

УДК 544.773.432

**ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH НА СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
В ВОДНОМ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ****О.А. Баранова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов***Тверской государственный университет, Россия*

E-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

*Статья поступила 15 июля 2015 г.**С доработки — 14 января 2016 г.*

Осуществлен синтез наночастиц серебра в среде водного цистеин-серебряного раствора при различных значениях pH с использованием борогидрида натрия в качестве восстановителя. С помощью методов динамического светорассеяния, электронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что размер и стабильность наночастиц в этой системе зависят от величины pH, которая регулируется щелочью, и от концентрации цистеин-серебряного раствора. При определенных условиях удалось получить мономодальное распределение наночастиц серебра со средним размером ~40 нм.

DOI: 10.15372/JSC20160621

Ключевые слова: наночастицы серебра, супрамолекула, L-цистеин, просвечивающая электронная микроскопия, динамическое светорассеяние.

ВВЕДЕНИЕ

Применение наночастиц (НЧ) серебра в химической промышленности, медицине, электронике и фотонике давно перешло из области оригинального ноу-хау в реальную действительность. В медицинской практике НЧ серебра применяются в качестве самостоятельных антибактериальных агентов, а также для придания соответствующих свойств одежде, обуви, тканям медицинского назначения, косметике, пластмассам и др. [1]. НЧ серебра нашли свое применение в катализе. В работе [2] показано, что отбеливание органических красителей с применением пероксодисульфата калия значительно ускоряется при использовании НЧ. Известна способность НЧ серебра лучше, по сравнению с НЧ платины и золота, катализировать хемилюминесценцию системы люминол—перекись водорода [3]. Описано [4] каталитическое восстановление 4-нитрофенола с применением НЧ серебра в качестве катализатора. Для увеличения сигнала в методе поверхностно усиленного комбинационного рассеяния и методе металло-усиленной флуоресценции также применяют НЧ серебра. В работе [5] показано, что для широкого круга соединений чувствительность метода с использованием НЧ возрастает на несколько порядков по сравнению с классической спектроскопией комбинационного рассеяния. Области применения НЧ серебра не ограничиваются вышеперечисленными приложениями, их применение возможно и в качестве химических и биологических сенсоров для определения различных молекул, для использования в качестве меток клеток и во многих других областях [6].

В каких бы целях не использовались НЧ серебра, практически всегда основными требованиями к ним являются заданный размер и устойчивость к агрегации. В случае медицинского применения на первый план выходит использование для синтеза и стабилизации НЧ серебра

нетоксичных веществ. В этой связи хорошим решением является использование в качестве прекурсоров в синтезе НЧ серебра серебросодержащих супрамолекулярных соединений олигомерного строения. Описанный в монографии [7] водный цистеин-серебряный раствор (ЦСР), состоящий из супрамолекул меркаптида серебра (МС), был успешно применен для получения НЧ серебра, стабилизированных L-цистеином, взаимодействующим с поверхностью частиц [8, 9].

Цель настоящей работы состоит в изучении влияния рН среды на размер синтезируемых НЧ серебра и степень их агрегации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы следующие реактивы: L-цистеин 99,5 % (Fluka), серебро азотнокислородное 99,8 % (Merck), гидроксид натрия ХЧ, борогидрид натрия 99,9 % (Sigma Aldrich).

ЦСР готовили по методике, предложенной в работе [10]. Концентрация L-цистеина в ЦСР составляла 3,0 мМ, а молярное соотношение ионов серебра и цистеина — 1,25.

Синтез НЧ серебра проводили при комнатной температуре следующим образом. К ЦСР, приготовленному за сутки до эксперимента, приливали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке определенные количества водного раствора гидроксида натрия (0,05 N) и дистиллированной воды, а также борогидрида натрия (0,37 %) в количестве 0,2 мл в качестве восстановителя соли серебра. Объемы смешиваемых компонентов приведены в таблице.

Реакцию проводили при перемешивании до прекращения выделения пузырьков водорода. После этого полученный раствор НЧ использовали для дальнейших исследований. Образцы хранили при комнатной температуре в темном месте.

Для исследования оптических свойств раствора и гидрогеля использовали УФ спектрофотометр серии Evolution Array фирмы Thermo Scientific. Все электронные спектры регистрировали в кварцевых кюветках с толщиной слоя 1 мм при комнатной температуре. Анализ морфологии НЧ серебра осуществляли в центре коллективного пользования "Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)" МГУ, используя просвечивающий электронный микроскоп Leo 912 AB OMEGA (Carl Zeiss, Германия) с возможностью получения электронограмм образцов. Раствор НЧ серебра помещали на стандартную медную сетку с полимерной подложкой из поливинилформала толщиной около 100 нм, сушили и помещали в микроскоп.

Измерение светорассеяния в исследуемых образцах (в единицах интенсивности) с помощью ДСР проводили на приборе Zetasizer nano-ZS (Malvern, Великобритания), в котором используется He—Ne лазер ($\lambda = 633$ нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществляли в конфигурации обратного рассеяния (173°), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора, при 25°C . Расчет распределения частиц по размерам производили по формуле Стокса—Эйнштейна: $D = kT/6\pi\eta R$, где k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; η — вязкость среды; R — радиус рассеивающих частиц. Вязкость образцов измеряли на вибрационном вискозиметре SV-10.

Величину рН среды измеряли с применением иономера-милливольтметра И-160, рН-селективным электродом служил стеклянный электрод ЭСЛ 43-07, а электродом сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ 1МЗ.

Состав реакционной смеси при синтезе НЧ серебра

Образец	Объем ЦСР, мл	Объем раствора NaOH, мл	Объем воды, мл	рН реакционной смеси
1	2	0	0	2,25
2	2	0,16	0	7,80
3	2	0,32	0	10,70
4	0,25	0,04	1,75	8,20

Метод капиллярной вискозиметрии был реализован на автоматическом приборе AVS 370 фирмы Schott (Германия), со стеклянным вискозиметром Уббелоде (диаметр капилляра 0,53 мм) и термостатом. Все измерения осуществляли при 25 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [11] было показано, что при взаимодействии низкомолекулярных тиолов, в том числе цистеина, и солей серебра при определенных условиях происходит образование полимерных структур тиол—серебро, состав которых можно представить следующим образом: —Ag—S(R)—Ag—S(R)—. Связь ионов серебра с тиолами осуществляется по SH-группе. Исследование влияния pH на ЦСР [12] подтвердило образование олигомерных супрамолекул при pH ~ 3 за счет соединения двухъядерных протонированных комплексов состава Ag_2HCys^+ , преобладающих в растворе. При увеличении значения pH до 6—7 в системе преимущественно присутствовали комплексы состава $AgHCys$, а при pH > 10 — $AgCys^-$.

На рис. 1, а приведена кривая потенциометрического титрования созревшего ЦСР, а на рис. 1, б — зависимость относительной вязкости ЦСР от величины pH. Оба эксперимента — измерение величины pH и относительной вязкости в зависимости от объема добавленной щелочи — были выполнены в одинаковых условиях. Для эксперимента брали 25 мл ЦСР с соотношением исходных компонентов (Ag(I)/L-цистеин) — 1,25, далее добавляли NaOH (концентрация 0,05 N) и проводили измерения.

Очевидно, что скачок на кривой титрования при pH = 6 соответствует максимуму на кривой зависимости относительной вязкости ЦСР от величины pH. Кроме того, важно отметить, что именно при pH = 6 раствор начинает опалесцировать, что говорит о формировании в нем агрегатов из молекул МС. После падения вязкости опалесценция исчезает, а раствор становится прозрачным и желтоватым, как до введения гидроксида натрия. Описанные явления, скорее всего, свидетельствуют о том, что исходная высокая вязкость раствора при pH ≤ 4 обусловлена наличием супрамолекул МС [7]. По мере увеличения щелочности полимерная форма из супрамолекул МС переходит в агрегированные частицы из обычных молекул МС, что подтверждается преобладанием при этом значении pH незаряженных комплексов [12] и падением вязкости. Это вызывает опалесценцию раствора. При pH > 8 в растворе доминируют мономерные комплексы состава $AgCys^-$, и вязкость продолжает уменьшаться. Таким образом, при проведении синтеза НЧ серебра в растворе с изменяемым значением pH прекурсором для них выступают разные комплексы серебра с L-цистеином. При pH ≤ 3 — это полимерный комплекс состава Ag_2HCys^+ , при pH = 6—8 — комплекс состава $AgHCys$, а при pH ≥ 9 — $AgCys^-$ [12].

На рис. 2—5 представлены распределения агрегатов из молекул МС или НЧ серебра по размерам, полученные с помощью метода ДСР (а); электронные спектры поглощения этих растворов (б); микрофотографии, полученные методом ПЭМ (в) и электронограммы образцов (г) при разных значениях pH. Следует отметить, что электронограммы с рефлексиями, соответствующими металлическому серебру, являются одним из способов доказательства присутствия в образце НЧ серебра [13, 14].

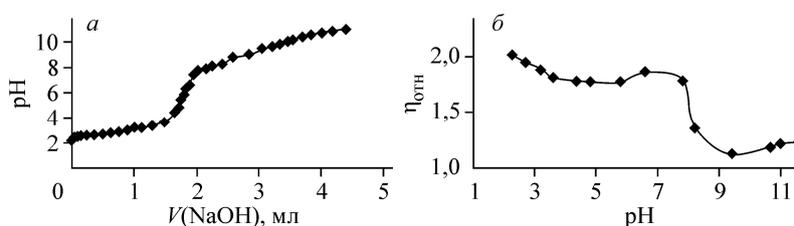


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования ЦСР водным раствором NaOH (0,05 N), молярное соотношение компонентов Ag(I)/L-цистеин — 1,25, концентрация Ag(I) — 4,0 мМ, $T = 20$ °С (а); зависимость относительной вязкости ЦСР от величины pH: Ag(I)/L-цистеин — 1,25, концентрация Ag(I) — 4,0 мМ, концентрация NaOH = 0,05 N, $T = 25$ °С (б)

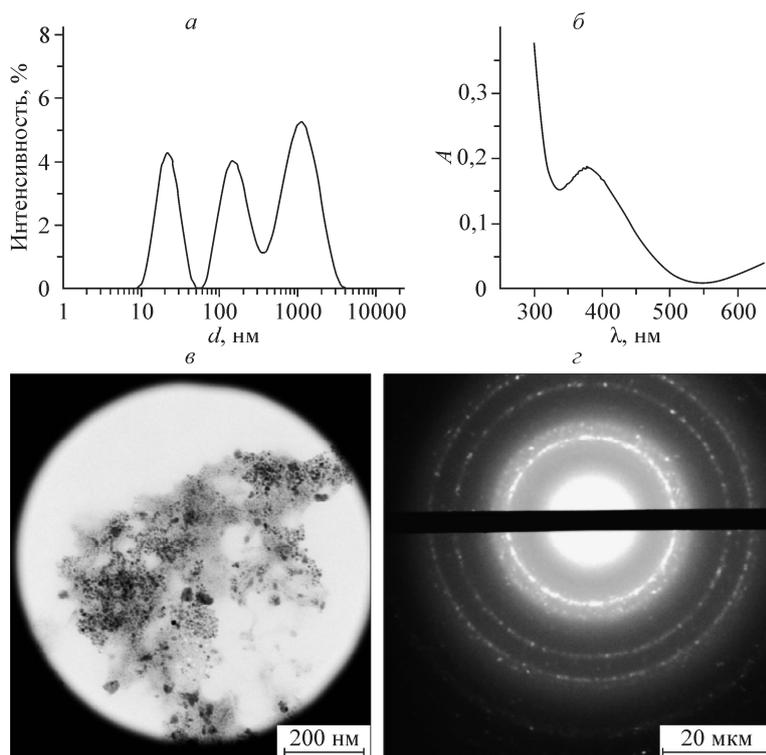


Рис. 2. Образец № 1 (рН реакционной среды 2,25): распределение НЧ серебра по размерам, полученное методом ДСР (а), электронный спектр поглощения раствора НЧ (б), ПЭМ изображение образца НЧ (в), электронограмма образца НЧ (г)

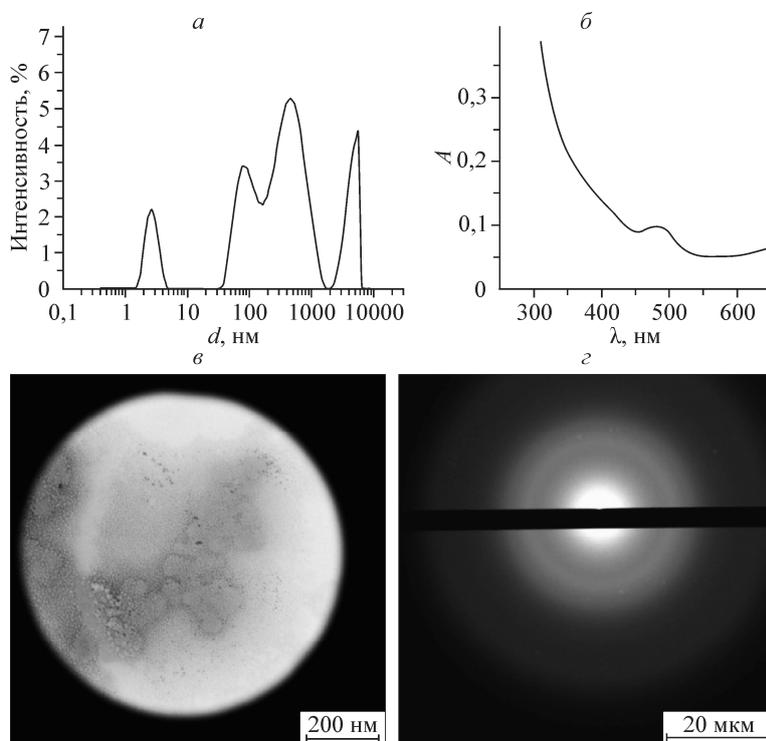


Рис. 3. Образец № 2 (рН реакционной среды 7,8): распределение агрегатов по размерам, полученное методом ДСР (а), электронный спектр поглощения раствора (б), ПЭМ изображение образца (в), электронограмма образца (г)

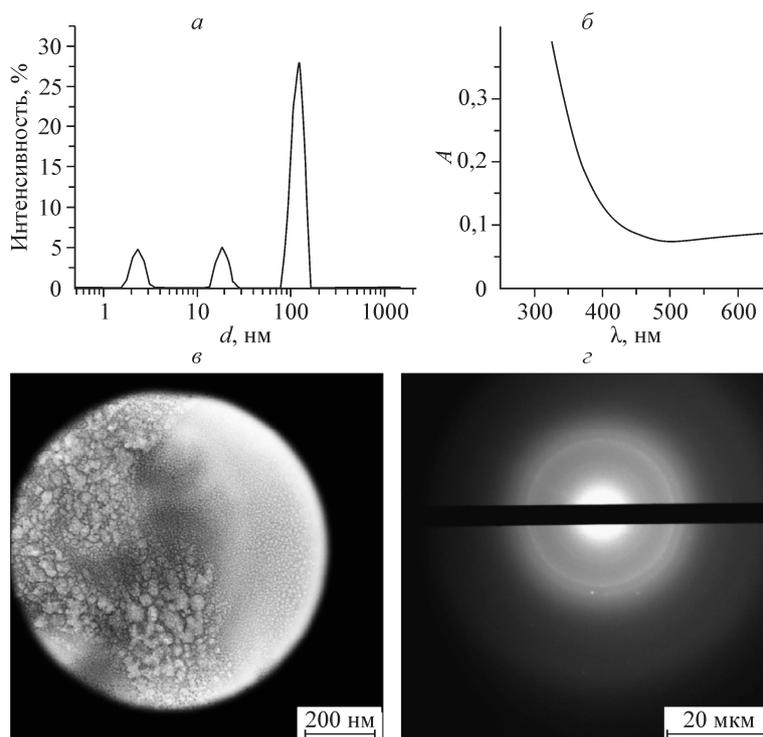


Рис. 4. Образец № 3 (рН реакционной среды 10,7): распределение агрегатов по размерам, полученное методом ДСР (а), электронный спектр раствора (б), ПЭМ изображение образца (в), электронограмма образца (г)

В образце 1 при $\text{pH} = 2,25$ (см. таблицу) в качестве прекурсора НЧ серебра выступает раствор ЦСР, рассматриваемый как супрамолекулярный комплекс, состоящий из молекул МС. Возможность формирования в этих условиях НЧ серебра подтверждают полученные ранее результаты [8, 9]. Данные метода ДСР указывают на присутствие в растворе агрегированных частиц из супрамолекул МС (рис. 2, а) [15]. Полоса поглощения в электронном спектре с максимумом на длине волны 390 нм (см. рис. 2, б) свидетельствует о наличии НЧ серебра малого среднего размера [16], но с существенным разбросом по размерам. Скорее всего, на рис. 2, а наночастицам серебра отвечает первая мода с размером ~ 25 нм. ПЭМ изображение (см. рис. 2, в) подтверждает полидисперсность различных агрегатов в образце по размерам, а электронограмма со множественными рефlekсами (см. рис. 2, г) доказывает наличие НЧ серебра [13, 14] и формирование значительного их количества.

В образцах 2 и 3, которым соответствуют в качестве прекурсоров комплексы состава AgNCys или AgCys^- , восстановление серебра затрудняется, и присутствие НЧ на электронограммах практически не регистрируется (рис. 3, г, 4, г). Это подтверждается отсутствием НЧ серебра на микрофотографиях (см. рис. 3, в, 4, в) и слабовыраженным (см. рис. 3, б) или отсутствующим (см. рис. 4, б) максимумом на электронном спектре поглощения. При этом на распределениях агрегатов по размерам, полученных для этих образцов методом ДСР, присутствуют определенные моды, свидетельствующие о наличии структурообразования в системе, природу которого еще предстоит выяснить.

При проведении синтеза НЧ серебра при меньшей концентрации прекурсора, в качестве которого выступает смесь комплексов AgNCys и Ag_2Cys при $\text{pH} = 8,20$, были получены НЧ с мономодальным распределением и средним размером ~ 40 нм (рис. 5, а), хорошо проявляющиеся на микрофотографии (см. рис. 5, в) и в достаточно большом количестве. Электронограмма (см. рис. 5, г) подтверждает наличие металлического серебра в образце. Вероятно, в данном случае присутствие относительно богатого серебром комплекса Ag_2Cys способствует протеканию реакции восстановления серебра. При этом НЧ достаточно сильно агрегированы, о чем

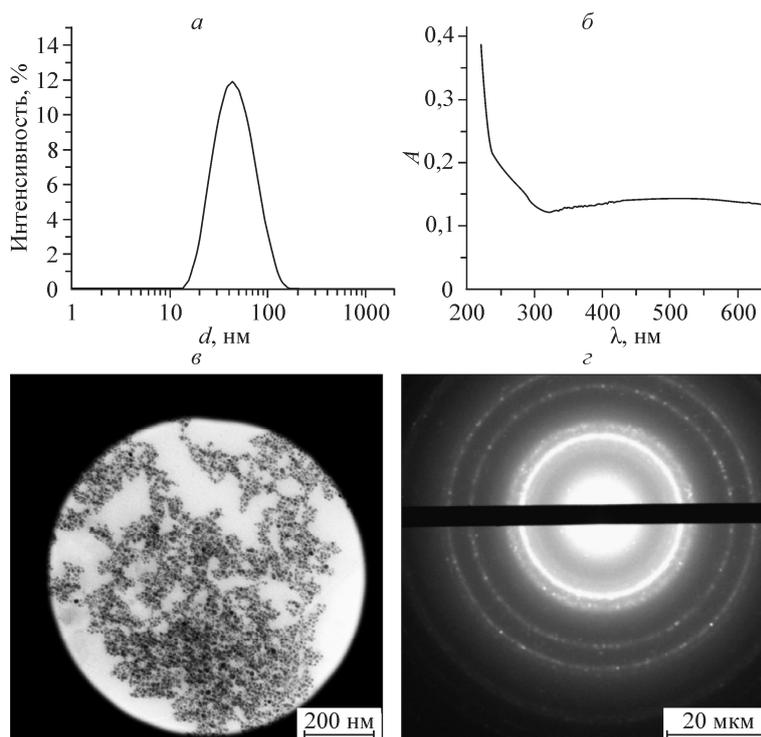


Рис. 5. Образец № 4 (рН реакционной среды 8,2): распределение НЧ серебра по размерам, полученное методом ДСР (а), электронный спектр поглощения раствора НЧ (б), ПЭМ изображение образца НЧ (в), электронограмма образца НЧ (г)

свидетельствует очень широкая полоса поглощения в диапазоне длин волн 300—600 нм (см. рис. 5, б). Это, очевидно, связано с тем, что L-цистеин, связываясь посредством тиольной группы с поверхностью НЧ серебра, образует на их поверхности слой, в составе которого имеются карбоксильные и аминогруппы [17]. Будучи противоположно заряженными, аминогруппы одних НЧ за счет кулоновских сил взаимодействуют с карбоксильными группами соседних НЧ и образуют с ними временные агрегаты. В пользу обратимости такой агрегации свидетельствует тот факт, что на распределении НЧ серебра, полученном методом ДСР (см. рис. 5, а), средний размер частиц (40 нм) коррелирует с размером НЧ на микрофотографии (см. рис. 5, в). Подобное явление обратимой агрегации было ранее описано в работе [17].

ВЫВОДЫ

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что изменение рН среды кардинальным образом сказывается на процессе синтеза НЧ серебра через стадию формирования супрамолекул МС. Установлено, что увеличение щелочности реакционной среды приводит к более узкому распределению НЧ по размерам только в случае уменьшения концентрации прекурсора — цистеин-серебряного раствора.

Авторы выражают благодарность к.т.н. С.С. Абрамчуку (МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в проведении измерений на ПЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 4.1325.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reidy B., Haase A., Luch A., Dawson K.A., Lynch I. // *Materials*. – 2013. – 6, N 6. – P. 2295.
2. Kohler J., Abahmane L., Albert J., Mayer G. // *Chem. Eng. Sci.* – 2008. – 63, N 20. – P. 5048.
3. Guo J., Cui H., Zhou W., Wang W. // *J. Photochem. Photobiol.* – 2008. – 193, N 2-3. – P. 89.

4. *Liu P., Zhao M.* // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – **255**, N 7. – P. 3989.
5. *Campion A., Kambhampati P.* // *Chem. Soc. Rev.* – 1998. – **27**, N 4. – P. 241.
6. *Krutyakov Y.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Y., Lisichkin G.V.* // *Russ. Chem. Rev.* – 2008. – **77**, N 3. – P. 233.
7. *Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В.* Супрамолекулярные гели. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011.
8. *Баранова О.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.* // *Журн. структур. химии.* – 2014. – **55**, № 1. – С. 166.
9. *Баранова О.А., Пахомов П.М., Хижняк С.Д.* Способ получения наночастиц серебра. // Патент РФ № 2526390 от 12.03.2013 г. (Зарегистрировано 27.06.2014 г.).
10. *Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.В., Nierling W., Lechner M.D.* // *Коллоид. журн.* – 2004. – **66**, № 1. – С. 73.
11. *Andersson L.O.* // *J. Polym. Sci. Part. A1.* – 1972. – **10**. – P. 1963.
12. *Алексеев В.Г., Семенов А.Н., Пахомов П.М.* // *Журн. неорганич. химии.* – 2012. – **57**, № 7. – С. 1115.
13. *Schrand A.M., Braydich-Stolle L.K., Schlager J.J. et al.* // *Nanotechnology.* – 2008. – **19**. – P. 235104.
14. *Shrivastava S., Bera T., Roy A. et al.* // *Nanotechnology.* – 2007. – **18**. – P. 225103.
15. *Komarov P., Ovchinnikov M., Khizhnyak S., Alekseev V., Mikhailov I., Pakhomov P.* // *Nanosci. Nanoengineer.* – 2013. – **1**, N 1. – P. 23.
16. *Kumbhar A.S., Kinnan M.K., Chumanov J.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – **127**. – P. 12444.
17. *Mandal S., Gole A., Lala N., Gonnade R., Ganvir V., Sastry M.* // *Langmuir.* – 2001. – **17**, N 20. – P. 6262.