

Otrzymywanie nanocząstek srebra metodą redukcji chemicznej

1. Cel ćwiczenia

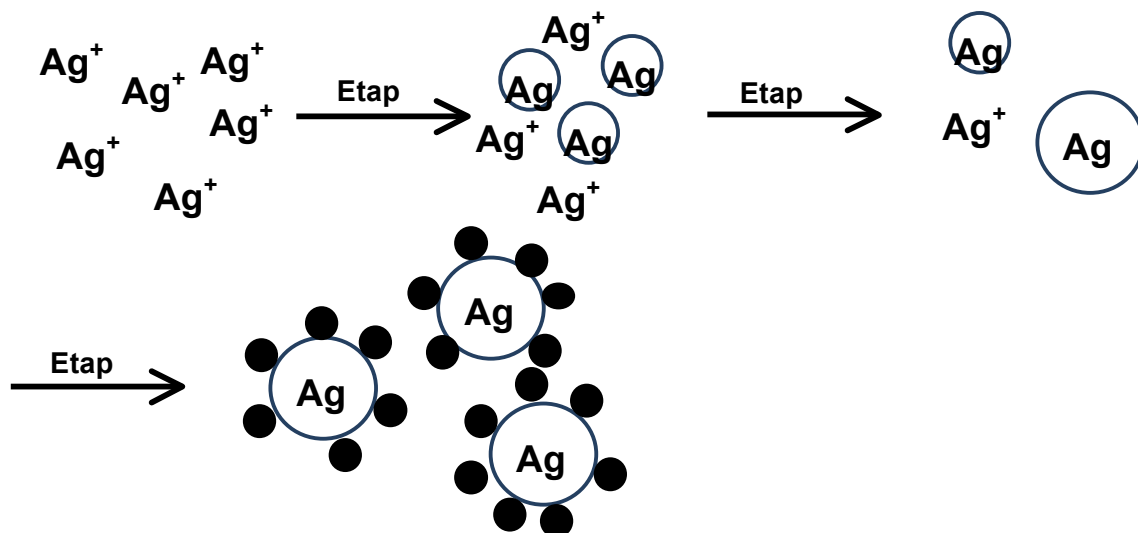
Celem ćwiczenia jest otrzymanie nanocząstek srebra z wykorzystaniem metody redukcji chemicznej.

2. Wprowadzenie

Synteza nanocząstek srebra metodą redukcji chemicznej polega na wykorzystaniu obecnych w środowisku reakcyjnym jonów srebra, które pod wpływem reduktora przechodzą w nienaładowane, wolne atomy srebra. W celu ograniczenia agregacji powstałych nanocząstek srebra, do mieszaniny reakcyjnej dodawany jest stabilizator.

Reakcja syntezy nanocząstek srebra dzieli się na trzy etapy:

- 1) Redukcję soli srebrowych i utworzenie nienaładowanych nanocząstek srebra – atomy srebra łączą się ze sobą w efekcie tworząc stabilne jądra (proces nukleacji).
- 2) Dalszą redukcję jonów srebrowych przebiegającą na powierzchni istniejących już jąder – wzrost nanocząstek, do momentu redukcji wszystkich jonów obecnych w roztworze.
- 3) Rozdzielenie powstałych nanocząstek przez cząsteczki stabilizatora – przeciwdziałanie agregacji nanocząstek srebra.



Rysunek 1. Schemat powstawanie nanocząstek srebra.

Najczęściej stosowanym źródłem srebra jest AgNO_3 ze względu na stałe tempo syntezy w ciągu całej reakcji. Przy stosowaniu innych soli srebrowych, takich jak: AgBF_4 , AgClO_4 lub 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.

3. Otrzymywanie nanocząstek srebra

Odczynniki:

- Azotan srebra [AgNO_3]
- Glukoza [$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$]
- Żelatyna

Roztwory do przygotowania:

- 1M roztwór azotanu srebra ($M_{\text{W azotanu srebra}} = 169,87$ [g/mol])
- 2M roztwór glukozy ($M_{\text{W glukozy}} = 180,16$ [g/mol])

Przebieg reakcji:

1. 0,8 g żelatyny dodać do 76 ml wody dejonizowanej i mieszać w temperaturze 40°C do otrzymania klarownego roztworu.
2. Do roztworu żelatyny dodać 4 ml 1M roztworu azotanu srebra, całość ciągle mieszając.

3. Następnie do mieszaniny dodać 20 ml 2M roztworu glukozy.
4. Po upływie 2 minut roztwór podzielić na cztery części w celu oceny przebiegu reakcji dla różnych punktów czasowych (0 min, 40 min, 80 min oraz 120 min). Reakcję prowadzić w temperaturze 90°C, w ciemności, intensywnie mieszając.
5. Dla każdego punktu czasowego pobrać po 1,5 ml mieszaniny reakcyjnej i zarejestrować widmo w zakresie długości fal od 300 do 700 nm, za pomocą spektrofotometru UV-Vis.
6. Dla każdego punktu czasowego pobrać po 2 ml mieszaniny reakcyjnej i wykonać pomiar rozkładu średnic powstałych nanocząstek, za pomocą urządzenia Malvern Zeta Sizer ($RI_{Ag} = 0,135$; absorpcja = $3,99 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$), wykorzystującego zasadę dynamicznego rozpraszania światła.

Sprawozdanie:

- Krótko opisać wykonanie ćwiczenia,
- Zamieścić obliczenia konieczne do prawidłowego sporządzenia roztworów reagentów,
- Zamieścić wykres widm spektrofotometrycznych,
- Przedstawić wykres zależności rozmiaru nanocząstek od czasu,
- Opisać obserwacje oraz krótko sformułować wnioski.

Zagadnienia do wejściówki:

- Treść instrukcji do ćwiczenia,
- Metoda dynamicznego rozpraszania światła - DLS (zasada działania urządzenia Malvern) – pdf zostanie przesłany na maila lub jest dostępny w formie papierowej (Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes)

Literatura:

Song J.Y., Kim B.S., *Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts*, Bioprocess and Biosystems Engineering, 32, 2009, 79-84.

Goia D.V., Matijević e., *Preparation of monodispersed metal particles*, New Journal of Chemistry, 98, 1998, 1203-1215.

Nath N., Chilkoti A., *Label free calorimetric biosensing using nanoparticles*, Journal of Fluorescence, 14, 2004, 377-389.

Patakfalvi R.J., Dekany I., *Nucleation and growth silver nanoparticles monitored by titration microcalorimetry*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 79, 2005, 587-594.

Majid D., Mansor B.A., Reza Z., AK Z., Abdul H.A., Nor A.I., *Time-dependent effect in green synthesis of silver nanoparticles*, International Journal of Nanomedicine, 6, 2011, 677-681.