

Формирование наночастиц серебра в глицин-серебряном растворе под действием ультрафиолетового излучения

К.А. Смирнова, С.Д. Хижняк, А.И. Иванова, П.М. Пахомов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

С помощью различных физико-химических методов были исследованы процессы формирования наночастиц серебра в глицин-серебряном растворе. С помощью методов УФ-спектроскопии и динамического светорассеяния подтверждено образование наночастиц серебра, а благодаря методу СЭМ и элементного анализа удалось установить структуру и элементный состав полученных частиц. Установлено, что в результате УФ облучения образуются наночастицы серебра пластинчатой формы, которые собираются в более крупные структуры. Такая организация частиц предположительно обусловлена высокой энергией воздействия ультрафиолетового излучения на образец.

Ключевые слова: глицин, нитрат серебра, водные растворы, самоорганизация, спектроскопия, наночастицы серебра.

Получение биосовместимых и биоразлагаемых бактерицидных препаратов является одной из самых актуальных задач в настоящее время. Наночастицы серебра (НЧС) находят широкое применение во многих сферах деятельности, включая биотехнологию, электронику, медицину, фармацевтическую промышленность и т. д. [1]. Известно также немалое количество методов получения НЧС: от синтеза в двухфазных водно-органических системах до биосинтеза [2]. Получение НЧС с помощью ультрафиолетового излучения не ново, и является одним из наиболее распространенных в виду своей простоты и доступности.

Ранее нами [3,4] были синтезированы супрамолекулярные гели на основе L-цистеина (SH-CH₂-CH(NH₂)-COOH) и солей серебра, обладающие антибактериальными, противораковыми и фоточувствительными свойствами [5-10]. Серебро, присутствующее в составе геля в виде ионов Ag⁺, обуславливает бактерицидную активность гидрогеля, однако, ввиду своей нестабильности, уступает наночастицам серебра (НЧС). Глицин-серебряный раствор (ГСР) также обладает фоточувствительными свойствами. Ввиду отсутствия тиольных (-SH) групп в глицине, ГСР не формирует супрамолекулярный гель, что может способствовать более легкому восстановлению ионов серебра. Для

изучения процессов формирования НЧС в ГСР широко используются различные физико-химические методы.

Целью данной работы является изучение процессов, происходящих в растворе ГСР при его УФ облучении с помощью метода УФ спектроскопии и метода динамического светорассеяния, а также рассмотрение структуры образовавшихся частиц с помощью метода СЭМ.

Экспериментальная часть

В работе использованы следующие реактивы: глицин (99,9%) фирмы «Panreac» и нитрат серебра (99,8%) фирмы «Диаэм». Все растворы готовили на дистиллированной воде. Рабочие концентрации водных растворов глицина и AgNO_3 – 0,01 М. Для приготовления ГСР использовали следующую методику [6,7]. Готовили по отдельности растворы глицина (0,01 М) и нитрата серебра (0,01 М). Раствор на основе глицина был приготовлен по схожей с ЦСР технологии [4]. В пустой сосуд сначала наливали некоторое количество раствора аминокислоты, затем добавляли определенный объем воды и тщательно перемешивали, после чего в полученную систему вводили нитрат серебра [4].

Облучение раствора УФ излучением проводилось с помощью ртутно-кварцевого излучателя ОКН-11Мс ртутно-кварцевой лампой ДРТ 240 (мощность: 280 Вт, диапазон длин волн: 220-400 нм) в течение двух часов.

Измерение интенсивности светорассеяния в исследуемых растворах проводили методом динамического светорассеяния (ДСР) с использованием анализатора Zetasizer «Nano ZS» (фирма «Malvern»). Все измерения осуществлялись при температуре 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173°), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора.

Электронные спектры растворов регистрировали с помощью спектрометра “EvolutionArray”, (“Thermo-Scientific”). Для исследования растворов использовали кварцевую кювету с толщиной оптического слоя 1 см.

Морфологию образцов растворов и осадков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью установки «JEOL JSM-6610 LV» при низком ускоряющем напряжении (5-7 кэВ) в режиме вторичных электронов в Центре коллективного пользования ТвГУ. Для данного анализа со стенок стеклянного сосуда было собрано осажденное серебро с помощью стеклянной палочки без осушения раствора. Образцы наносили тонким слоем на двустороннюю проводящую углеродную ленту, обеспечивающую хороший электрический контакт с предметным столиком микроскопа. Сушка проводилась в режиме вакуума 10^{-4} Па.

Элементный анализ образцов осуществляли с помощью установки рентгеновского спектрального микроанализа Oxford INCA Energy 350, сопряженной со сканирующим электронным микроскопом «JEOL JSM-

6610 LV»: детектор – Si (Li) Standard, разрешение – 133 эВ, площадь кристалла 20 мм², анализ элементов от бериллия до урана.

Результаты и их обсуждение

В процессе УФ-облучения образца было обнаружено образование мелкодисперсного осадка черного цвета, равномерно распределенного в объеме (рис.1). В ходе эксперимента были записаны электронные спектры пропускания образца с помощью метода УФ спектроскопии. В виду высокой чувствительности, данный метод способен уловить тонкие электронные перестройки функциональных хромофорных групп в ближней УФ области. Также метод УФ спектроскопии позволяет фиксировать образование НЧС с помощью полосы плазмонного резонанса (ППР). Возникновение ППР – это результат взаимодействия падающего света на поверхность НЧС с электронами проводимости металла [2]. ППР от НЧС проявляется, как правило, в диапазоне длин волн от 390 до 460 нм. На рис.2 представлены спектры поглощения двух образцов: до облучения УФ (спектр 1) и после двух часов воздействия УФ (спектр 2). Видно, что после облучения пропускание образца значительно падает, что связано с возрастанием мутности в системе. Также становится более заметной полоса в области 450-500 нм, что соответствует ППР для крупных частиц.



Рис. 1. Фото образца ГСР до облучения (1) и после УФ облучения в течение 1 часа (2), 1 часа 30 минут (3), 2 часов (4)

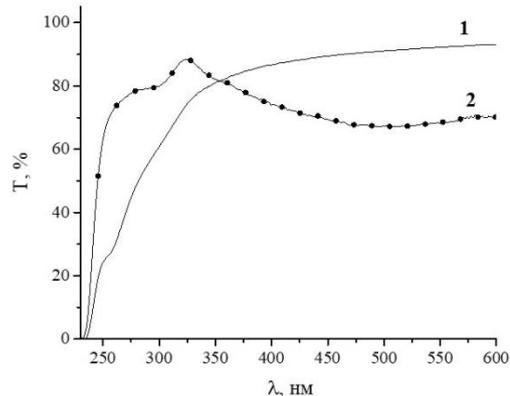


Рис. 2. Электронные спектры пропускания ГСР до УФ облучения (1) и после УФ облучения в течение 2 часов (2)

С помощью метода ДСР были исследованы растворы ГСР до облучения и после двух часов воздействия УФ излучения. Результаты измерения, описывающие распределения образующихся частиц по размерам для указанных растворов, представлены на рис.3. В свежеприготовленном растворе (рис.3. кривая 1) системе образуются частицы с размером ~ 60 нм и формируются крупные агрегаты ~ 220 нм, которые и обеспечивают основной вклад в величину светорассеяния. При

созревании раствора в течение суток (рис.3. кривая 2) происходит переход от бимодального распределения частиц к мономодальному распределению частиц с размером ~ 142 нм, что обусловлено межмолекулярным взаимодействием различного типа – водородное связывание, диполь-диполь, ион-диполь и т.д. После УФ облучения (рис.3. кривая 3) размер частиц значительно возрастает ввиду образования крупных частиц серебра в процессе восстановления, что подтверждает данные на рис. 2.

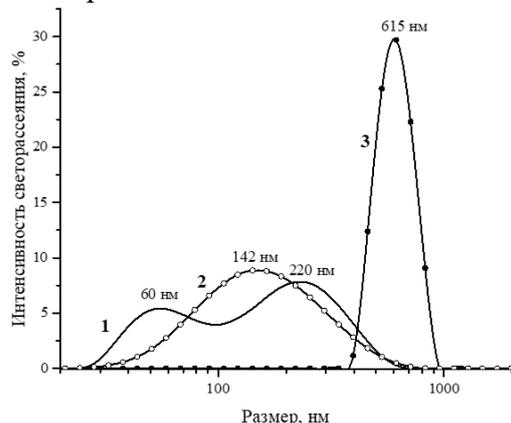


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в свежеприготовленном образце ГСР (1), выдержанного в течение суток (2) и после УФ облучения в течение двух часов (3)

Присутствие в растворе крупных частиц серебра было также подтверждено в последующих исследованиях с помощью метода сканирующей электронной микроскопии с установленной системой рентгеновского дифракционного микроанализа «Oxford INCA». На рис.4 представлена морфология полученных частиц при увеличении x500 (а) и x2000 (б). Полученные частицы обладают преимущественно пластинчатой и сферической формами, при этом пластинчатые частицы собираются в более крупные агрегаты размером ~25-70 мкм, когда как сферические частицы достигают размера ~2-5 мкм. Такая морфология, предположительно, обусловлена высокой энергией УФ излучения.

Таблица 1

Результаты элементного анализа в весовых процентах

Спектр	C	N	O	Ag	Итого
Спектр 1	8.22	1.58	7.29	82.91	100.00
Спектр 2	6.63	2.80	6.01	84.56	100.00
Спектр 3	35.38	0.09	10.52	54.01	100.00
Среднее	16.74	1.49	7.94	73.83	100.00
Макс.	35.38	2.80	10.52	84.56	
Мин.	6.63	0.09	6.01	54.01	

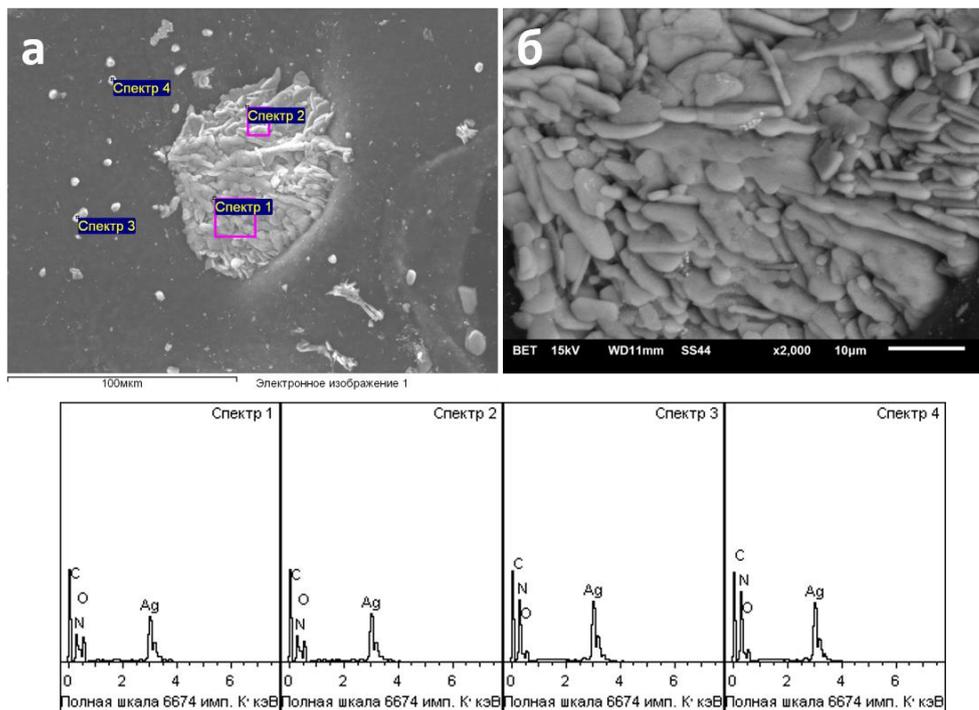


Рис. 4. Микроснимок частиц облученного ГСР, полученный с помощью метода СЭМ при увеличении $\times 500$ (а) и $\times 2000$ (б)

Полученные частицы не стабилизированы, и, следовательно, процесс агломерации не прекращается. Элементный анализ данных частиц (табл. 1) показывает высокое содержание серебра.

В результате выполненных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

- После УФ облучения ГСР наблюдается образование мелкодисперсного серо-черного осадка. Частицы серебра, полученные в ходе УФ облучения ГСР обладают большим размером, что было подтверждено с помощью методов УФ спектроскопии, ДСР и СЭМ;
- Обнаружено, что полученные частицы состоят из множества нано- и макрочастиц серебра пластинчатой формы, собирающихся в более крупные агрегаты, что обусловлено высокой энергией воздействия УФ излучения.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Список литературы

1. Габриелян ЛС, Трчуниан АА. // Журнал Белорусского государственного университета. Биология. 2020. №3. С. 64–71.
2. Yu.A.Krutyakov, A.A.Kudrinskiy, A.Yu.Olenin, G.V.Lisichkin // Russ. Chem. Rev., 2008, 77 (3), P.233–257
3. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Lavrienko M.V., Ovchinnikov M.M., Nierling W., Lechner M.D. // Coll. J. 2004. V.66. № 1. P.65.
4. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ. 2011. 269 с.
5. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Lavrienko M.V., Ovchinnikov M.M., Nierling W., Lechner M.D. // Coll. J. 2004. V.66. № 1. P.65.
6. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ. 2011. 269 с.
7. Pakhomov P.M., Ovchinnikov M.M., Khizhnyak S.D., Roshchina O.A., Komarov P.V. // PolymerSci. Ser. A. 2011. V.53. № 9. P.820.
8. Baranova O.A., Kuz'min N.I., Samsonova T.I. e.a. // Fibre Chem. 2011. V.43. № 1. P.90.
9. Vishnevetskii D., Mekhtiev A., Perevozova T., Averkin D., Ivanova A, Khizhnyak S., Pakhomov P. // Soft Matter. 2020. V16. №42. P.9669.
10. Vishnevetskii D., Mekhtiev A., Perevozova T., Ivanova A., Averkin D., Svetlana Khizhnyak S., Pakhomov P. // Soft Matter, 2022, V. 18. P.3031.

Об авторах:

СМИРНОВА Ксения Александровна – аспирант химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35), e-mail: shuhina.kseniya@yandex.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35), e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ИВАНОВА Александра Ивановна – кандидат физико-математических наук, заведующая лабораторией электромагнетизма ЦКП Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35), e-mail: Ivanova.AI@tversu.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35), e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

Formation of silver nanoparticles in a glycine-silver solution under ultraviolet radiation

K.A. Smirnova, S.D. Khizhnyak, A.I. Ivanova, P.M. Pakhomov

Tver State University, Tver

The processes of formation of silver nanoparticles in a glycine-silver solution have been investigated using various physico-chemical methods. The formation of silver nanoparticles has been confirmed using UV spectroscopy and dynamic light scattering methods, and thanks to the SEM method and elemental analysis, the structure and elemental composition of the obtained particles have been established. It has been established that as a result of UV irradiation, silver nanoparticles of lamellar shape are formed, which assemble into larger structures. Such an organization of particles is presumably due to the high energy of exposure to ultraviolet radiation on the sample.

Keywords: *glycine, silver nitrate, aqueous solutions, self-organization, spectroscopy, silver nanoparticles.*

Дата поступления в редакцию: 18.02.2025.

Дата принятия в печать: 25.02.2025.