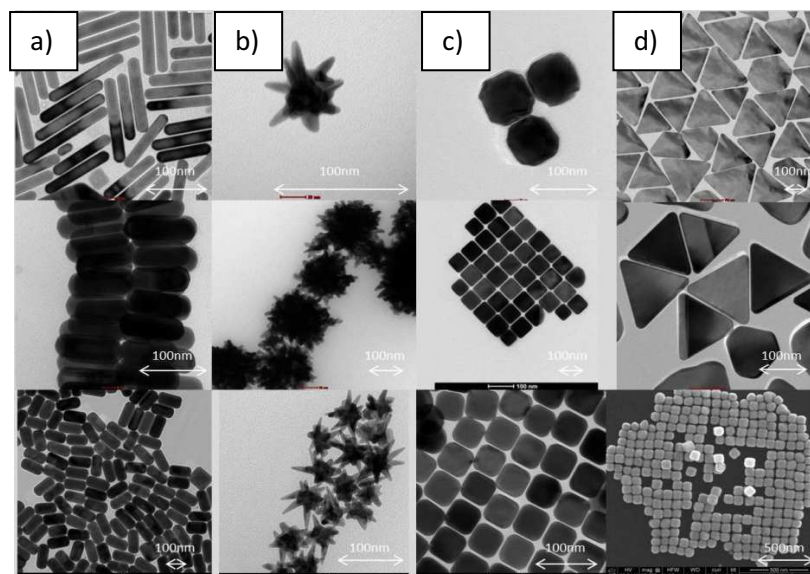
W metodzie sonochemicznej stosowane są ultradźwięki o częstotliwości 20 kHz powodujące rozerwanie wiązań chemicznych. Metoda ta w porównaniu z innymi metodami np. zol-żel pozwala na uzyskanie nanocząstek metalu w krótszym okresie czasu. Proces przebiega w atmosferze gazu obojętnego azotu lub argonu. Metoda sonochemiczna w przeciwieństwie do chemicznej redukcji (mikroemulsje) nie pozwala kontrolować kształtu tworzących się cząstek koloidalnych. Wielkość nanocząstek zależy głównie od stężenia prekursora w roztworze poddawany działaniu ultradźwięków.

e) z wykorzystaniem promieniowania laserowego

Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania nanocząstek metali jest metoda chemicznej redukcji. W porównaniu z innymi metodami nie wymaga stosowania specjalistycznego sprzętu, jest tania i jednocześnie pozwala na uzyskanie bardzo małych cząstek koloidalnych, rzędu kilku nanometrów.

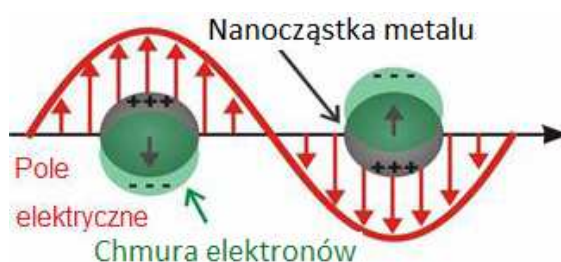
1.2. Właściwości fizykochemiczne nanocząstek

Nanocząstki definiuje się jako struktury o wymiarach w zakresie 1-100 nm. Wykazują one często wyjątkowe i znacznie różniące się od ich form makroskalowych właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne. Nanocząstki charakteryzują się specyficzną strukturą geometryczną, cechującą się wysokim stosunkiem powierzchni do objętości, który jest tym większy im mniejsza jest średnica cząstek. Powoduje to znaczny wzrost aktywności formy nanocząstkowej oraz wpływa na właściwości absorpcyjne i reaktywność. Zmniejszony rozmiar powoduje zmianę całkowitej energii układu odpowiadającej za stabilność termodynamiczną, co jest wynikiem zaburzeń funkcji falowej elektronów. Dla porównania srebro nierozdrobnione topi się w temperaturze 960°C a nanocząstki srebra o średnicy 2,4 nm mają temperaturę topnienia równą 360°C . Zmiany obserwowane są również w wielkościach fizycznych takich jak: przewodnictwo cieplne, elektryczne i magnetyczne. Nanocząstki metali są grupą nanomateriałów o potencjalnie najszerszym polu zastosowań. Ich właściwości wyraźnie zależą od ukształtowania struktury. Na Rysunku 1 przedstawiono przykładowe kształty nanocząstek złota otrzymane w wyniku redukcji chemicznej. Kontrolując odpowiednio warunkami syntezy możemy kontrolować kształt i wielkość nanocząstek NPs. Zmniejszenie rozmiarów ziaren do skali nano powoduje zwiększenie powierzchni właściwej granic ziaren w jednostce objętości, co nadaje nanocząstkom unikatowe właściwości, których nie wykazują ich odpowiedniki w skali mikrometrycznej. Im powierzchnia jest bardziej rozwinięta, tym ma bardziej znaczący wpływ na reaktywność materiałów, aktywność przeciwdrobnoustrojową i właściwości adsorpcyjne. Z tego powodu nanocząstki metali stają się cennym produktem handlowym, znajdując zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. w medycynie, farmacji, kosmetologii, dentystyce, przemyśle budowlanym, jubilerskim, fotograficznym i przemyśle materiałów wybuchowych.



Rysunek 1. Zdjęcia mikroskopowe nanocząstek złota o różnych rozmiarach i kształtach a) nanopręty, b) nanogwiazdy, c) nanokostki, d) nanoprizmy.

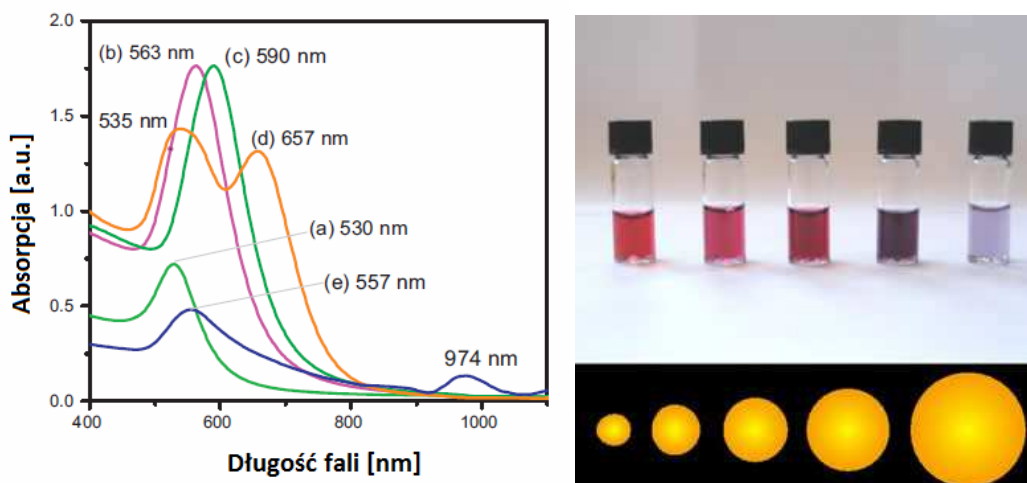
Za specyficzne właściwości optyczne nanocząstek metali szlachetnych, takich jak złoto czy srebro odpowiada zjawisko rezonansu plazmonu powierzchniowego SPR (z j. ang.: surface plasmon resonance). Plazmony powierzchniowe to oscylacje gęstości ładunków elektronów w obrębie nanocząstek metali. W modelu plazmonowym zewnętrzne pole elektromagnetyczne wprowadza w oscylacje chmurę elektronową, dzięki czemu na powierzchni jednej strony nanocząstki powstaje ładunek ujemny, a z drugiej strony cząstka zostaje naładowana dodatnio (Rys. 2).



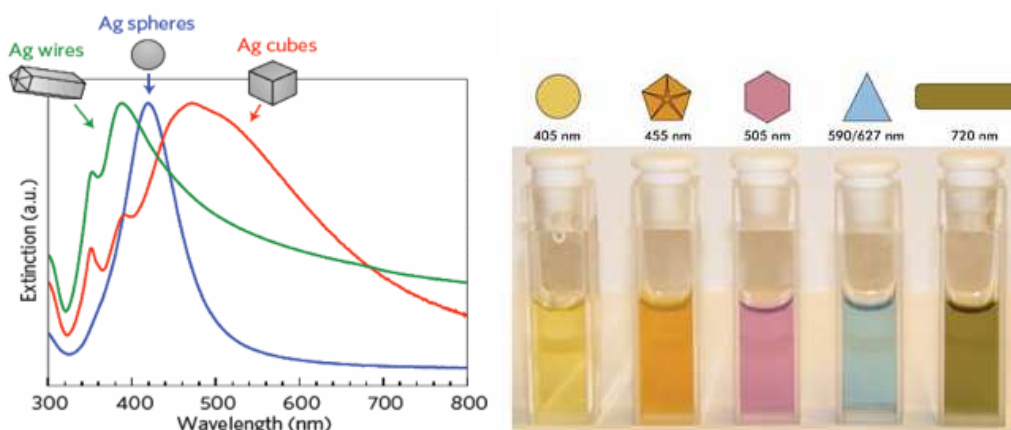
Rysunek 2. Wzbudzenie rezonansu plazmonowego w nanocząstce metalicznej.

Rezonansowe wzbudzenie chmury elektronowej przez światło o określonej długości fali prowadzi do silnego rozproszenia promieniowania, a w widmie absorpcji pojawiają się dla plazmonu powierzchniowego silne pasma. Dzięki zjawisku plazmonu powierzchniowego zole metali szlachetnych przyjmują różne intensywne zabarwienia (np. złoto wiśniowe w przypadku nanocząstek o kształcie pałeczkowatym, granatowe dla sześcianów; srebro zielone dla kształtu pałeczkowatego, pomarańczowe dla pryzmatów).

Położenie pasm absorpcji plazmonów jest charakterystyczne dla nanocząstek określonego metalu i silnie zależy od rozmiaru i kształtu nanostruktur oraz od ich otoczenia (Rysunek 3 i 4).



Rysunek 3. Widma absorpcji **nanocząstek Au** z charakterystycznymi pikami pochodzącymi od plazmonów powierzchniowych: (a) małe nanosfery (~3.5 nm), (b) średnie nanosfery (>5 nm), (c) duże nanosfery (~9.5 nm), (d) nanopręty (NR), (e) agregaty nanosfery oraz kolory koloidów sferycznych nanocząstek złota o różnych kształtach.



Rysunek 4. Widma absorpcji oraz kolory koloidów **nanocząstek Ag** z charakterystycznymi pikami pochodzącymi od plazmonów powierzchniowych.

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest otrzymanie nanocząstek złota, srebra i miedzi o różnych rozmiarach i kształtach oraz zbadanie widm absorpcji.

WYKONANIE ĆWICZENIA:

1. SYNTEZA NANOCZĄSTEK ZŁOTA

a) Sferyczne nanocząstki złota-kolor czerwony

Należy przygotować 50 ml wody demineralizowanej, następnie dodać 0,0022 g prekursora złota HAuCl_4 (*roztwór A*). W osobnej zlewce przygotować 20 ml wody demineralizowanej i dodać kwasu taninowego i dokładnie wymieszać do uzyskania klarownego roztworu (*roztwór B*). Zlewkę z roztworem A zagotować, następnie w celu redukcji jonów złota do gotującego roztworu A dodajemy 10 ml *roztworu B*. Całość gotujemy jeszcze 2 minuty i zestawiamy z mieszadła.

b) Nanopręty złota-kolor fioletowo-czerwony

Procedura otrzymywania nanoprętów złota składa się z dwóch etapów:

Etap I-otrzymywanie sferycznych zarodków złota

W pierwszym etapie należy:

- odważyć 0,364 g surfaktantu CTAB i rozpuścić w 5 ml wody jednocześnie lekko ogrzewając do uzyskania transparentnego roztworu (*roztwór A*),
- odważyć (plastikową łopatką) 0,0017 g prekursora złota HAuCl_4 w 10 ml wody (*roztwór B*),
- odważyć 0,0038 g reduktora NaBH_4 , rozpuścić w 10 ml wody i ochłodzić w lodówce (*roztwór C*),

Do całej objętości *roztworu A* dodajemy 5 ml *roztworu B* i dokładnie mieszamy. Następnie dodajemy 0,6 ml schłodzonego roztworu borowodoru sodu (*roztworu C*). Otrzymane NPs będą wykorzystywane do II etapu syntezy więc przechowujemy je w temperaturze około 28°C w celu zapobiegnięcia krystalizacji surfaktantu CTAB.

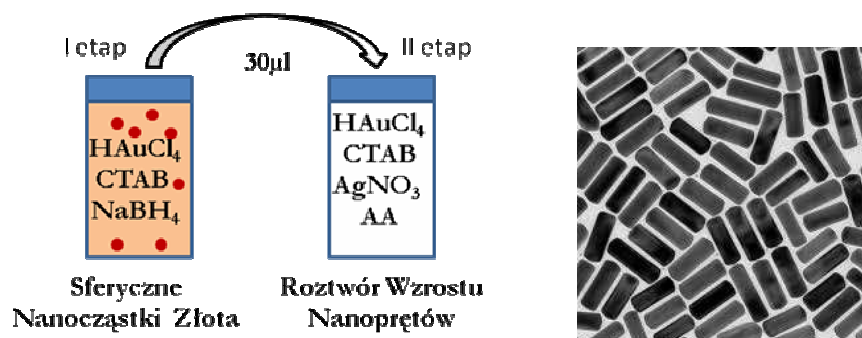
Etap II-wzrost zarodków złota do nanoprętów

W pierwszym etapie należy:

- odważyć 0,364 g surfaktantu CTAB i rozpuścić w 5 ml wody jednocześnie lekko ogrzewając do uzyskania transparentnego roztworu (*roztwór A*),
- odważyć 0,0135 g AgNO_3 i rozpuścić w 20 ml wody (*roztwór B*),
- odważyć (plastikową łopatką) 0,00339 g prekursora złota HAuCl_4 w 10 ml wody (*roztwór C*),

- odważyć 0,1386 g reduktora kwasu askorbinowego (Ascorbic Acid) rozpuścić w 10 ml wody (*roztwór D*).

Do całej objętości *roztworu A* dodajemy 0,2 ml *roztworu B*. Po dokładnym wymieszaniu dodajemy 5 ml *roztworu C*. Następnie wprowadzamy 70 μ l *roztworu z reduktorem (roztwór D)* i mieszamy do uzyskania transparentnego roztworu. W końcowym etapie dodajemy 30 μ l *roztworu zarodków złota* otrzymanych w I etapie i mieszamy. Po kilku minutach roztwór powinien zmienić kolor na fioletowo-czerwony wskazując na formowanie się nanoprętów złota.



Rysunek 5. Schemat procedury otrzymywania oraz zdjęcie mikroskopowe nanoprętów złota

c) Nanogwiazdy złota-kolor niebieski

Etap I

W pierwszym etapie należy przygotować sferyczne nanocząstki złota w tym celu należy przygotować 50 ml wody demineralizowanej, następnie dodać 0,0022 g prekursora złota HAuCl_4 (*roztwór A*). W osobnej zlewce przygotować 20 ml wody demineralizowanej i dodać kwasu taninowego i dokładnie wymieszać do uzyskania klarownego roztworu (*roztwór B*). Zlewkę z *roztworem A* zagotować, następnie w celu redukcji jonów złota do gotującego *roztworu A* dodajemy 10 ml *roztworu B*. Całość gotujemy jeszcze 2 minuty i zestawiamy z mieszadła.

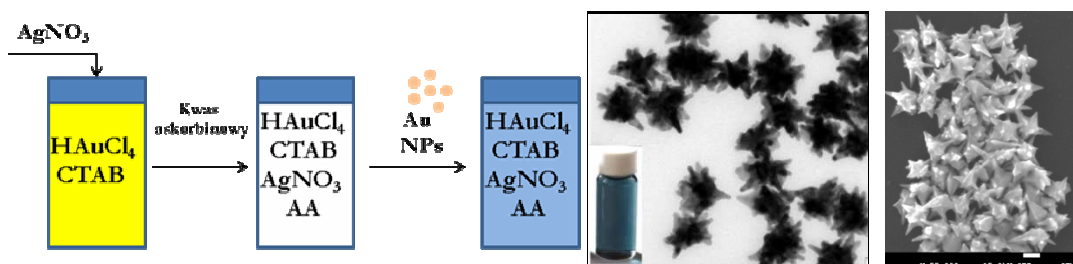
Etap II

W drugim etapie należy:

- odważyć (plastikową łopatką) 0.01695 g prekursora złota HAuCl_4 w 5 ml wody (*roztwór A*),
- odważyć 0,364 g surfaktantu CTAB i rozpuścić w 10 ml wody jednocześnie lekko ogrzewając do uzyskania transparentnego roztworu (*roztwór B*),
- odważyć 0,0169 g AgNO_3 i rozpuścić w 10 ml wody (*roztwór C*),
- odważyć 0,176 g reduktora kwasu askorbinowego (Ascorbic Acid) rozpuścić w 10 ml wody (*roztwór D*).

Odmierzamy 4,75 ml roztworu surfaktantu CTAB (*roztwór B*) i dodajemy 0,2 ml roztworu prekursora złota (*roztworu A*). Po dokładnym wymieszaniu dodajemy kolejno 0,03 ml

roztworu C oraz 0,032 ml roztworu D i mieszamy aż do odbarwienia się koloru żółtego. W końcowym etapie dodajemy 20 μ l nanocząstek złota otrzymanych w I etapie i mieszamy 1 minutę. Kolor nanocząstek powinien zmienić się po kilkunastu minutach na lekko niebieski wskazując na formowanie się nanogwiazd złota.



Rysunek 6. Schemat procedury otrzymywania oraz zdjęcie mikroskopowe nanogwiazd złota

2. SYNTEZA NANOCZĄSTEK SREBRA

a) Sferyczne nanocząstki srebra (500ppm)-kolor zielony

Należy przygotować 50 ml wody demineralizowanej, następnie wprowadzić 2 g stabilizatora wielkocząsteczkowego polimeru poliwinylpirolidon (PVP). Otrzymany roztwór należy mieszać aż do rozpuszczenia stabilizatora. Następnie wprowadzić jony srebra o stężeniu 500 ppm w postaci azotanu srebra (V). W tym celu należy naważyć 0,039 g prekursora srebra. Następnie zastosować dwukrotny nadmiar hydrazyny (N_2H_4) w stosunku do jonów metalu. W tym celu do układu należy wprowadzić 0,015 ml reduktora. Całość mieszać za pomocą mieszadła magnetycznego przez 1h aż do osiągnięcia utrzymującej się klarowności.

b) Sferyczne nanocząstki srebra (250ppm)-kolor żółty

Należy przygotować 50 ml wody demineralizowanej, następnie wprowadzić 2 g stabilizatora wielkocząsteczkowego polimeru poliwinylpirolidon (PVP). Otrzymany roztwór należy mieszać aż do rozpuszczenia stabilizatora. Następnie wprowadzić jony srebra o stężeniu 250 ppm w postaci azotanu srebra (V). W tym celu należy naważyć 0,0197 g prekursora srebra. Następnie zastosować dwukrotny nadmiar borowodoru sodu ($NaBH_4$) w stosunku do jonów metalu. W tym celu do układu należy wprowadzić 0,0088 g reduktora. Całość mieszać za pomocą mieszadła magnetycznego przez 1h aż do osiągnięcia utrzymującej się klarowności.

c) Sferyczne nanocząstki srebra (50ppm)-kolor brązowy

Należy przygotować 50 ml cytrynianu srebra o stężeniu 50 ppm, następnie wprowadzić 2 g stabilizatora wielkocząsteczkowego polimeru poliwinylpirolidon (PVP). Następnie zastosować dwukrotny nadmiar hydrazyny ($NaBH_4$) w stosunku do jonów metalu. W tym celu do układu należy wprowadzić 0,00174 g reduktora. Całość mieszać za pomocą mieszadła magnetycznego przez 1h aż do osiągnięcia utrzymującej się klarowności.

3. SYNTEZA NANOCZĄSTEK MIEDZI

a) Sferyczne nanocząstki miedzi (250ppm)-kolor brązowy kolor czerwony/bordowy

Należy przygotować 50 ml wody demineralizowanej, następnie wprowadzić 2 g stabilizatora wielkocząsteczkowego polimeru poliwinylpirolidon (PVP). Otrzymany roztwór należy mieszać aż do rozpuszczenia stabilizatora. Następnie wprowadzić jony miedzi o stężeniu 250 ppm w postaci octanu miedzi. W tym celu należy naważyć 0,039 g prekursora miedzi. Przed etapem redukcji należy układ ochłodzić przy pomocy łaźni chłodzącej. Następnie zastosować dwukrotny nadmiar borowodoru sodu (NaBH_4) w stosunku do jonów metalu. W tym celu do układu należy wprowadzić 0,0014 g reduktora. Całość mieszać za pomocą mieszadła magnetycznego przez 1h aż do osiągnięcia utrzymującej się klarowności.

b) Sferyczne nanocząstki miedzi-kolor zielony

Należy odważyć i rozpuścić 5 g PVP (Poli(winylopirolidon)) w 250 ml wody dejonizowanej, a następnie dodać 0.004 g CuCl_2 . Po dokładnym wymieszaniu dodać 0.0145 g borowodoru sodu (NaBH_4).

- WZÓR sprawozdania –

Grupa

Data.....

.....

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK ZŁOTA, SREBRA I MIEDZI METODĄ REDUKCJI CHEMICZNEJ

**Nanocząsteczki w medycynie, kosmetologii, biotechnologii i ochronie środowiska –
Sprawozdanie z ćwiczenia**

Cel ćwiczenia:

Krótki opis przebiegu doświadczenia:

Widma UV-Vis przed i po redukcji jonów metali:

Opis widm UV-Vis:

Wnioski: