

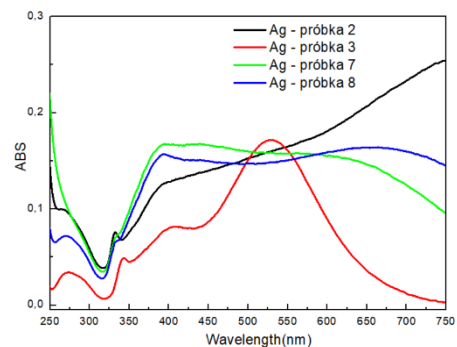
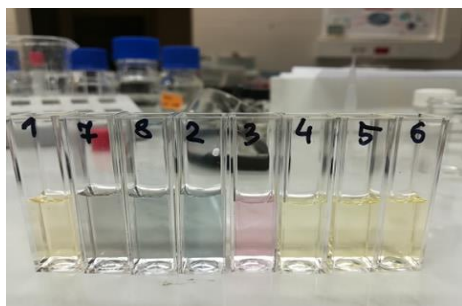
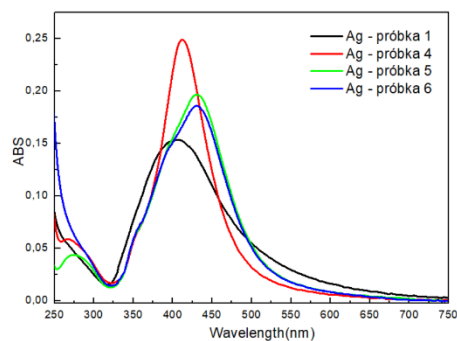
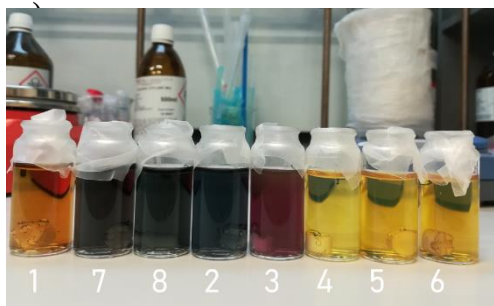
Synteza nanostruktur srebra – metodą redukcji chemicznej

1. Wstęp teoretyczny

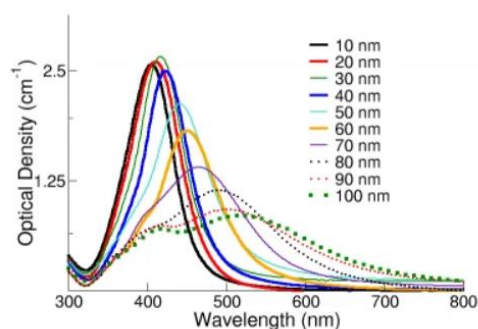
Nanocząstki srebra (łac. *Argentum*, Ag) charakteryzują się unikalnymi właściwościami optycznymi, elektrycznymi i termicznymi, przez co znajdują zastosowania od fotowoltaiki po czujniki biologiczno-chemiczne. Spektrum ich aplikacyjności jest bardzo szerokie, a przykłady obejmują:

- tusze przewodzące, pasty i wypełniacze, które wykorzystują nanocząsteczki srebra ze względu na ich wysoką przewodność elektryczną, stabilność i niskie temperatury spiekania;
- diagnostykę molekularną i urządzenia fotoniczne, które wykorzystują nowatorskie właściwości optyczne tych nanomateriałów;
- powłoki przeciwdrobnoustrojowych (np. w opatrunkach na rany czy w urządzeniach biomedycznych, które stale uwalniają niski poziom jonów srebra, aby zapewnić ochronę przed bakteriami).

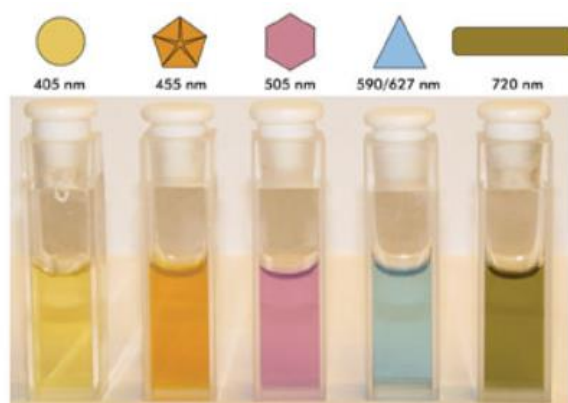
Nanocząstki Ag charakteryzują się wyjątkową wydajnością absorpcji i rozpraszania światła, a dodatkowo - w przeciwieństwie do wielu barwników i pigmentów - mają kolor, który zależy od ich wielkości i kształtu (Rysunek 1-3).



Rysunek 1. Roztwory nanocząstek Ag po syntezie metodą redukcji (A1) i po rozcieńczeniu do pomiarów absorpcji (A2); (B1, B2) – widma absorpcji dla zeszytowanych próbek.



Rysunek 2. Zmiana rozmiaru nanocząstek Ag w zależności od gęstości optycznej (<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>)



Rysunek 3. Zależność koloru roztworu nanocząstek Ag od ich kształtu (https://www.photonics.com/Articles/LEDs_lead_to_change_for_some_silver/a41849)

Obecność silnego oddziaływania, nanocząstek Ag ze światłem, spowodowana jest elektronami na powierzchni metalu, które ulegają zbiorowej oscylacji, podczas wzbudzenia przez światło o określonych długościach fal. Oscylacja ta, znana jako powierzchniowy rezonans plazmonowy (ang. *surface plasmon resonance*, SPR) powoduje niezwykle silne właściwości rozpraszania i absorpcji. W rzeczywistości nanocząstki Ag mogą mieć skuteczne przekroje ekstynkcji (absorpcji rozpraszającej) do dziesięciu razy większe niż ich fizyczny przekrój.

Unikalną właściwością sferycznych nanocząstek Ag jest długość fali pików SPR, którą można dostroić od 400 nm (światło fioletowe) do 530 nm (światło zielone) poprzez zmianę wielkości cząstek i lokalnego współczynnika załamania światła w pobliżu ich powierzchni. Możliwe jest osiągnięcie większych przesunięć szczytowej długości fali SPR - poza region podczerwieni widma elektromagnetycznego – należy wtedy wytworzyć nanocząstki Ag o kształcie pręta lub płytki.

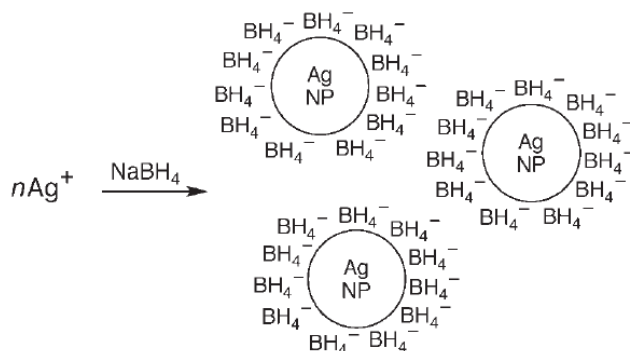
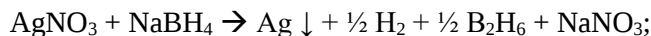
Synteza nanocząstek Ag metodą redukcji chemicznej

Synteza nanocząstek Ag metodą redukcji chemicznej polega na przeprowadzeniu reakcji redoks, w wyniku której następuje redukcja soli srebra (np. AgNO_3 , AgCl) przez czynnik redukujący (np. kwas askorbinowy, glukoza, borowodorek sodu, cytrynian sodu, hydrochinon), w obecności odpowiedniego stabilizatora (bromek potasu, skrobia, żelatyna), który zapobiega agregacji nanocząstek.

Na parametry takie jak: rozmiar, kształt, stopień agregacji oraz stabilność koloidów, wpływa odpowiedni dobór parametrów syntezy (np. stężenie odczynników czy stosunek molowy reduktora i soli srebra).

W syntezie nanocząstek Ag metodą redukcji chemicznej można wyróżnić 3 etapy:

I etap – utworzenie wolnych atomów srebra w wyniku reakcji pobrania elektronów od reduktora (Rysunek 1); reakcja chemiczna przebiega w sposób następujący:



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie nanocząstek Ag po reakcji syntezy metodą redukcji chemicznej.

II etap – proces nukleacji, czyli tworzenia się zarodków krystalizacji w wyniku zderzeń wolnych atomów srebra;

III etap – stabilizacja roztworu koloidalnego poprzez dodanie środka stabilizującego.

2. Cel ćwiczenia

- synteza nanocząstek metodą reakcji redukcji chemicznej
- zbadanie wpływu stężenia KBr na wielkość nanocząstek srebra
- pomiar widma absorpcji wytworzonych nanocząstek
- określenie wpływu kształtu i wielkości nanocząstek plazmonicznych na widmo absorpcji (rezonans plazmonowy)

3. Bezpieczeństwo

Przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia:

- Upewnij się, że zapoznałeś się z zasadami bezpiecznej pracy w laboratorium
- Znasz zagrożenia wynikające z pracy z urządzeniami laboratoryjnymi oraz odczynnikami chemicznymi
- Skorzystaj ze środków ochrony indywidualnej:
 - fartuch laboratoryjny
 - okulary ochronne
 - rękawice nitrylowe
- Przedstaw prowadzącemu uzupełnioną Tabelę I (kolumny oznaczone na czerwono)

4. Odczynniki chemiczne

Tabela I. Lista odczynników

l.p.	Nazwa PL	skrót	Nr CAS	masa molowa (M_w)	Wzór sumaryczny	Toksyczność / zagrożenia
1	cytrynian sodu, dwuwodny	CNa	6132-04-3			może wywoływać podrażnienia skóry, oczu i układu oddechowego
2	azotan srebra	AgN	7761-88-8			trujący, żrący, jest silnym utleniaczem
3	nadtlenek wodoru	H ₂ O ₂	7722-84-1			silny utleniacz żrący, wywołuje poparzenia skóry, oczu, układu oddechowego
4	bromek potasu	KBr	7758-02-3			niebezpieczny w przypadku połknięcia czy wdychania
5	borowodorek sodu*	NaBH ₄	16940-66-2			żrący, łatwopalny, niebezpieczny gdy jest mokry, może wydzielać gazowy wodór
6	woda dejonizowana	DI	7732-18-5			

UWAGA:

* Roztwory borowodorku nie powinny być przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach, aby zapobiec wybuchowi.

** Roztwory nanocząstek Ag po syntezie nie powinny być szczelnie zamknięte, aby pozwolić na uwolnienie nieprzereagowanego borowodorku i nadtlenku wodoru.

5. Materiały

- Buteleczki szklane 15 ml z zakrętkami – do reakcji x4
- Dipole magnetyczne x4
- Zlewka użyte tipsy
- Kuwety do pomiarów absorbancji x 6
- Statyw na kuwety
- Cienkopis

6. Aparatura

- Pipeta automatyczna 5 ml wraz z końcówkami
- Pipeta automatyczna 200 ul wraz z końcówkami

- c. Mieszadło magnetyczne
- d. Spektrofotometr (pomiar absorpcji) – Jasco V-570

7. Obliczenia

Oblicz jaką objętość roztworów prekursorów należy użyć do syntezy

Tabela II. Odczynniki użyte w eksperymencie

L.p.	Odczynnik	Stężenie Stock Solution	Wymagana masa odczynnika (mg)		Wymagana ilość (mmol)	Objętość roztworu** (ul)
1	dwuwodny cytrynian sodu	$1,25 \times 10^{-2} \text{ M}$	4,60			
2	azotan srebra	$3,75 \times 10^{-4} \text{ M}$	0,20			
3	nadtlenek wodoru	$5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$	5,31			
4	borowodorek sodu*	$5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$	0,30			
5	bromek potasu	$1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$	Próbka 1	0		
			Próbka 2	0,0015		
			Próbka 3	0,0019		
			Próbka 4	0,0030		

* UWAGA: upewnić się u prowadzącego kiedy przygotowany był roztwór

** Obliczoną objętość roztworów zaokrąglić do liczby całkowitej

8. Synteza

Do czterech buteleczek włoż po jednym dipolu magnetycznym i dodaj roztwory w następującej kolejności

- a. cytrynianu sodu
- b. azotanu srebra
- c. nadtlenku wodoru.

Następnie do każdej z buteleczek dodaj inną objętość roztworu KBr (Próbki 1-4). Dokładnie wymieszaj wszystkie roztwory umieszczając je na mieszadle magnetycznym (10 minut). Fiolki podpisać: LSN18/gr/ćw/para – 1-4 – zgodnie z informacją od prowadzącego.

Pozostaw buteleczki na mieszadle ciągle mieszając.

By zredukować srebro dodaj używając pipety (o objętości max. 5 ml) świeżo przygotowany roztwór borowodoru sodu. Buteleczki pozostaw odkryte do końca syntezy.

Przykryj buteleczki zakrętkami. Bezpośrednio po zmieszaniu obserwuj zmiany koloru roztworów.

Reakcja powinna zakończyć się po ok. 3 minutach.

9. Pomiary absorpcji

Korzystając ze spektrofotometru wykonaj pomiary absorpcji roztworów nanocząstek srebra używając kuwety z wodą (DI) jako referencji i mierząc jako linię bazową kuwetę z wodą (DI). Nanocząstki rozcieńcz 10 – krotnie.

Minimalna objętość mierzonego roztworu w kuwecie musi wynosić 2 ml.

UWAGA: Instrukcja do spektrofotometru znajduje się przy stanowisku pracy.

10. Zakończenie pracy

Posprzątaj stanowisko pracy. Odpady i zlewki umieść w odpowiednim koszu/kanistrze. Upewnij się, że buteleczki z otrzymanymi próbkami są podpisane. Zawień buteleczki z roztworami nanocząstek w folię aluminiową. Zapytaj prowadzącego gdzie należy je umieścić.

11. Raport z badań

Raport z badań powinien zawierać następujące elementy:

1. Wstęp teoretyczny (reakcja redukcji, nanocząstki metaliczne, plazmony zlokalizowane)
2. Cel eksperymentu
3. Tabele użytych odczynników (Tabela II. z instrukcji roboczej)
4. Wyniki eksperymentu
 - a. reakcja chemiczna – równanie i opis słowny
 - b. zdjęcia przygotowanych roztworów przed i po reakcji
 - c. widma absorpcyjne roztworów zawierających zsyntetyzowane nanocząstki Ag
 - d. analiza i interpretacja zaobserwowanych różnic w kolorze i w widmie absorpcji nanocząstek Ag
5. Wnioski

12. Zagadnienia tematyczne

- Nanocząstki metali – właściwości fizyczne (optyczne) i chemiczne
- Plazmony, plazmony zlokalizowane na nanocząstkach
- Metody syntezy nanocząstek plazmonicznych

13. Literatura

1. J. Frank, N. Cathcart, K. E. Maly, V. Kitaev, Synthesis of Silver Nanoprisms with Variable Size and Investigation of Their Optical Properties: A First-Year Undergraduate Experiment Exploring Plasmonic Nanoparticles, *J. Chem. Educ.* 2010, 87, 1098–1101
2. G. Panzarasa, Just What Is It That Makes Silver Nanoprisms so Different, so Appealing? *J. Chem. Educ.* 2015, 92, 1918–1923
3. Kapoor, S. Preparation, Characterization, and Surface Modification of Silver Particles. *Langmuir* 1998, 14 (5), 1021–1025
4. I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges *J. Mater. Chem.*, 2008,18, 1724-1737