

## Ćwiczenie 3

### Nanocząstki

Nanotechnologia to jedna z najintensywniej rozwijanych dziedzin badawczych we współczesnym materiałoznawstwie. Nanomateriały możemy podzielić ze względu na kształt (nanorurki, nanocząstki) oraz materiał wykorzystany do ich otrzymywania (metaliczne, ceramiczne, węglowe, polimerowe).

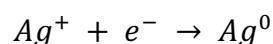
Nanocząstki srebra – otrzymywanie

Jedną z najczęściej stosowanych metod otrzymywania nanocząstek srebra jest redukcja chemiczna, czyli reakcja redukcji soli srebra przez związek redukujący (**reduktor**) do niejonowych atomów srebra. Reakcja ta najczęściej jest przeprowadzana w obecności **stabilizatora**, który zapobiega agregacji nowopowstałych nanocząstek.

Stężenia oraz wzajemny stosunek molowy zastosowanych reagentów wpływają na rozmiar, a tym samym właściwości otrzymanych nanocząstek.

Proces otrzymywania obejmuje trzy etapy:

1. Redukcja soli srebrowych – reduktor przekazuje elektrony jonom srebra  $Ag^+$  prowadząc do powstania niejonowych metalicznych atomów srebra  $Ag$ , które zderzając się ze sobą ulegają nukleacji. W ten sposób tworzą się stabilne zarodki krystalizacji o rozmiarze 1-2 nm



2. Wzrost nanocząstek – dalsza redukcja jonów srebra oraz przyłączanie się ich na powierzchni utworzonych jąder. Etap ten trwa do momentu wyczerpania jonów (redukcji wszystkich jonów obecnych w środowisku reakcji)
3. Zapobieganie dalszej agregacji nanocząstek poprzez dodanie środków stabilizujących. Nowopowstałe cząstki mają tendencję do agregacji i w konsekwencji – utraty swoich charakterystycznych właściwości. Jest to etap niekorzystny, dlatego też aby go uniknąć stosuje się stabilizatory

Najczęściej stosowanym źródłem srebra jest  $\text{AgNO}_3$  ze względu na stałe tempo syntezy w ciągu całej reakcji. Przy stosowaniu innych soli srebrowych, takich jak:  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgClO}_4$  lub  $\text{AgPF}_6$ , zaobserwowano spadek szybkości reakcji po upływie około 10 minut od jej rozpoczęcia. Jako reduktory używane są zarówno proste związki, np. etanol, cytrynian sodu, formaldehyd, cytrynian sodu, glukoza, żelatyna, jak i związki bardziej złożone, np. utropina lub hydrochinon.

Rolę stabilizatora pełnią zazwyczaj polimery takie jak np. poliwinylpirolidon (PVP) – homopolimer, którego polarne grupy wykazują duże powinowactwo do nanocząstek srebra, pokrywając ich powierzchnię i zapobiegając jednocześnie agregacji. Inne polimery stosowane jako stabilizatory to m.in. alkohol poliwinylowy (PVA) lub dodecylosiarczan sodu (SDS).

Proces powstawania nanocząstek silnie zależy od ilości oraz stosunków dodanych reagentów. Przykładowo, zbyt niska ilość stabilizatora może w niewystarczający sposób pokryć zredukowane cząstki srebra, które zaczną agregować, w rezultacie dając mieszaninę nanocząstek o różnych rozmiarach. Zbyt duży stosunek molowy dodanego stabilizatora do soli srebrowej, może z kolei zahamować proces redukcji i nanocząstki srebra nie powstaną. Stężenie reduktora w stosunku do źródła jonów srebra ma wpływ na szybkość i wielkość powstających nanocząstek. Duży stosunek molowy sól srebrowa: reduktor powoduje powstawanie wielu małych jąder, a w efekcie powstanie małych nanocząstek o monodispersyjnym rozkładzie średnic. Zmniejszenie tego stosunku, powoduje powstawanie mniejszej ilości jąder i ich stopniowy wzrost, co prowadzi do powstania większych nanocząstek o bardziej zróżnicowanych średnicach.

### Wykonanie ćwiczenia

Materiały i sprzęt:

1. Mieszadło magnetyczne z kontrolą temperatury
2. Waga analityczna
3. Pipety
4. Spektrofotometr UV-VIS
5. Analizator rozmiaru cząstek DLS (ZetaSizer NanoZS)

### Odczynniki:

- Azotan srebra [AgNO<sub>3</sub>]
- Roztwór polialdehydodekstranu PAD (stężenie 100 g/l)

### Roztwory do przygotowania:

1. Rozcieńczyć wyjściowy roztwór PAD do uzyskania po 10 ml roztworów o niższych stężeniach: 1 g/l PAD; 2,5 g/l PAD; 4 g/l PAD; 5 g/l PAD; 6 g/l PAD.
2. 0,1 M roztwór AgNO<sub>3</sub> (M<sub>w</sub>=169,87 g/mol) o objętości 5 ml.

### Przebieg reakcji

1. Włączyć mieszadło magnetyczne i ustawić temperaturę kąpeli wodnej na 50°C. Roztwór PAD umieścić w ciemnym naczyniu z mieszadełkiem magnetycznym, a następnie roztwory umieścić na mieszadle w łaźni wodnej. Mieszanie nastawić na około 300 obrotów na minutę. Stabilizować temperaturę roztworów PAD przez około 10 minut.
2. Do roztworów PAD dodać po 100 µl 0,1M roztworu AgNO<sub>3</sub> w celu rozpoczęcia reakcji redukcji soli srebra i otrzymywania nanocząstek.
3. Reakcję prowadzić przez zadany czas.
4. Po zakończeniu reakcji naczynia z otrzymanymi cząstkami wyjąć z kąpeli wodnej i pobrać odpowiednią objętość do dalszych analiz
5. Wykonać pomiar widma absorpcji w zakresie długości fal od 300 nm do 700 nm.
6. Wykonać pomiar rozmiaru otrzymanych nanocząstek techniką DLS. Próbkę rozcieńczyć w razie konieczności.

**Wariant I** – określenie wpływu stężenia reduktora na rozkład wielkości nanocząstek

Reakcja prowadzona jest dla 5 stężeń PAD: 1 g/l (wariant I1), 2,5 g/l (wariant I2), 4 g/l (wariant I3), 5 g/l (wariant I4) i 6 g/l (wariant I5) przez okres 2h

**Wariant II** – określenie wpływu czasu reakcji na rozkład wielkości nanocząstek

Reakcja prowadzona jest dla stężenia PAD 6g/l przez okres 0.5h (wariant II1), 1h (wariant II2) i 1.5h (wariant II3)

**Sprawozdanie powinno zawierać:**

- krótki opis wykonania ćwiczenia
- obliczenia konieczne do prawidłowego sporządzenia roztworów reagentów
- zestawienie widm UV-VIS dla każdego analizowanego wariantu; proszę podać długość fali dla której występuje charakterystyczny pik świadczący o obecności nanostruktur dla każdego analizowanego wariantu oraz określić wpływ stężenia reduktora oraz czasu trwania reakcji (w szczególności proszę określić czy zmienia się wielkość piku oraz długość fali, przy której występuje)
- wyniki pomiarów wielkości cząstek uzyskane za pomocą DLS dla każdego analizowanego wariantu; proszę podać interpretację wyników (w szczególności wpływ czasu i stężenia reduktora na liczbę populacji oraz wielkość otrzymanych struktur)
- wnioski

**Zagadnienia do wejściówki:**

- Treść instrukcji do ćwiczenia
- Metoda dynamicznego rozpraszania światła - DLS (zasada działania urządzenia Malvern) – (Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes)
- Publikacja „Silver nanoparticles: Synthesis methods, bio-applications and properties”, E. Abbasi et al., 2014, w szczególności: metody otrzymywania nanocząstek srebra, zastosowanie, mechanizm działania antybakteryjnego