

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 26.11.2021 14:57:15

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabb73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Методические указания для выполнения лабораторной работы
по дисциплине «Химия новых функциональных материалов»
для студентов направления подготовки
04.04.01 «Химия»

Курск 2021

УДК 538.951

Составитель: О.В. Бурыкина

Рецензент

кандидат технических наук, доцент Фатьянова Е.А.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ: методические указания по дисциплине «Химия новых функциональных материалов» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: О.В. Бурыкина Курск, 2021, 16с.: рис.5, табл. 1, Библиогр.: 16 с.

Излагаются методические указания по проведению лабораторной работы по теме «Получение наночастиц металлов» курса «Химия новых функциональных материалов». В методических указаниях приведены описание получения наночастиц серебра и железа и изучение их свойств.

Методические указания предназначены для студентов 1 курса дневного отделения направления подготовки 04.04.01 «Химия», выполняющих лабораторную работу по теме «Получение наночастиц металлов» дисциплины «Химия новых функциональных материалов» согласно рабочего учебного плана направления подготовки 04.04.01 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать Форма 60x84 1/16.

Усл. печ. л. Уч.-изд.л. Тираж 30 экз. Заказ. Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Основные сведения о наночастицах	5
1.1 Строение и форма наночастиц.....	5
1.2 Классификация наночастиц.....	6
1.3 Свойства наночастиц металлов.....	7
2 Способы получения наночастиц металлов.....	8
2.1 Методы физического получения наночастиц.....	8
2.2 Методы химического получения наночастиц.....	9
Лабораторная работа	
Получение наночастиц металлов.....	11
Список литературы.....	

ВЕДЕНИЕ

В развитии современных нанотехнологий значительную роль играют исследования наночастиц металлов. Это обусловлено широким спектром возможностей их практического применения:

- создание новых катализаторов для различных промышленных процессов;
- медицине для диагностики и лечения различных (в том числе онкологических) заболеваний;

Но за последнее десятилетие установлено, что наночастицы различных видов, особенно наночастицы металлов, попадая в организм человека, могут стать причиной серьезных заболеваний (нанопатологий). Выяснение причин патологического действия наночастиц и разработка способов борьбы с заболеваниями, вызванными проникновением в организм наночастиц, становятся сейчас предметом нового направления в экспериментальной медицине.

Возможности исследования свойств наночастиц металлов, разработки вариантов их практического применения, а также выяснения механизмов их биологического действия в значительной степени зависят от способа получения, который во многих случаях определяет их структуру, размеры, физические и химические свойства и, главное, стабильность - время жизни в наноразмерном состоянии.

1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О НАНОЧАСТИЦАХ

1.1 СТРОЕНИЕ И ФОРМА НАНОЧАСТИЦ

Наносистемы по принятой классификации относятся к ультрадисперсным системам с размерами частиц, лежащими в интервале от 1 до 100 нм. Эта область размеров соответствует предельной степени дисперсности, при которой система ещё сохраняет одно из главных своих свойств – гетерогенность.

По геометрическому признаку (мерности дисперсных частиц) наносистемы можно разделить на три группы.

1. Трёхмерные (объёмные) наночастицы, у которых все три размера (d_1, d_2, d_3) находятся в наноинтервале. Они имеют малый радиус кривизны. К этому типу относятся коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, зародышевые частицы, образующиеся в фазовых переходах 1 – го рода (кристаллы, капли, газовые пузырьки), сферические мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных и неводных средах (прямые и обратные мицеллы).

2. Двумерные (тонкие плёнки и слои) наночастицы, у которых только один размер (толщина) находится в наноинтервале, а два других (длина и ширина) могут быть сколь угодно велики. К таким системам относятся тонкие жидкие плёнки, адсорбционные мно- и полислои на поверхности раздела фаз, двумерные пластинчатые мицеллы ПАВ.

Тонкие жидкие плёнки подразделяются на:

- пенные (между двумя ячейками пены);
- эмульсионные (между каплями прямых и обратных эмульсий);
- смачивающие (разделяющие твёрдую поверхность и газ или другую жидкость).

3. Одномерные частицы, у которых поперечные размеры находятся в наноинтервале, а длина может быть сколь угодно велика. К одномерным ультрадисперсным частицам относятся тонкие волокна, очень тонкие капилляры и поры, цилиндрические мицеллы ПАВ и имеющие с ними достаточно большое сходство нанотрубки.

Ряд физико-химических свойств наночастиц по сравнению с соответствующими свойствами макрофазы значительно отличаются, например, для наночастиц многих металлов и полупроводников (Ag, Au, Pb, Sn, In, Bi, Ga, CdS) наблюдается сильное понижение температуры плавления;

Прочность нитевидных кристаллов и волокон может быть в не-

сколько раз больше прочности макроскопических тел;

Частицы наноразмеров обладают повышенной химической активностью, проявляющейся в увеличении скорости химических реакций с их участием. Это свойство наночастиц используется при создании катализаторов;

В наночастицах могут возникнуть фазы, которые не обнаруживаются в макросистемах.

В зависимости от условий кристаллизации (величины пересыщения или переохлаждения, наличия примесей и ряда других причин) из растворов могут образовываться как аморфные, так и кристаллические ультрадисперсные частицы.

Разнообразие форм связано с тем, что процессы образования новой фазы (процессы самоорганизации) протекают в сугубо неравновесных условиях, причём степень совершенства структуры зависит от того, насколько условия проведения кристаллизации отклоняются от равновесных.

Важную роль играет и температура, при которой проводится синтез наночастиц. Например, наночастицы диоксида титана, полученные золь-гель методом, при низкой температуре имеют вид стержней, а при высокой – бипирамидальных кристаллов.

Сильное влияние на процесс кристаллизации могут оказывать ПАВ, присутствующие в растворе. В зависимости от природы и концентрации они могут изменять скорость образования и роста зародышей новой фазы, распределение наночастиц по размерам, а также форму кристаллов. Все эти эффекты связаны с избирательной адсорбцией молекул или ионов ПАВ на различных гранях образующихся кристаллов и, как следствие, с замедлением роста одних граней по сравнению с другими.

Важной особенностью процессов кристаллизации, приводящих к образованию наночастиц, является то, что их форма не может быть описана методами обычной геометрии. Для описания таких систем привлекается фрактальная геометрия, поскольку при сильных отклонениях от равновесия, а следовательно, и высоких значениях движущей силы процесса кристаллизации, неустойчивость границы раздела фаз приводит, как правило, к формированию фрактальных структур.

1.2 КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ

Формальными признаками наночастиц являются сферическая форма и размер от 1 до 250 - 300 нм. В связи с этим, в группу наночастиц

относят весьма разнородные по химическому строению и физическим свойствам частицы (таблица 1)

Таблица 1 - Классификация наночастиц

Виды наночастиц	Разновидности (примеры)
Углеродные наночастицы	Фуллерены, Цельноуглеродные наночастицы
Кремнеземные наночастицы	Аэросил
Дендримеры	Полиамидоамин, Полилизин
Липосомы	Малые однослойные липосомы Большие однослойные липосомы Многослойные липосомы
Полимерные мицеллы	Полиаспартат- <i>b</i> -полиэтиленгликоль Поликапролактон- <i>b</i> -метокси-полиэтиленгликоль
Полимерные биodeградируемые наночастицы	Синтетические: полиметилметакрилат, полиметилцианакрилат и др. гамма-полиглутаминовая кислота, полилактид, поли(лактид-ко-гликолид) Натуральные: хитозан, альбумин, желатин, агароза
Квантовые точки	CdS, CdTe, In ₃ P ₂ , In ₃ As ₂
Металлические наночастицы	Золото, Серебро
Суперпарамагнитные частицы	Оксид железа
Перфторуглеродные наночастицы	Наночастицы, состоящие из жидкого перфторуглеродного ядра, покрытые липидным монослоем

Принципиально возможно деление наночастиц на органические (например, фуллерены, дендримеры) и неорганические (металлические и кварцевые наночастицы).

1.3 СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Среди металлических наночастиц наиболее известны наночастицы таких благородных металлов, как золото и серебро.

Наночастицы золота, обладают рядом уникальных характеристик (оптические свойства, прочность, высокая площадь поверхности) и в основном используются в диагностических целях.

Типичные наночастицы серебра имеют размеры 25 нм. Они имеют

чрезвычайно большую удельную площадь поверхности, что увеличивает область контакта серебра с бактериями или вирусами, значительно улучшая его бактерицидные действия.

Применение серебра в виде наночастиц позволяет в сотни раз снизить концентрацию серебра с сохранением всех бактерицидных свойств. Бактерицидная добавка на основе наночастиц серебра является одним из последних достижений отечественной науки в области нанобиотехнологий.

Действие серебра специфично не по инфекции (как у антибиотиков), а по клеточной структуре. Любая клетка без химически устойчивой стенки (внеклеточные вирусы) подвержена воздействию серебра. Поскольку клетки млекопитающих имеют мембрану совершенно другого типа (не содержащую пептидогликанов), серебро никаким образом не действует на них. В связи со способностью особым образом модифицированных наночастиц серебра длительное время сохранять бактерицидные свойства, рационально использовать наносеребро не в качестве дезинфицирующих средств частого применения, а добавлять в краски, лаки и другие материалы, что позволяет экономить деньги, время и трудозатраты.

2 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Известны два основных способа получения наноразмерных частиц:

1) физический - включает термическое испарение наночастиц при обработке плазмой, лазером, электрической дугой и т.д., конденсацию исходного материала в вакууме, механохимическое диспергирование, электроэрозию, литографию;

2) химический - получение наночастиц металлов методами: термического или радиационного восстановления металлсодержащих соединений, разложения при воздействии УФ, УЗ, температуры или синтеза в обратных мицеллах, на границе раздела фаз или зольгель метод.

Физические способы позволяют получать наночастицы с повышенным уровнем свободной энергии и более чистые по химическому составу.

2.1 МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

А) «Испарение – конденсация»

В процессе «испарение - конденсация» жидкие или твердые веще-

ства испаряют при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара в охлаждающей среде или на охлаждающих устройствах. Этот способ позволяет получать частицы размером от двух до нескольких сотен нанометров. Наночастицы с размером менее 20 нм обычно имеют сферическую форму, а у более крупных может появляться огранка.

Б) Механохимический синтез

При этом способе обеспечивают механическую обработку твердых тел, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ.

Измельчение материалов сопровождается разрывом химических связей, что предопределяет возможность последующего образования новых химических связей, то есть протекание механохимических реакций.

Механическое измельчение твердых материалов осуществляют в мельницах сверхтонкого измельчения (шаровых, планетарных, вибрационных, струйных). При взаимодействии рабочих органов с измельчаемым материалом возможен его локальный кратковременный разогрев до высоких (плазменных) температур, получение которых в обычных условиях осуществляется при высоких температурах.

Механическим способом можно получать нанопорошки с размером частиц от 200 до 5-10 нм.

2.2 МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

Методы химического синтеза наночастиц представляют собой подходы неорганического, металлоорганического и органического синтеза с процессами гетерогенного фазообразования в коллоидных или подобных системах.

А) Биохимические методы получения наноматериалов

Наноматериалы могут производиться и в биологических системах. Живые организмы могут быть использованы как прямой источник ультрадисперсных материалов, свойства которых могут быть изменены путем варьирования биологических условий синтеза или переработки. Ультрадисперсные материалы могут быть получены из ряда биологических объектов, например, ферритинов и связанных с ними белков, содержащих железо, магнетических бактерий и другое.

Так, ферритины (вид белков) обеспечивают для живых организмов возможность синтезировать частицы гидроксидов и оксифосфатов железа нанометрового размера. Способность магнетотактических бактерий

использовать линии магнитного поля Земли для собственной ориентации позволяет иметь цепочки наноразмерных (40-100 нм) однодоменных частиц магнетита, открыты бактерии, окисляющие серу, железо, водород и другие вещества. С помощью микроорганизмов стало возможным проводить химические реакции для извлечения из руд различных металлов, минуя традиционные технологические процессы (технология бактериального выщелачивания меди из сульфидных материалов). Поэтому в технической микробиологии появилось новое направление, которое называют микробиологической гидрометаллургией .

Б) Золь-гель метод

Золь-гель метод включает несколько основных технологических фаз.

1) Получают водные или органические растворы исходных веществ. Из растворов образуют золи (коллоидные системы) с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой для получения золя. Можно использовать реакции, приводящие к образованию стабильных и концентрированных золь (например, применение пептизаторов – веществ, препятствующих распаду агрегатов частиц в дисперсных системах). Эффективным является нанесение на наночастицы в процессе гидролиза защитного слоя из водорастворимых полимеров или ПАВ, добавляемых вместе с водой в процессе гидролиза.

2) Золь переводят в гель при удалении из него части воды нагреванием, экстракцией соответствующим растворителем. В ряде случаев проводят распыление водного золя в нагретую несмешивающуюся с водой органическую жидкость.

Переводя золь в гель, получают структурированные коллоидные системы. Твердые частицы дисперсной фазы соединены между собой в рыхлую пространственную сетку, которая содержит в своих ячейках жидкую дисперсионную среду, лишая текучести систему в целом. Контакты между частицами легко и обратимо разрушаются при механических и тепловых воздействиях.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Реактивы:

Крупнолистовой чай зеленый или черный 0,3г

Рутин 0,05г

Щелочь 0,01н

AgNO₃ 0,05н

CuSO₄ 0,05н

ХОД РАБОТЫ

Приготовление экстракта чая:

0,3г крупнолистого чая заливаем 30 мл холодной дистиллированной воды, даем настояться в течении 30 минут и отфильтровываем.

Приготовление щелочного раствора рутина:

Рутин (рис.1) 0,05 г растворяем в 30 мл холодной дистиллированной воды, до полного растворения (если используется не чистый рутин а лекарственная форма, то отфильтровываем примеси содержащиеся в ней) и добавляем 1 мл 0,01Н щелочи (для нейтрализации щелочью гидроксильных групп 3',4' атомов углерода бензольного кольца)

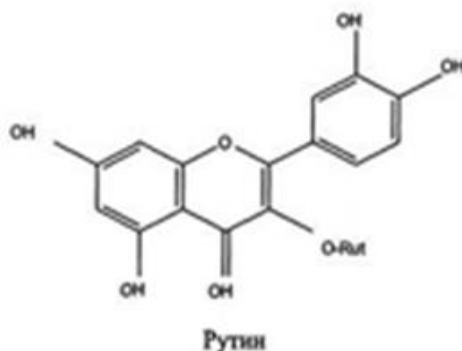


Рисунок 1 – Структурная формула рутина

Получение наночастиц металлов:

В 4 пробирки наливаем 10 мл восстановителя (в 1 и 2 пробирки экстракт чая, в 3 и 4 щелочного раствора рутина).

В 1 и 3 пробирку добавляем 1 мл 0,05 н раствора AgNO₃. Наблюдаем изменение окраски раствора со светло-желтого до серовато-коричневого, что говорит об образующихся наночастицах.

В 2 и 4 добавляем 1 мл 0,05н раствора CuSO₄. Наблюдаем изменение окраски раствора со светло-коричневого до бурого, что говорит об

образующихся наночастицах.

Далее снимаем UV - спектры через 5, 10 , 15 и 30 минут после добавления солей меди.

UV-спектр чая имеет три полосы поглощения с максимумами 226 нм, 296 и 370 нм.

Полосы при 226 нм можно отнести к арбутину $C_{12}H_{16}O_7$, кверцетину $C_{15}H_{10}O_7$ (296 нм) и феофатину (370 нм).

В реакционной смеси при добавлении к чаю растворов $AgNO_3$ появляются плазмонные полосы поглощения наночастиц Ag с максимумами 410 нм (0,1 мл $AgNO_3$) и 450 нм (0,2 мл $AgNO_3$) (рис 2).

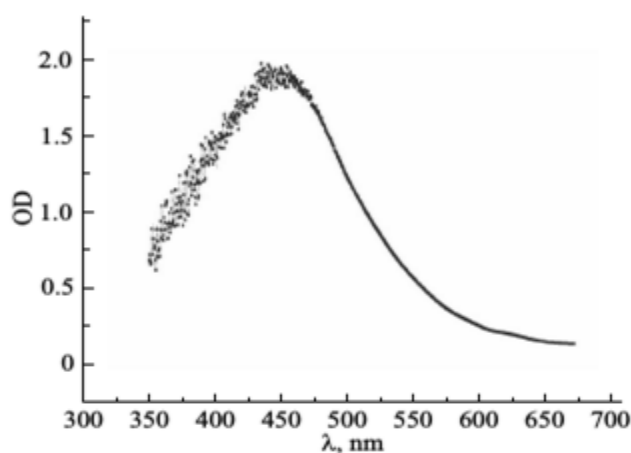


Рисунок 2 – Спектр поглощения наночастиц серебра в коллоидном растворе

Для примера в окислительно-восстановительной реакции участвует 3-гидросифлавон. Его стандартный электродный потенциал $E^0 = 0,7В$ принят равным величине хингидронного электрода. Стандартный электродный потенциал серебряного электрода $E^0 = 0,8 В$.

Гидроксильная форма 3-гидроксифлавона выступает в роли восстановителя, окисляясь до формы с дефицитом одного электрона. Ионы серебра восстанавливаются до $NPAg$ (рис. 3).

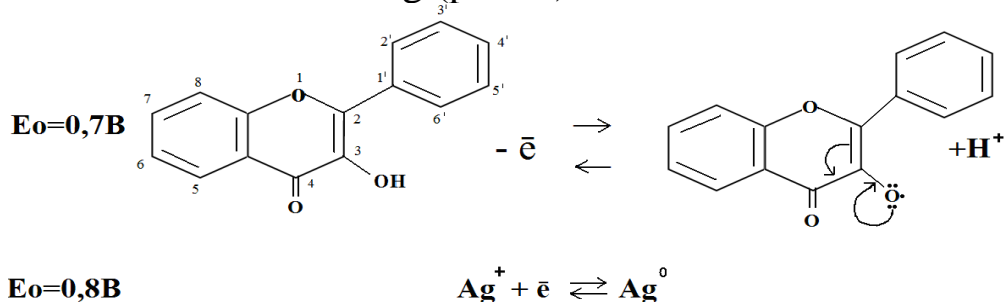


Рисунок 3 – Схема получения частиц наносеребра

Интенсивность полосы светорассеяния резко возрастает в течении 5 минут после прибавления к чаю $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора соли металла. Это означает, что равновесие в полуреакции смещается в сторону увеличения количества адсорбированной гидроксильной формы 3-гидроксифлавона.

Затем происходит снижение интенсивности в течение 30 мин. Равновесие смещается в сторону возрастания электрон-дефицитной (карбонильной) формы 3-гидроксифлавона. Ее можно уподобить свободному радикалу, т. е. ловушке других свободных радикалов.

Рутин имеет в UV-спектре три полосы поглощения 270, 320 и 398 нм (рис 4)

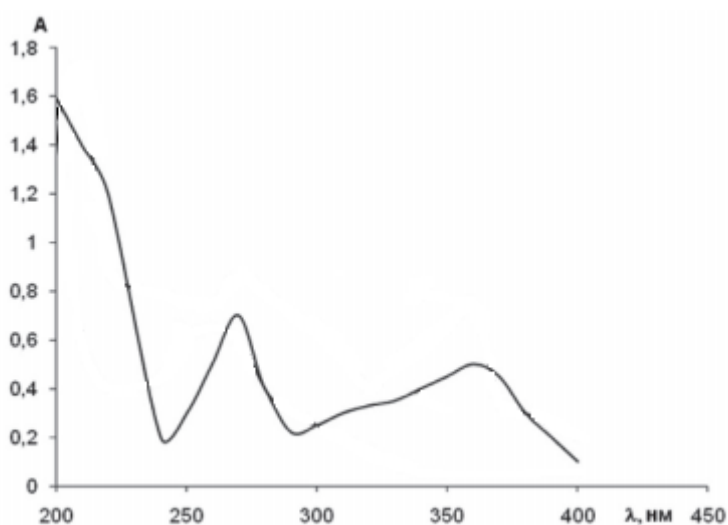


Рисунок 4 – УФ спектр рутина

Первая полоса соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в бензольных кольцах.

Вторая полоса 320 нм отражает $n \rightarrow \pi^*$ переход в карбонильной группе кольца С.

Максимум 398 нм соответствует группам $-\text{OH}$, соединенными с 3',4' атомами углерода бензольного кольца В. Он тоже отражает $n \rightarrow \pi^*$ переход, но смещенный в красную область вследствие сопряжения нековалентных электронов OH групп с электронами π -связи бензольного кольца.

В 0,01 М растворе KOH с 0,03 М рутина после выдержки в темном месте 1 час полоса 398 нм исчезает, а полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ немного смещаются до 264 и 330 нм. Нейтрализация щелочью гидроксильных групп 3',4' атомов углерода бензольного кольца В и локализация отрицательных зарядов на атомах кислорода ликвидирует сопряжение неко-

валентных электронов с электронами π -связи бензольного кольца. Поэтому полоса 398 нм на UV-спектре отсутствует.

В процессе синтеза, т.е. при добавлении к щелочному раствору рутина раствора AgNO_3 полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ претерпевает сдвиг в синюю часть спектра до 246 нм и появляется новая полоса около 350 нм.

Для наночастиц меди поверхностно плазменный резонанс (ППР) наблюдается при длине волны 570-590 нм (рис. 5).

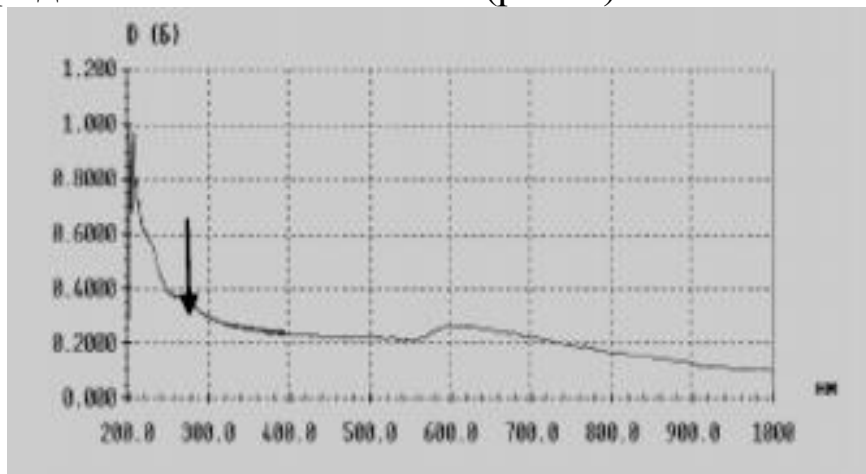


Рисунок 5 – Спектр поглощения наночастиц меди, полученных восстановлением гидразином

Плазмонами называют псевдочастицы, образованные квантами колебаний электронного газа в металле или диэлектрике.

Подобно электромагнитной волне, поверхностные плазмоны задаются волновым вектором. Амплитуда волнового вектора зависит от относительной проводимости (диэлектрической постоянной) вещества. Если среда не имеет магнитных свойств, диэлектрическая постоянная приравнивается к квадратному корню из показателя преломления, следовательно, обладает зависимостью от длины волны. Любое изменение показателя преломления в приграничной области ведет к изменению условий ППР (поверхностный плазмонный резонанс), еще одно условие эффективного возбуждения плазмона связано с поляризацией падающей волны.

Возникновение поверхностного плазмонного резонанса основано на явлении полного внутреннего отражения: при прохождении света из одной (оптически плотной) оптической среды в другую (оптически менее плотную) под углом падения, отвечающем углу преломления 90° , волна не сможет проникнуть вглубь оптически менее плотной среды. Однако электрическое поле фотонов все же проникает в среду с меньшим показателем преломления на расстояние порядка длины волны све-

та. Для эффективного возбуждения ППР частота света должна быть ниже плазменной частоты (собственной частоты колебаний электронов) металла. Для большинства металлов плазменная частота принадлежит УФ диапазону, потому для возбуждения ППР применяется излучение видимой и ИК области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по технологии наночастиц : пер. с англ. / МГУ им. М. В. Ломоносова ; ред. М. Хосокава [и др.] ; науч. ред. рус. изд. А. Б. Ярославцев, С. Н. Максимовский. - Москва : Научный мир, 2013. - Текст : непосредственный.
2. Климов, Василий Васильевич. Наноплазмоника : [монография] / В. В. Климов. - М. : Физматлит, 2009. - 480 с. - Текст : непосредственный.
3. Химия нанотехнологий : [Электронный ресурс] : методические указания к выполнению практических работ по дисциплине «Химия нанотехнологий» для студентов направления подготовки 28.04.01 Нанотехнологии и микросистемная техника / Юго-Зап. гос. ун-т ; сост.: Н. А. Борщ, Л. М. Миронович. - Электрон. текстовые дан. (803 КБ). - Курск : ЮЗГУ, 2015. - 67 с. - Библиогр.: с. 67.
4. Старостин, В. В. Материалы и методы нанотехнологий : [Электронный ресурс] : учебное пособие / В. В. Старостин. - 4-е изд. (эл.). - Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. - 434 с. - (Нанотехнологии). - URL:<http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=220364>.