

Анализ оптических свойств наночастиц серебра

© С.И. Расмагин, Л.А. Апресян

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия

e-mail: rasmus123@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.11.2019 г.

В окончательной редакции 22.11.2019 г.

Принята к публикации 29.11.2019 г.

Исследованы оптические свойства наночастиц серебра (nAg), полученных методом лазерной абляции и „зеленого“ синтеза. Цель работы — получение nAg с заданными свойствами и исследование спектров поглощения (СП) для сравнения временной стабильности растворов nAg. Измерены СП, получены данные электронной спектроскопии и проведено сравнение свойств nAg, полученных разными методами.

Ключевые слова: наночастицы серебра, плазмонный резонанс, оптический спектр поглощения, зеленый синтез, лазерная абляция.

DOI: 10.21883/OS.2020.03.49061.315-19

Введение

В наноплазмонике и солнечной энергетике исследуются оптические и фотоэлектрические свойства разных металлических наночастиц. Наиболее распространенными являются наночастицы золота и серебра, как наиболее химически устойчивые и стабильные. Существуют различные методы синтеза наночастиц серебра (nAg). В данной работе были созданы nAg методами лазерной абляции и зеленого синтеза в водном растворе. Оба этих метода являются простыми, доступными, малозатратными и не требуют дорогого технологического оборудования. Используя метод лазерной абляции, получили nAg с помощью лазерного импульса и серебряной мишени. Используя метод зеленого синтеза, получили nAg восстановлением ионов серебра в водных растворах мяты с нитратом серебра AgNO_3 . Восстановление проходило с помощью химических веществ, входящих в состав мяты (эфирное масло, ментол, белки, сахара, терпеноиды, фенольные кислоты, полифенолы). Оптические свойства nAg, полученных методом лазерной абляции, были исследованы, например, в работах [1–3].

Оптические свойства наночастиц серебра, полученных в результате „зеленого“ синтеза, были описаны в работах [4–13]. Известно, что в nAg присутствует локализованный плазмон, который при взаимодействии с электромагнитной волной образует локализованный плазмонный резонанс, который сопровождается оптическими эффектами, такими как усиление люминесценции, поглощение света, комбинационное рассеяние и др. [14]. Локализованный плазмонный резонанс на nAg имеет практическое значение, например, при создании химических и волоконно-оптических сенсоров [15,16].

В данной работе были созданы растворы nAg, синтезированных разными методами, получены и проанализированы их спектры оптического поглощения, проведен

анализ данных электронной спектроскопии, даны оценки их структурных параметров (формы, размера).

Цель данной работы — 1) синтезировать и исследовать оптические свойства nAg, полученных методами лазерной абляции и зеленого синтеза; 2) сравнить временную стабильность их растворов.

Экспериментальная часть

Для получения nAg методом лазерной абляции использовали импульсный лазер и мишень в виде кусочка чистого серебра в водном растворе. Импульсный лазер с излучением на длине волны 1064 nm имел длительность импульса 10 ns, частоту 5 Hz и энергию 1 mJ в импульсе. Излучение фокусировалось в круглое пятно размером 10 μ . Предполагается, что nAg образуются в результате нуклеации и роста в лазерной плазме.

Для получения nAg зеленым синтезом использовали водные растворы растительных экстрактов, нагретых до 60°C. Растворы листьев мяты (6 g на 100 ml деионизованной воды) нагревали 15 min в кипящей водяной бане, а затем охлаждали до комнатной температуры в течение 45 min. Полученные фитоэкстракт мяты и отжим из листьев мяты отфильтровали через бумажные фильтры. Цвет полученных экстрактов мяты — желтовато-зеленый. Для биосинтеза nAg к 50 ml 0.006 M раствора AgNO_3 добавляли 2.5 ml приготовленного фитоэкстракта мяты. Концентрация водного раствора AgNO_3 составила 1 mg/ml. Индикаторная бумага показала, что среда растворов nAg с мятой нейтральна. Полученные растворы оставляли на сутки при комнатной температуре. Дальнейшие наблюдения и экспериментальные исследования проводились при температуре $t = 23^\circ\text{C}$. Спектры поглощения (СП) наночастиц в водных растворах измеряли с помощью спектрометра Ocean Optics USB2000⁺ и лампы LS-1 в качестве источника возбуждающего

света. Погрешность измерений спектрометра составляет 5%. Диапазон СП изменялся в пределах 300–1100 nm. Мощность галогеновой лампы 10 mW.

Результаты и их обсуждение

В результате лазерной абляции водный раствор с серебряной мишенью приобрел светло-желтый цвет. Окраска зависела от длительности процесса лазерной абляции.

Внешний осмотр растворов мяты с нитратом серебра показал, что введение раствора соли в водный раствор фитозекстракта приводит к резкому изменению окраски раствора от светлых оттенков до темно-коричневого. Окраска растворов изменяется в зависимости от концентрации образующихся nAg. Изменение окраски раствора мяты от светло-зеленого до темно-коричневого связано с появлением характерной для коллоидных nAg плазмонной полосы поглощения с длиной волны в районе 400 nm.

Физико-химический процесс создания nAg на примере ментола состоит из следующих стадий.

1) Восстановление атомов серебра (химическая реакция), $\text{Ag}^+\text{NO}_3^{-2} + (\text{C}_{10}\text{H}_{19})^+(\text{OH})^- = \text{Ag}^0 + (\text{C}_{10}\text{H}_{19})^+ = \text{O}^- + \text{H}^+\text{NO}_3^{-2}$.

2) Образование зародышей (ван-дер-ваальсово взаимодействие), $\text{Ag}^0 + (\text{C}_{10}\text{H}_{19})^+ = \text{O}^-\text{H}^+\text{NO}_3^{-2} = (\text{Ag}^0(\text{C}_{10}\text{H}_{19})^+ = \text{O}^-) + \text{H}^+\text{NO}_3^{-2}$.

3) Рост и образование nAg (мицелл), $(\text{Ag}^0(\text{C}_{10}\text{H}_{19})^+ = \text{O}^-) + \text{H}^+\text{NO}_3^{-2} = \{(\text{Ag}^0(\text{C}_{10}\text{H}_{19})^+ = \text{O}^-)\text{H}^+\} + (\text{NO}_3^{-2})$, состоящих из металлического ядра Ag⁰, оболочки (C₁₀H₁₉)⁺=O⁻ и противоионов H⁺.

Провели исследования полученных растворов на сканирующем электронном микроскопе с целью оценить форму и размеры nAg. В результате получили следующие электронные микрофотографии, приведенные на рис. 1 и 2.

Анализируя данные микрофотографий, видим, что большинство nAg имеют сферическую форму, и их размеры находятся в области 20–30 nm (рис. 1) и 35–40 nm (рис. 2).

Были измерены СП nAg, созданных лазерной абляцией (рис. 3). СП сняты в зависимости от длительности времени после создания nAg (далее просто времени жизни nAg).

График с обозначением *I* соответствует измерению СП в через 1 h после его изготовления. Соответственно графики 2 — 72 h, 3 — 120 h, 4 — 168 h, 5 — 216 h и 6 — 240 h. График *I* на рис. 3 показывает, что СП имеет характерную полосу поглощения с максимумом, соответствующим длине волны 400 nm. Причиной появления этой полосы (так называемого плазмонного резонанса) является взаимодействие электромагнитного поля светового излучения с электронами проводимости nAg. Когда частота колебаний световой волны совпадает с собственной частотой коллективных колебаний

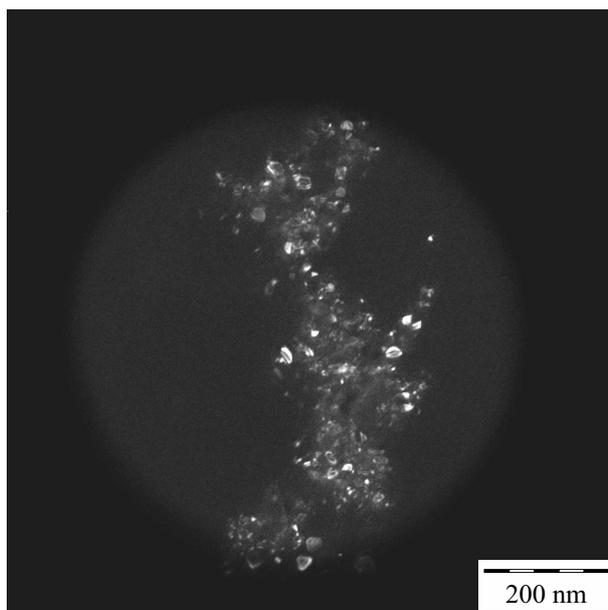


Рис. 1. Изображения СЭМ nAg, полученных лазерной абляцией.

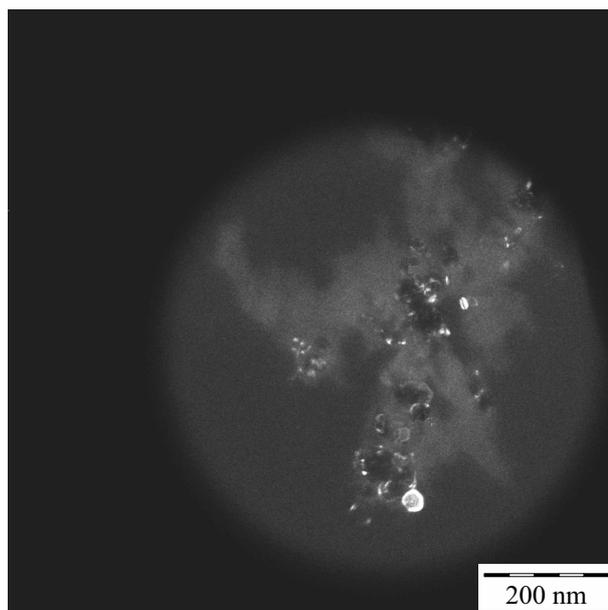


Рис. 2. Изображения СЭМ nAg, созданной зеленым синтезом.

электронов в nAg, наблюдается резонансное увеличение поглощения и рассеяния света [17]. Положение максимума, интенсивность и форма полосы поглощения nAg зависят от их размеров и формы, типа стабилизации и свойств окружающей жидкой среды. Из рис. 3 видно, что с течением времени СП nAg постепенно изменяется. С увеличением времени жизни nAg величина максимума СП уменьшается, а сам максимум смещается в длинноволновую область. Если сравнить СП, измеренный через 240 h после синтеза nAg, с СП через 1 h, то

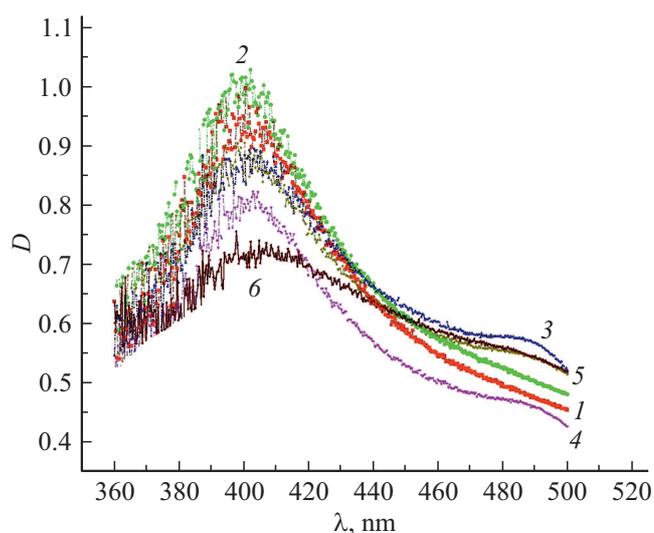


Рис. 3. СП растворов pAg в зависимости от времени жизни pAg : 1 — 1 h после создания pAg , 2 — 72 h, 3 — 120 h, 4 — 168 h, 5 — 216 h и 6 — 240 h. Лазерная абляция.

величина максимума уменьшилась в 1.4 раза, а сам максимум сместился от 400 до 412 nm. Спад максимума СП вызван уменьшением концентрации наночастиц pAg . Данное уменьшение обусловлено сильной коагуляцией pAg в более крупные частицы и выпадением их в осадок. Остальная (уменьшенная) часть pAg имеет размер порядка 20–30 nm и по-прежнему дает вклад в плазмонный резонанс. Батохромный сдвиг на 12 nm также можно объяснить увеличением размера pAg из-за коагуляции с течением времени. Полуширина спектра для pAg раствора 1 (измеренного в день его создания) составила порядка 50 nm. Данное уширение СП вызвано в основном кулоновским и в меньшей степени ван-дер-ваальсовым взаимодействием pAg . Из рис. 3, видно, что полуширина СП с течением времени жизни pAg незначительно увеличивается в диапазоне 50–65 nm. Это дополнительное уширение спектров pAg может быть вызвано ван-дер-ваальсовым взаимодействием pAg с более крупными частицами, не выпавшими в осадок.

На основе данных СП были сделаны оценки размеров pAg и их оболочки, а также дана оценка концентрации в водном растворе [18]. Оценки были сделаны на основании классической теоретической модели для металлических шаров, представленной в [19]. В этой модели спектр диэлектрической проницаемости раствора описывается с помощью спектра диэлектрической проницаемости объёмного металла и окружающей среды, а влияние размера частиц учитывается как увеличение частоты столкновений электронов в металле. В конечном итоге плазменная частота металла и показатель преломления окружающей среды задают положение максимума СП коллоидного раствора, высота которого определяется объёмной долей металла, а ширина — частотой столкновений электронов с учётом вклада, связанного с раз-

мерами наночастиц металла. Применяя данную модель к СП, получили следующие оценки: средний размер pAg порядка 20 nm, размер диэлектрической оболочки (предположительно $(C_{10}H_{19})^+=O^-$) порядка — 30 nm, концентрация серебра в коллоидном растворе $6 \cdot 10^{-5}$ M. Сравнивая размер pAg , полученных из СП ($d = 20$ nm), и размер pAg , полученных методом электронной микроскопии ($d = 20–30$ nm), видим, что размеры pAg близки. Итак, используемую выше модель можно с хорошей точностью применять для оценки размеров и оболочки pAg .

Были измерены СП pAg , созданных зелёным синтезом (рис. 4). СП сняты в зависимости от времени жизни pAg .

График с обозначением 1 соответствует измерению СП через 1 h после его изготовления. График 2 соответствует измерению СП через 120 h, график 3 соответствует измерению СП через 240 h. Анализируя графики рис. 4, были установлены следующие экспериментальные факты. Величина пика СП растёт с увеличением времени жизни pAg . Пик незначительно смещается в длинноволновую область с 437 до 445 nm. Полуширина СП увеличивается на 10 nm от $\Delta\lambda = 130$ nm до $\Delta\lambda = 140$ nm. Если сравнить СП, измеренный через 240 h после синтеза pAg , с СП, измеренным через 1 h, то величина максимума выросла в 1.6 раза. Рост оптической плотности D с увеличением времени жизни pAg вызван увеличением концентрации pAg . Очевидно, что восстановление ионов серебра благодаря фитоэкстракту мяты с нитратом серебра $AgNO_3$ продолжалось в течение всех 240 h. Были определены концентрация pAg — порядка $2 \cdot 10^{-5}$ M. Были оценены размеры pAg с помощью модели [19] (порядка 35–40 nm), которые совпали с размерами на микрофотографии СЭМ (рис. 2).

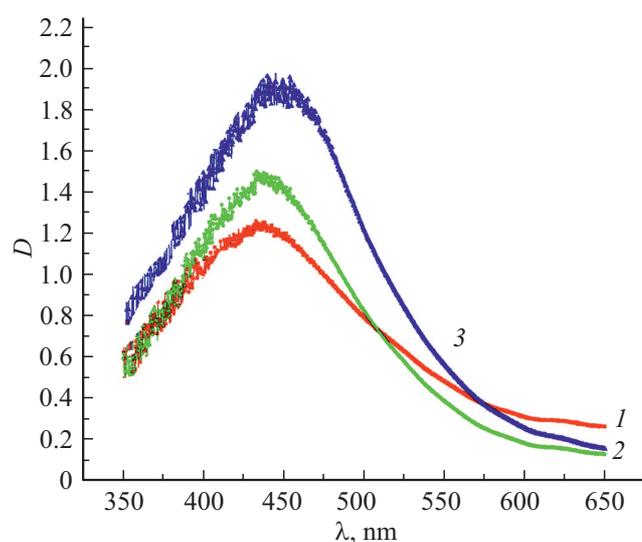


Рис. 4. СП растворов pAg в зависимости от времени жизни pAg : 1 — pAg , измеренные через 1 h после их создания, 2 — 120 h после создания pAg , 3 — 240 h. Зелёный синтез.

Сравнивая оптические параметры СП растворов nAg, полученных лазерной абляцией и зеленым синтезом, пришли к следующим заключениям.

1. Величина ($D = 1.2-2$) пиков СП растворов nAg, полученных зеленым синтезом, больше, чем пиков ($D < 1$) СП nAg, полученных лазерной абляцией. Факт объясняется большей концентрацией nAg, полученных зеленым синтезом, по сравнению с nAg, полученными лазерной абляцией.

2. Пики СП ($\lambda_m = 437-445$ nm) растворов nAg, полученных зеленым синтезом, смещены более сильно в длинноволновую область по сравнению с пиками СП ($\lambda_m = 400-412$ nm) nAg, созданных лазерной абляцией. Это объясняется следующими факторами: большим размером nAg, полученных зеленым синтезом, по сравнению с размерами nAg, полученных лазерной абляцией, образованием внешней оболочки nAg и агрегацией химических веществ мяты на поверхности nAg.

3. Полуширина ($\Delta\lambda = 130-140$ nm) СП растворов nAg, полученных зеленым синтезом, превосходит в 2.8 раза полуширину ($\Delta\lambda = 50-60$ nm) СП nAg, полученных лазерной абляцией. Значительное уширение СП nAg вызвано взаимодействием nAg с химическими веществами, входящими в состав мяты.

Так как nAg, созданные зеленым синтезом, практически не коагулируют в течение 240 h (в отличие от nAg, созданных лазерной абляцией), то целесообразно использовать именно их бактерицидное действие в медицинских материалах (бинты, лейкопластырь и др.).

Заключение

Анализируя СП и данные электронной микроскопии приходим к следующим заключениям.

1. Определены основные параметры „зеленого“ синтеза (концентрация, температура, состав).

2. Экспериментально определены форма (в основном сферическая), размеры ($d = 20-30$ nm) и концентрация $6 \cdot 10^{-5}$ M nAg, полученных лазерной абляцией.

3. Экспериментально определены форма (в основном сферическая), размеры ($d = 35-40$ nm) и концентрация $2 \cdot 10^{-5}$ M nAg, полученных зеленым синтезом.

4. nAg, полученные лазерной абляцией, коагулируют с течением времени, что приводит к уменьшению их концентрации и ослаблению плазмонного резонанса. nAg, созданные зеленым синтезом, практически не коагулируют с течением времени в наших экспериментальных условиях. При этом плазмонный резонанс практически усиливается с течением времени.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. // Труды ИОФАН. 2004. Т. 60. С. 83–107.
- [2] Светличный В.А., Изаак Т.И., Бабкина О.В., Шабалина А.В. // Известия вузов. Физика. 2009. Т. 52. № 12/2. С. 110–115.
- [3] Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др. Синтез наноразмерных материалов при взаимодействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. 462 с.
- [4] Chenopodium Album Leaf Extract // Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2010. V. 369. P. 27–33.
- [5] Расмагин С.И., Апресян Л.А., Крыштоб В.И., Красовский В.И. // Прикладная физика. 2018. № 2. С. 64–69.
- [6] Rauwel P., Küünal S., Ferdov S., Rauwel E. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2015. V. 2015. P. 1–9.
- [7] Rasmagin S.I., Krasovskii V.I., Novikov I.K., Kryshchob V.I., Kazaryan M.A. // Proc. SPIE 10614, International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers XIII, 1061408 (16 April 2018). doi 10.1117/12.2302987
- [8] Iravani S. // Green Chem. 2011. V. 13. P. 2638–2650.
- [9] Расмагин С.И., Крыштоб В.И., Новиков И.К. // Неорганич. материалы. 2018. Т. 54. № 9. С. 918–923. doi 10.1134/S0020168518090121
- [10] Макаров В.В., Лав А., Синицина О.В., Макарова С.С., Яминский И.В., Тальянский М.Э., Калинина Н.О. // Acta Nature. 2014. V. 6. N 1 (20). P. 37–47.
- [11] Расмагин С.И., Крыштоб В.И., Новиков И.К. // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 12. С. 1868–1872.
- [12] Govindaraju K., Khaleel Basha S., Ganesh Kumar V., Singaravelu G.J. // Materials Sci. 2008. V. 43. P. 5115–5122.
- [13] Harris A.T., Bali R.J. // Nanoparticle Res. 2008. V. 10. P. 691–695.
- [14] Krutyakov Yu.A. et al. // Rus. Chem. Rev. 2008. V. 77. N 3. P. 233–257.
- [15] Polman A. // Plasmonics Appl. Sci. 2008. V. 322. N 5903. P. 868–869.
- [16] Дышлок А.В., Витрик О.Б., Лу Гуоһуи, Кульчин Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 12. С. 56–58.
- [17] Evanoff D.D., Chumanov G. // ChemPhysChem. 2005. V. 6. P. 1221–1231.
- [18] Караванский В.А., Симакин А.В., Красовский В.И., Иванченко П.В. // Квант. электрон. 2004. Т. 34. № 7. С. 644–648.
- [19] Mandal S.K., Roy R.K., Pal A.K. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 36. P. 2196.