

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

"Тольяттинский государственный университет"

Институт Машиностроения

(наименование института полностью)

Кафедра

«Нанотехнологии, материаловедение и механика»

(наименование кафедры)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки)

«Материаловедение и технологии наноматериалов и покрытий»

(направленность (профиль))

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

на тему "Получение, структура и механизм роста серебряных наностержней и наноцепочек"

Студент

Соснин И.М.

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный  
руководитель

Дорогов М.В.

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель  
программы

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

Тольятти 2018

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Методы получения серебряных нанобъектов и их свойства.....	5
Глава 2. Методы исследования материалов, использованные в работе.....	14
2.1. Электронная микроскопия.....	14
2.1.1. Просвечивающая электронная микроскопия.....	14
2.1.2. Сканирующая электронная микроскопия.....	15
2.2. Рентгенофазовый анализ.....	16
2.3. Исследование распределения по размерам.....	17
2.4. Оптические свойства серебряных нанобъектов.....	18
2.5. Методы исследования биологической активности полученных нанобъектов.....	19
Глава 3. Синтез серебряных нанобъектов.....	21
3.1. Синтез в водных растворах.....	21
3.2. Синтез в ацетоне.....	28
3.3. Синтез наночастиц серебра в изооктане.....	30
3.4. Синтез в этиленгликоле без использования наночастиц в качестве зародышей роста.....	31
3.5. Металлические и оксидные наночастицы для синтеза серебряных нанобъектов.....	33
3.5.1. Медь.....	33
3.5.2. Никель.....	45
3.5.3. Кобальт.....	46
3.5.4. Железо.....	46
3.6. Синтез серебряных нанобъектов в присутствии металлических частиц.....	47

Глава 4. Факторы, влияющие на морфологию серебряных нанобъектов .....	48
4.1. Роль температуры .....	48
4.2. Влияние времени синтеза .....	50
4.3. Концентрация ПВП 360 000 .....	51
4.4. Влияние состава зародышей.....	51
4.4.1. Синтез в присутствии серебряных наночастиц в качестве зародышей.....	51
4.4.2. Синтез серебряных нанобъектов в присутствии наночастиц железа в качестве центров роста .....	53
4.4.3. Синтез серебряных нанобъектов в присутствии наночастиц меди в качестве центров роста .....	54
4.4.4. Синтез серебряных нанобъектов в присутствии наночастиц цинка в качестве центров роста .....	55
4.4.5. Синтез серебряных нанобъектов в присутствии наночастиц кобальта в качестве центров роста.....	56
4.4.6. Синтез серебряных нанобъектов в присутствии наночастиц никеля в качестве центров роста .....	57
4.5. Процесс образования наноцепочек.....	59
Глава 5. Свойства полученных нанобъектов.....	61
5.1. Оптические свойства .....	61
5.2. Биологическая активность .....	62
Заключение .....	64
Список используемой литературы .....	66

## Введение

Серебряные наностержни представляют собой особый класс одномерных нанобъектов наряду с углеродными нанотрубками, полупроводниковыми наностержнями и другими [1]. Длина таких нанобъектов на порядки превышает их два других измерения. Их свойства могут меняться в зависимости от размера, морфологии, химического состава, которые в свою очередь могут быть изменены путем вариации условий получения, а также покрытия дополнительными слоями на поверхности стержней [2].

Наиболее перспективная область применения серебряных наностержней - гибкая прозрачная электроника [3], фотовольтаика [4], сенсоры и другие [5,6]. Одним из наиболее футуристических применений тонких полимерных пленок, содержащих серебряные нанобъекты, была "кожа для роботов", сенсорное покрытие, реагирующее на изменения температуры, прикосновения и прочее. В 2016 году компания LG представила на рынок гибкий прозрачный дисплей, толщина которого сопоставима с толщиной бумажного листа. Дисплей очень удобен, не занимает много места, его можно сложить как газету, при этом он может выполнять функции гаджета [6]. В 2013 году ученые Токийского Университета опубликовали рекламное видео изделий из гибкой электроники. Видео демонстрирует, как с высоты многоэтажного дома инженеры бросают гусиное перо и дисплей из гибкой электроники на органической полимерной основе. Перо достигло земли быстрее, дисплея.

Свойства высокой поверхностной проводимости могут полимерных пленок могут быть достигнуты путем введения в их состав серебряных нанобъектов. Их размер позволяет использовать очень тонкие полимерные пленки в качестве основы для микросхем. Самой высокой электрической проводимостью среди металлов является серебро. Проводимость серебра в

разы, а в некоторых случаях на порядки, превышает проводимость других известных металлов.

Серебро в виде наностежней используется для создания электронных устройств в виде гибких и прозрачных полимерных пленок. Данная работа посвящена исследованию процессов формирования серебряных одномерных нанобъектов в виде цепочек, состоящих из большого количества линейных сегментов, соединенных конец к концу. Описанные наноматериалы имеют большие перспективы использования их в создании электронных устройств нового поколения.

## Глава 1. Методы получения серебряных нанобъектов и их свойства

Существует два основных принципа получения наноматериалов: "сверху вниз" и "снизу вверх"[7]. Первый заключается в уменьшении размеров исходных частиц до микро- и наномасштаба путем помола и тонкой

сепарации. Метод "снизу вверх" представляет собой сборку частиц из отдельных атомов. Процесс формирования металлических наностержней может осуществляться в ходе химической реакции или в результате физического воздействия на исходные атомы или ионы, растворенные в жидкости или газе [8]. В то время как физические методы позволяют получать нанобъекты без протекания химической реакции, химические методы осуществляются путем химического превращения металлосодержащего прекурсора с последующей агломерацией в нанобъект. Среди физических методов выделяют: физическое паровое осаждение через пористую мембрану или синтез путем изменения электрического заряда, поляризации и электрохимического потенциала [9]. Метод газового осаждения заключается в конденсации атомов из газовой фазы на твердой поверхности в замкнутом объеме. Он также как и остальные методы подразделяется на химическое осаждение [10] и физическое [11]. Состав газовой фазы, давление, температура и длительность протекания процесса являются факторами, оказывающими влияние на свойства синтезируемых объектов. Размер, структура, фазовый состав, проводящие, механические свойства и др. могут быть изменены путем вариации условий синтеза. Газовое осаждение позволяет осуществлять синтез углеродных нанотрубок [12], графенов, тонких пленок оксидов металлов, частности оксида цинка [13], диоксида титана [14], нитриды [15], и другие материалы, которые образуются в ходе разложения на летучую и не летучую часть, последняя из которых представляет собой целевой продукт. Реализация описанных методов может осуществляться с помощью специальных камер и другого сложного технологического оформления, что является одним из недостатков данного метода.

К физическим методам получения металлических наноматериалов относят электролитическое осаждение ионов металла из раствора соли под действием электрического тока на поверхности электрода. Положительно заряженные ионы металлов осаждаются на катоде и восстанавливаются до

атомов, из которых растет кристалл. В начале 50х годов подобные электродные процессы активно исследовались в СССР А.Н. Фрумкиным и его группой [16]. Впоследствии выяснилось, что в определенных условиях слой кристаллизующийся материал может представлять собой наноструктурное покрытие, состоящее из частиц различной заданной морфологии. Осаждение на поверхности наноуглеродных катодов позволяет получать наноразмерное покрытие из благородных металлов [17]. В частности, использование графеновых листов в качестве катода позволяет получать тонкие гибкие пленки из благородных металлов [18].

Химические методы синтеза наноматериалов основаны на превращении прекурсоров, исходных веществ в твердое тело кристаллического или аморфного строения. Среди химических реакций, используемых в этих процессах выделяют химическое восстановление [19], золь-гель метод [20], гидротермальный метод [21] и другие. Химическое восстановление используется с целью получения металлических частиц, золь-гель метод и гидротермальный позволяют получать частицы оксидов металлов, в том числе и частицы нескольких оксидов, например оксида цинка и оксида меди I [22].

Восстановление металлических ионов в ходе химической реакции протекает путем передачи иону электронов с заполнения свободных орбиталей. Способность иона металла восстанавливаться определяется величиной стандартного электрохимического потенциала  $\varphi^\circ$ , отвечающего полуреакции восстановления катиона металла. Все металлы расположены в ряду стандартных электрохимических потенциалов с увеличением активности в реакции окисления и снижением активности в реакции восстановления [23]. В ряду расположен водород, относительно которого определяется активность металла в реакции с водой.

Химическое восстановление ионов серебра - широко известный метод синтеза, который часто используется для получения серебряных наностержней [24]. Для серебра  $\varphi^\circ = +0,799\text{В}$ . Металлическое серебро не

взаимодействует с водой с образованием гидроксидов, при этом легко поддается восстановлению с образованием атомов серебра. Формирующиеся атомы серебра объединяются и кристаллизуются с образованием частицы. Варьирование условий реакции, таких как температура, скорость перемешивания, длительности процесса синтеза, а также наличие дополнительных компонентов, используемых в процессе реакции влияют на морфологию формирующихся кристаллов. Известная реакция серебряного зеркала, заключающаяся во взаимодействии гидроксида диаммиаката серебра с глюкозой, в ходе которой образуется зеркальный серебряный осадок на стенках стеклянного сосуда, является примером образования кристаллического серебра в ходе химической реакции [24].

Уменьшение размеров кристаллов в ходе восстановления осуществляется путем снижения концентрации ионов серебра в растворе до  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  моль/л, увеличения скорости восстановления, а также использования поверхностно-активных веществ. Низкая концентрация ионов серебра снижает вероятность агломерации образующихся частиц, формирующихся на расстоянии сопоставимом с размером частиц друг от друга. Высокая скорость восстановления приводит к быстрому снижению концентрации ионов серебра и прекращению роста кристаллов. Использование поверхностно-активных веществ позволяет управлять морфологией и размером формирующихся нанобъектов.

Среди реакционных компонентов, используемых в синтезе нанобъектов нанобъектов можно выделить четыре основных типа: прекурсоры ионов металла, стабилизаторы, растворители, восстановители. В таблице 1 перечислены типы компонентов их назначение в синтезе.

Таблица 1- Типы реакционных компонентов, используемых в реакциях синтеза серебряных нанобъектов.

№	Тип компонента	Назначение использования в синтезе
1	Прекурсор ионов серебра	Источник ионов серебра

2	Растворитель	Среда для протекания реакции синтеза
3	Стабилизатор	Влияние на размер и форму полученных наночастиц
4	Восстановитель	Преобразование ионов серебра в атомы с последующим ростом наночастиц

Прекурсор ионов металла представляет собой соль, образованную этим металлом и кислотным остатком. Выбор прекурсора определяется в первую очередь растворимостью его в среде, в которой будет протекать синтез. Для серебра наиболее распространённым прекурсором является нитрат в виду хорошей растворимости в воде, спиртах и других растворителях.

Растворитель выступает в качестве среды протекания реакции синтеза частиц. Растворители, используемые для получения серебряных нанообъектов, сильно отличаются по свойствам друг от друга. В таблице 2 приведены примеры использования различных растворителей в процессе синтеза наночастиц серебра. Главным фактором выбора растворителя является температура кипения, что важно с точки зрения получения наночастиц в виде порошков после синтеза путем испарения жидкой фазы. При этом низкая температура кипения растворителя ограничивает температурный режим синтеза наночастиц. Кроме того, ряд растворителей может выступать в качестве поверхностно-активного вещества, влияющего на морфологию частиц, и восстановителя, взаимодействующего с прекурсором с образованием нанообъекта. Полярность растворителей определяет то, в каком виде в раствор будут подаваться компоненты для синтеза. Изооктан [25], доденкан [26] и другие неполярные растворители не смешиваются с водой, следовательно прекурсор в составе водной капли не может быть введен в реакционную смесь. Использование поверхностно-активных веществ, таких как, например, бис-дваэтилгексилсульфосукцинат натрия позволяет сформировать в растворе обратную мицеллу, которая будет содержать в себе каплю воды. Обратная мицелла представляет собой

супрамолекулярный ансамбль, состоящий из молекул поверхностно-активного вещества, полярные головки которых будут обращены внутрь капли воды, в неполярные хвосты – к неполярному растворителю. Вода, содержащаяся в ней, служит средой для реакции образования наночастицы. За счет изменения количества в водимой воде можно менять размер обратной мицеллы, следовательно, и размер формирующейся частицы. Такой метод очень эффективен для получения малых частиц, размер которых колеблется от 1 до 15 нм. Однако, в данном случае концентрация ПАВ будет превышать концентрацию частиц, в мольном выражении в отдельных случаях в 10 раз. Ввиду чего использование частиц, полученных таким способом, затруднено, например, в катализе или в антибактериальной обработке, адресной доставке лекарственных средств и в других областях, где необходимо непосредственное соприкосновение частиц с веществами, подвергающимися каталитической обработке. Испарение неполярного растворителя после синтеза частиц приводит к образованию густой пасты ПАВ с растворенными в ней частицами. Перевод этих частиц в водную среду возможен путем простого растворения этой пасты в воде или экстракции неполярного раствора, содержащего наночастицы, в воду. В данном случае обратная мицелла превратится в прямую с двойным слоем ПАВ. Каждая частица покроется вторым слоем ПАВ, полярные головки второго слоя будут обращены к воде, а неполярные хвосты – к неполярным хвостам первого слоя. Таким образом частицы серебра малого размера могут быть растворены в воде. При этом количество ПАВ в воде сократится относительно неполярного раствора в виду меньшей растворимости ПАВ в воде, однако даже в этом случае их концентрация будет выше концентрации наночастиц.

Таблица 2 - Примеры использования разных растворителей в ходе синтеза наночастиц серебра

№	Ссылка	Растворитель	Температура синтеза, С°	Характеристики полученных частиц	
				Форма	Размеры, нм
1	[25]	Вода, изооктан	Комн.	Сферич.	2-10
2	[26]	Додекан	Комн.	Сферич.	1-6
3	[27]	Этиленгликоль	160	Сферич.	10-80
4	[28]	Диметилформамид	140	Икосаэд.	100
5	[29]	Диметилформамид	100	Зиз-загообразные стержни	20 толщина 1000 длина
6	[30]	Вода	Комн.	Декаэдрич.	50-100
7	[31]	Вода	Комн.	Стержни	30 толщина 5000-10000 длина
8	[32]	Диметилсульфоксид	Комн.	Сферич.	5-10
9	[33]	Гвоздичное масло	Комн.	Стержни	30 толщина 2500-5000 длина

Получение частиц, не покрытых слоем ПАВ возможно в случае использования специальных растворителей, способных выполнять функцию стабилизатора в процессе синтеза частиц и при этом быть удаленным после формирования кристаллов. Во многих случаях восстановление протекает в жидкой среде, выполняющей функцию среды химического процесса. Этиленгликоль, например, обычно используется в качестве жидкой среды, но при этом и может играть роль поверхностно-активного вещества. Примерами таких растворителей могут выступать этиленгликоль [27], ди-, три-, полиэтиленгликоли, диметилсульфоксид [32], диметилформамид [28, 29], ацетон, одноатомные спирты [34] и др.

Этиленгликоль – двухатомный высококипящий спирт, способный выполнять функции растворителя, стабилизатора и восстановителя. Синтез нанобъектов в этиленгликоле и других многоатомных спиртах носит название “Полиол-процесса”. В [35] приводятся данные о регулировании

размеров частиц в ходе полиол-процесса путем изменения концентрации поливинилпиролитона.

Использование гвоздичного масла в качестве среды для химического восстановления - один из наиболее экзотичных методов синтеза серебряных наностержней [33]. Гвоздичное масло содержит в себе вещества, способные выполнять функцию восстановителя ионов серебра и стабилизаторов формирующихся кристаллов. Синтез наностержней в растворе этиленгликоля позволяет использовать высокие температуры (до 180°C) за счет высокой температуры кипения этиленгликоля. В растворе этиленгликоля синтез может протекать как в ходе химической реакции, так и в процессе облучения микроволнами [36].

Вода в виду своей доступности подходит для производства наночастиц в промышленных масштабах. В выше приводились примеры использования воды [30, 31]. Однако, синтез в водной среде может быть реализован путем использования дополнительных водорастворимых поверхностно-активных веществ, покрывающих растущую частицу и влияющих на ее морфологию и размеры. К таким веществам можно отнести соединения, выполняющие одновременно функцию восстановителя и стабилизатора, например, витамин С [37], ароматические соединения [31] или экстракты растений [38]. В таблице 3 представлен список стабилизаторов.

Таблица 3 - Перечень используемых стабилизаторов в синтезе наночастиц серебра

№	Ссылка	Стабилизатор	Характеристики полученных частиц	
			Форма	Размеры, нм
1	[39]	СТАВ	Сферические частицы	20-50
2	[37]	Витамин С	Стержни	10 толщина 1000 длина
3	[31]	Ароматические соединения	Стержни	30 толщина 1000-5000 длина
4	[38]	Экстракты растений	Сферические частицы	20-50
5	[40]	Олеиновая кислота	Сферические	8-11
6	[41]	Triton TX	Сферические	3-8

Выбор поверхностно-активного вещества сильно влияет на размер и морфологию наностержней в процессе их формирования. Как правило для получения нитевидных нанообъектов в растворе используется поливинилпирролидон (ПВП). Длина углеводородного скелета этих полимеров влияет на длину растущего серебряного стержня. При молекулярной массе ПВП 1300000 гр/моль длина углеводородного скелета достигает 2х микрон. Использование ПВП позволяет получать стержни длиной в несколько микрон. Кроме ПВП в синтезе используются и другие ПАВы, например, поли(диаллилдиметиламмония) хлорид (ПДДХ) [42], дибутил себакат (ДБС) [43]. Использование ДБС позволил создавать структуры в виде ленты с толщиной 20 нм, шириной 60 нм и длиной около нескольких микрон. Серебряные наностержни полученные в присутствии молекул ПДДХ имели длин около 100 нм, а диаметр около 25 нм. Однако для синтеза нанообъектов ПВП остается наиболее распространенным ПАВов в виду его низкой токсичности и относительной дешевизны. Варьирование

молярным соотношением ионов серебра и ПВП также оказывает влияние на морфологию, увеличивает выход в отношении длины к толщине [44].

С целью увеличения выхода и длины наностержней в ходе реакции синтез проводят в присутствии металлических наночастиц, выступающих в качестве центров роста, а также в ряде публикаций описано явление получения зигзагообразных серебряных стержней [45, 46]. Увеличение размеров частиц приводит к возрастанию количества серебряных наностержней. Зигзагообразные стержни представляют собой одномерные нанобъекты, состоящие из линейных сегментов, соединенных друг с другом концами [47]. Как правило такие нанобъекты обнаруживались случайно без объяснения причин и механизма формирования таких структур [48].

В ходе нашей работы мы описываем синтеза наночастиц серебра и зигзагообразных серебряных наностержней в присутствии наночастиц никеля.

## Глава 2. Методы исследования материалов, использованные в работе

В работе были использованы различные методы исследования полученных образцов наноматериалов. Были исследованы структура, форма, морфология, размер полученных объектов. Описание использованных в работе методов анализа приведены ниже.

### 2.1. Электронная микроскопия

#### 2.1.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия основана на взаимодействии пучка ускоренных электронов с поверхностью исследуемого образца. В ходе взаимодействия происходит фокусировка на флуоресцентном экране, устройстве, предназначенном для формирования изображения. Просвечивающая электронная микроскопия позволяет исследовать внутреннюю структуру объектов от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. Разрешение просвечивающего электронного микроскопа позволяет получить данные о структуре образца на атомарном уровне. Современные ПЭМ имеют режимы работы, позволяющие изучать элементный состав образцов, ориентацию кристаллов, фазовый сдвиг электронов и т.п. ПЭМ состоит из следующих основных частей: вакуумная система, источник электронов, серия электромагнитных линз, устройства формирования изображения, а также устройства для ввода, вывода и перемещения образца под электронным пучком. Электромагнитные линзы и пластины позволяют оператору манипулировать электронным пучком так, как требуется для того или иного режима работы, на устройстве формирования изображения получают результирующие выходные данные.

#### 2.1.2. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующий электронный микроскоп, представленный на рисунке 1 позволяет изучать морфологию и размер полученных нанобъектов. Для изучения нанобъектов используют пластинки  $\text{SiO}_2$  в качестве подложки.



Рисунок 1 – Сканирующий электронный микроскоп Sigma Ziess

## 2.2. Рентгенофазовый анализ

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре XRD7000 (рисунок 2),  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение, диапазон углов сканирования  $10 - 70^\circ$  с шагом сканирования  $0,02^\circ$ . Идентификация состава фаз производилась при использовании базы данных PDF2.

Средний размер кристаллитов оценивался по области когерентного рассеяния, размер которой определялся по формуле Селякова-Шеррера

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

где  $d$  – средний размер кристаллов;

$K$  – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера);

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;

$\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах  $2\theta$ );

$\theta$  – угол дифракции (брегговский угол).

Ширина рефлекса – ширина рефлекса прямоугольного профиля, у которой максимальная и интегральная величины интенсивности равны

соответственно максимальной и интегральной интенсивности экспериментальной линии.

Интегральная ширина линии – отношение площади рефлекса к ее высоте.

$B_p$  – физическая ширина линии.

$B_g$  – инструментальная ширина линии.

Для определения размера кристаллита требуется, чтобы инструментальная ширина не была во много (2-3) раза больше физической ширины линии. Основной вклад в инструментальную ширину линии дает угловая ширина приемной щели  $h / Rg$ , где  $h$  – ширина щели (0,5 мм, для используемых условий съемки),  $Rg$  – радиус гониометра (192 мм, для используемых условий съемки).

Пример условие для определения размера кристаллита  $B_p > B_g$

$$\begin{aligned} B_p &= \frac{\lambda}{D \cos \theta}, \\ B_g &= \frac{3h}{4Rg} \end{aligned} \quad (2)$$

$D$  – размер кристаллита,

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения.



Рисунок 2– Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 7000

### 2.3. Исследование распределения по размерам

Лазерный анализатор (рисунок 3) предназначен для определения распределения частиц по размерам посредством лазерной дифракции. Анализаторы, расположенные в измерительной ячейке, используют физический принцип рассеяния электромагнитных волн. Частицы в параллельном лазерном луче рассеивают свет на постоянный телесный угол, величина которого зависит от диаметра частиц. Детектор установлен в фокальной плоскости линзы, собирающей рассеянный свет. Не рассеянный свет всегда сходится в фокальной точке на оптической оси. Из распределения интенсивности рассеянного света можно рассчитать распределение частиц по размерам в коллективе рассеивающихся частиц. В результате получают диаметр частицы лазерной дифракции, диаметр которой эквивалентен шару с одинаковым распределением рассеянного света. Измеряются средние объемные диаметры, и получающееся распределение частиц по размерам является распределением по объему.



Рисунок 3 – Лазерный анализатор Shimadzu Sald 2300

#### 2.4. Оптические свойства серебряных нанобъектов

Оптические свойства полученных нанобъектов были исследованы методом УФ-спектроскопии на спектрометре UV-2600 (Shimadzu, Япония). Спектрофотометр представлен на рисунке 4. Спектральный диапазон: 1400-220 нм; спектральное разрешение: 0,01 нм.



Рисунок 4 – Спектрофотометр Shimadzu UV-2600

## 2.5. Методы исследования биологической активности полученных нанообъектов

Исследование биологической активности полученных нанообъектов осуществлялось с помощью бактериальных клеток bacteriophage 80 vir, бактериальными клетками штамм E coli K802; E coli BL 21 (DE3)/ NdCTR1; одноклеточных эукариот дрожжи S cerevisiae; гаплоидный штамм; культивируемые человеческие клетки HepG2 (гепатобластомы), HEK293; пресноводные улитки Planorbarius corneus. Ячейки E. coli выращивали в жидкой питательной среде на основе гидролизата бычьей сыворотки (Samson-Med, St. Petersburg) при 37 ° C. По окончании экспоненциальной фазы роста клетки собирали центрифугированием и ресуспендировали в воде. Дрожжевые клетки первоначально выращивали в течение 24 ч в полной дрожжевой среде YEPD (глюкоза, пептон, дрожжевой экстракт). Затем суспензию клеток разбавляли водой до концентрации 10<sup>7</sup> клеток / мл (примерно в 10 раз). Бактериофаг φ80 vir лизат клеток E. coli также разбавляли водой (1: 100). 50 мкл суспензии клеток или фагов смешивали с 950 мкл соответствующего раствора наночастиц и инкубировали в течение различных интервалов времени при предварительных оценках 25 ° C. После обработки клетки титровали с помощью последовательного 10-кратного метода разбавления для оценки жизнеспособности клеток путем формирования колонии на агаровых чашках. Бактериофаги титровали аналогично и их жизнеспособность оценивали с помощью способности образования бляшек в культуре клеток E. coli в мягком агаре. Колонии E. coli и φ80 бляшек были сформированы в течение ночи при 37 ° C. Плиты с дрожжевыми клетками инкубировали в течение 4-5 дней при 30 ° C.

Линии клеток HepG2 и HEK293 поддерживали в DMEM / F12 (Biolot, Россия) с амфотерицином В (3,1 мкг), пенициллином G (100 единиц) и стрептомицином (100 мкг) на 1 мл среды, дополненной 10% фетальным бычьей сыворотка (Sigma). Клетки высевали в 96-луночные планшеты для

микротитрования при 5000 клеток / 0,120 мл / лунку. Когда клетки достигали 70-100% от объема скважины, наночастицы серебра добавляли в различных концентрациях, а затем клетки инкубировали в течение 24 ч при 37 ° С в атмосфере 5% CO<sub>2</sub>. Жизнеспособность клеток оценивали МТТ. Концентрация полученного формазана определялась при 560 и 670 нм флуориметром CLARIOstar (BMG LABTECH, Германия). Субклеточные фракции выделяли дифференциальным центрифугированием. Улитки *P. corneus* проводили в воде, которая содержала различные концентрации наночастиц в течение 24 часов. Фенолоксидазную активность гемолимфы, соответствующую медьсодержащей тирозинзазе, измеряли в присутствии L-DOPA.

## Глава 3. Синтез серебряных нанобъектов

### 3.1. Синтез в водных растворах

Серебряные наночастицы с формой близкой к сферической были получены методом химического восстановления ионов серебра в жидком растворе при постоянном перемешивании в присутствии поверхностно-активного вещества. В ходе реакции ионы серебра восстанавливаются до атомов и агрегируют с образованием наночастицы. Химическое восстановление протекает в результате взаимодействия ионов серебра и молекулы восстановителя. Размер и форма наночастиц определяется скоростью химической реакции, свойствами поверхностно-активных веществ и температурой. Для установления оптимальных условий синтеза наночастиц серебра были выделены следующие типы реакционных компонентов: растворитель, восстановитель, стабилизатор, прекурсор ионов серебра.

В качестве прекурсора ионов серебра был выбран наиболее доступный нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ . Нитрат серебра обладает высокой растворимостью в большинстве полярных растворителей, таких как вода, спирты, ацетон и др. Выбор растворителя основывался на следующих соображениях: растворитель должен быть легколетучим, для возможности его удаления после синтеза и получения чистого порошка наночастиц, с другой стороны растворитель должен позволять получать с наименьшим количеством дополнительных поверхностно-активных веществ. Стабилизатор должен позволять управлять размером и морфологией наночастиц, но при этом не загрязнять полученный раствор наночастиц после синтеза. Восстановитель определяет скорость и температуру реакции.

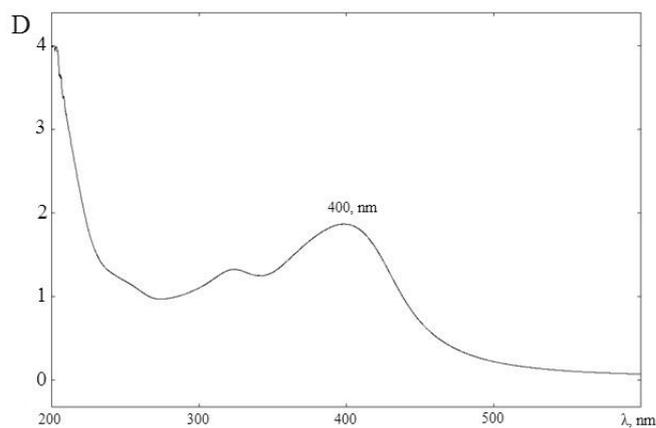
В качестве восстановителя был выбран гидразин-гидрат ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) благодаря его высокой восстановительной способности, а так же в виду того, что продукты окисления гидразина-гидрата простые летучие соединения, такие как азот и оксиды азота.

Для поиска оптимальных условий получения наночастиц серебра был выбран ряд стабилизаторов, ряд растворителей и условий протекания реакции синтеза. В ходе исследований так же были подобраны оптимальная температура и скорость вращения мешалки, перемешивающей реакционную смесь. Составы реакционных смесей для получения частиц представлены в таблице 4.

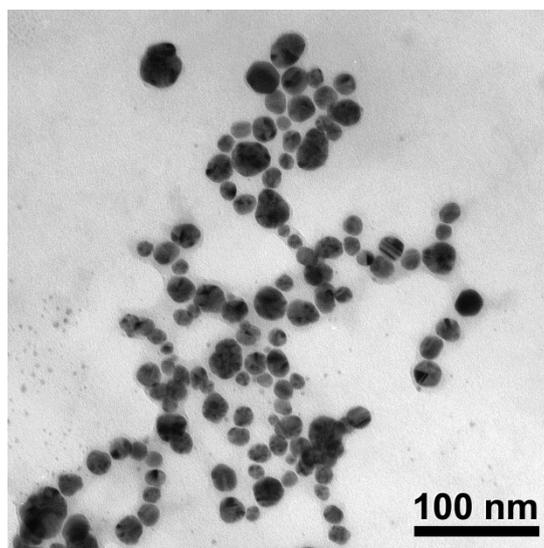
Таблица 4 - Состав реакционной смеси для водных растворов частиц серебра

№ Обр.	Концентрация реакционных компонентов, моль/л * $10^{-3}$				Примечания
	AgNO <sub>3</sub>	Олеат калия	КОН	Гидразин	
1	5	30	0	5	
2	1	3	0	1	
3	0,5	1,5	0	1,5	
4	0,5	1,5	0	1,5	Вода деионизирована

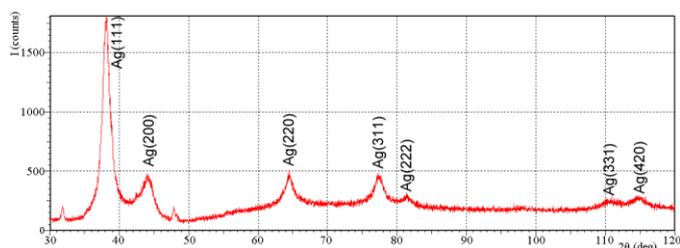
Для получения образца №1 в 100 мл дистиллированной воды было растворено 0,08 гр гидроксида калия и 0,47 мл олеиновой кислоты для получения 0,015 М водного раствора олеата калия. Далее при комнатной температуре, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке при скорости 500 об/мин в полученную смесь по каплям было добавлено 0,5 мл 1М водного раствора нитрата серебра и 1 мл 0,5 М водного раствора гидразина-гидрата. После добавления первых капель указанных водных растворов цвет реакционной смеси мгновенно изменился с прозрачного на коричнево-желтый. По мере добавления серебра и гидразина в реакционную смесь и перемешивания интенсивность окраски раствора возрастала. Смесь перемешивалась 1 час, после чего раствор стал однородным золем темно-желтого цвета. Без перемешивания частицы не оседают, использовать их для проведения антибактериальных исследований можно после их растворения в исследуемой воде. На рисунке 5 показаны характеристики полученных наночастиц. Наночастицы состоят из кристаллического серебра, имеют сферическую форму, диаметр 30-40 нм. Спектр электромагнитного поглощения в УФ/Видимой области показывает пик 400 нм.



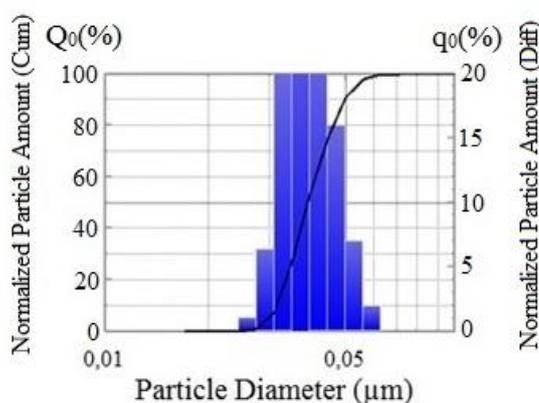
а



б



в



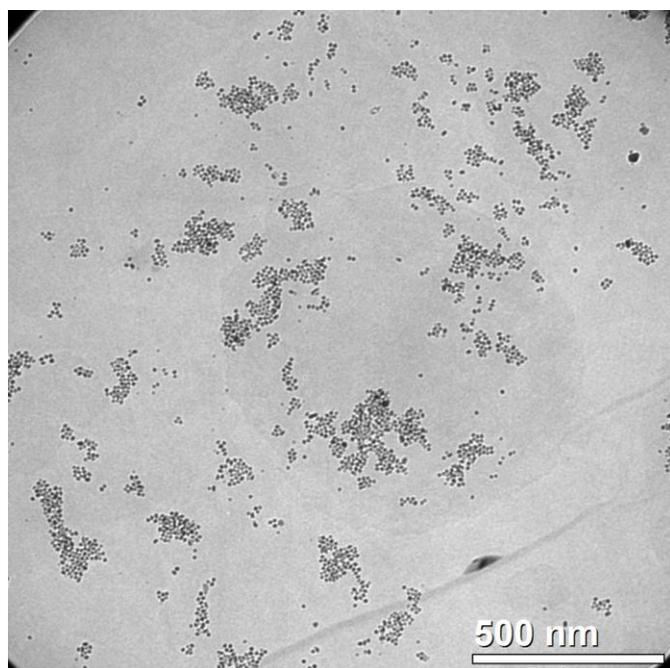
г

Рисунок 5 – Характеристики полученных наночастиц серебра 1. (а) УФ/Вид спектр поглощения, (б) просвечивающая электронная микроскопия, (в) рентгенограмма, (г) распределение наночастиц по размерам.

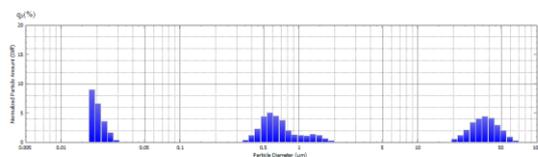
Образцы 2-4 были приготовлены по аналогичной методике с учетом концентраций компонентов, представленных в таблице 4.

Образец 2: характерный размер серебряных наночастиц 6-16 нм, присутствуют вытянутые частицы до 20 нм в длину. Также присутствует незначительная доля относительно крупных частиц размером около 30 нм. В спектрах от таких частиц присутствует небольшой пик хлора. С учётом того, что частицы в образце в основном поликристаллические (размер зерна около 2-3 нм) и что на картинах электронной дифракции практически отсутствуют отражения, не относящиеся к металлическому серебру, данные крупные частицы, вероятно, являются поликристаллическим серебром с включениями зёрен хлорида серебра. Также в спектрах от крупных частиц иногда

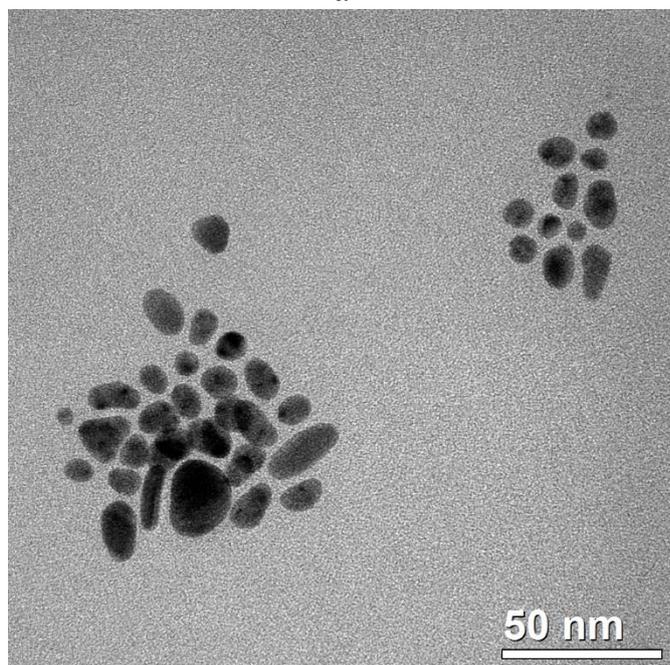
встречается пик брома. Гистограмма распределения размеров частиц (Рисунок 6б) демонстрирует три размерных пика: около 20 нм, около 700 нм и около 50 мкм.



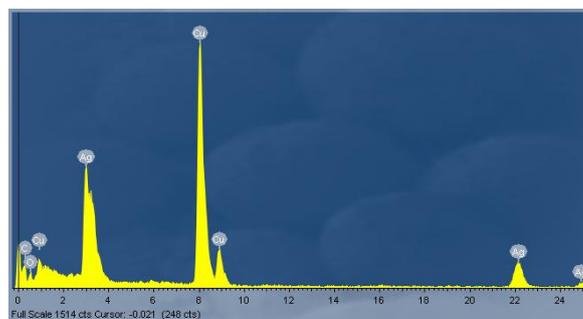
а



б



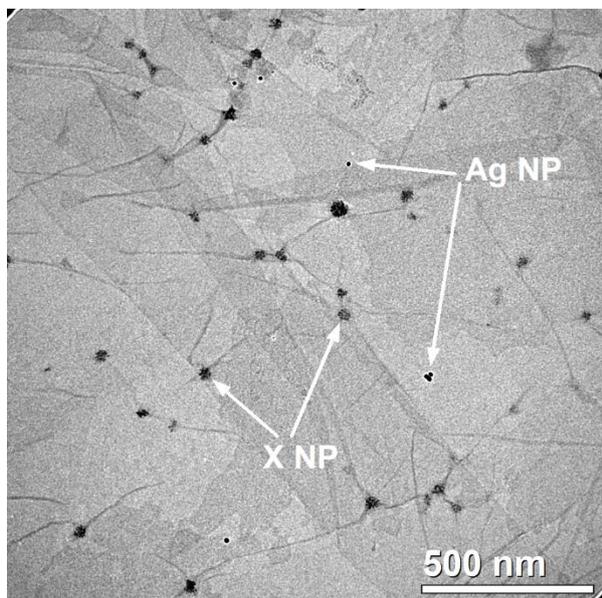
в



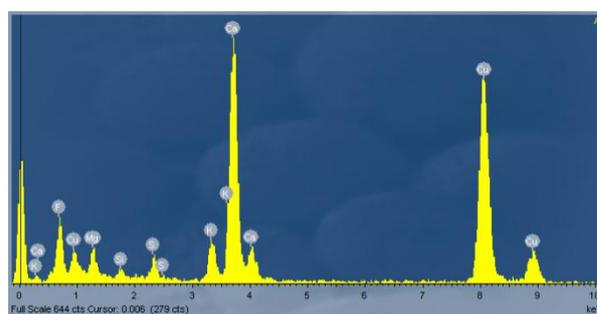
г

Рисунок 6 – Характеристики полученных частиц серебра 2. (а), (в) – изображения полученные при помощи просвечивающего электронного микроскопа, (б) распределение по размерам частиц, (г) элементный состав частиц.

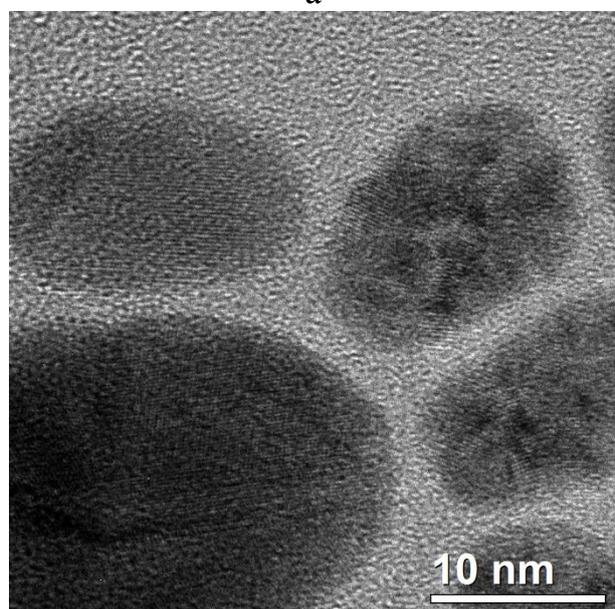
Сопоставляя данные лазерного анализа размеров и данные просвечивающей электронной микроскопии, можно сделать вывод, что фракции 700 нм агломератами частиц, что подтверждается микроскопией (Рисунок 7а), фракция 50 нм предположительно является скоплениями нерастворенной олеиновой кислоты.



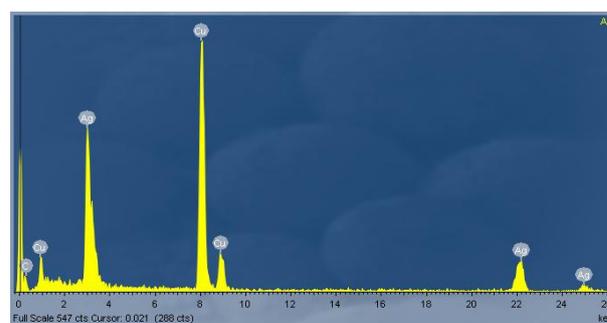
а



б



в



г

Рисунок 7 – Характеристики полученных частиц серебра 2. (а), (в) – изображения полученные при помощи просвечивающего электронного микроскопа, (б) распределение по размерам частиц, (г) элементный состав частиц.

Результаты характеристики частиц образца №3 представлены на рисунке 7. В образце 3 присутствуют наночастицы размера 6-10 нм, возможно, несколько меньший разброс по размерам. В основном, в образце присутствуют агрегаты размером порядка 50 нм наночастиц размером 2-3 нм. В составе таких агрегатов основными элементами являются Ca, F, Mg, S. Лазерный анализ размеров частиц показал наличия никаких частиц, что говорит о низком размере частиц и низкой концентрации агломератов из них. Возможности прибора ограничиваются исследованием размеров частиц менее 17 нм, а как показала электронная микроскопия размер полученных частиц составляет менее 10 нм, следовательно, отсутствие сигнала в лазерном анализаторе SALD подтверждает данные электронной микроскопии. Разнообразие элементного состава образцов 2 и 3 вероятно связано с их небольшим размером и низкой концентрацией исходного серебряного прекурсора. Предположительно примеси попадали в раствор из воды. На фоне концентраций менее 1 мМ/л примеси, содержащиеся в дистиллированной воде, становятся существенным фактором, влияющим на характеристики частиц.

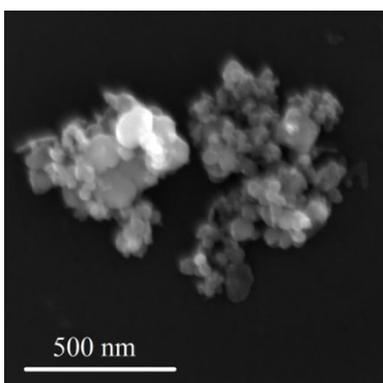
С целью устранения описанных факторов дистиллированная вода, используемая для синтеза частиц, была подготовлена при помощи деионизатора. Полученная вода была использована в качестве растворителя для синтеза наночастиц серебра. Полученный образец частиц №4 был высушен, полученная паста ПАВ и наночастиц была исследована при помощи рентгенофлуоресцентного анализа EDX Shimadzu. Результаты элементного анализа полученных частиц представлены в Таблица 5. Основным компонентом образца является калия, так как он содержится в составе олеата калия, анионного поверхностно-активного вещества, стабилизирующего серебряные наночастицы. Остальные элементы помимо серебра (железо, цинк и медь) содержатся в образце в количествах менее 0,3% с учетом ПАВ и калия, то есть менее порога обнаружения EDX. Вероятно, эти данные являются инструментальной погрешностью прибора.

Таблица 5 – Элементный состав наночастиц серебра в образце 4

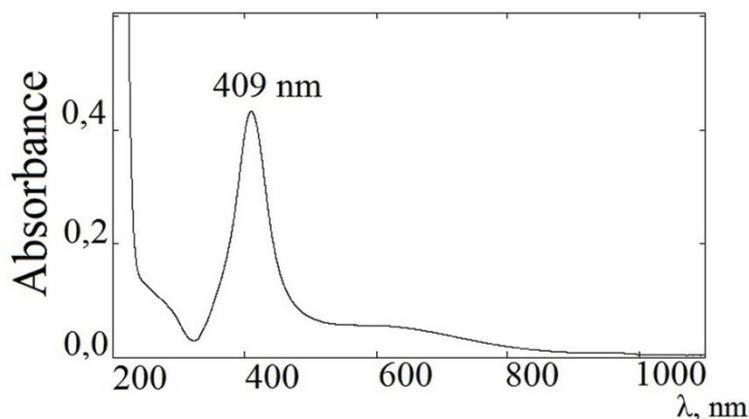
Элемент	Массовая концентрация, %		
	Без учета калия и ПАВ	С учетом калия	С учетом калия и ПАВ
Калий	-	82,81	67,37
Органика	-	-	18,64
Серебро	98,59	16,94	13,78
Железо	0,75	0,13	0,10
Медь	0,47	0,08	0,07
Цинк	0,18	0,03	0,03

Серебряные наночастицы также были получены с использованием катионного ПАВа поливинилипирролидона 10000 (ПВП). Синтез проводился в две стадии. На первой стадии были приготовлены водные растворы нитрата серебра и ПВП 10000. В 25 мл дистиллированной воды было растворено нитрата серебра в количестве 4,24 гр. Далее в 200 мл дистиллированной воды было растворено 2г ПВП 10000. На втором этапе в 200 мл водного раствора ПВП было растворено 1 мл водного раствора нитрата серебра и 0,03 мл гидразина-гидрата. Приготовленный раствор перемешивался в течение 20 минут при комнатной температуре до изменения цвета с прозрачного на темно-оранжевый.

Серебряные частицы имели размер около 300 нм, но некоторые из них оказались несколько меньше, около 80 нм (Рисунок 8а). Спектр поглощения УФ/Вид электромагнитных волн отображает пик поглощения 409 нм (Рисунок 8б), что характерно для наночастиц серебра [49]. Форма частиц серебра стремится к сферической. Размеры полученных частиц существенно превышают размеры частиц, полученных в ходе восстановления с использованием олеата калия.



а



б

Рисунок 8 – Характеристики наночастиц серебра, полученных в ходе химического восстановления в присутствии поливинилпирролидона 10000

Синтез частиц серебра в воде позволяет синтезировать нанобъекты, размер которых составляет менее 10 нм, при этом состав частиц сильно зависит от чистоты используемых реактивов. Описанный процесс не приводит к формированию одномерных частиц.

### 3.2. Синтез в ацетоне

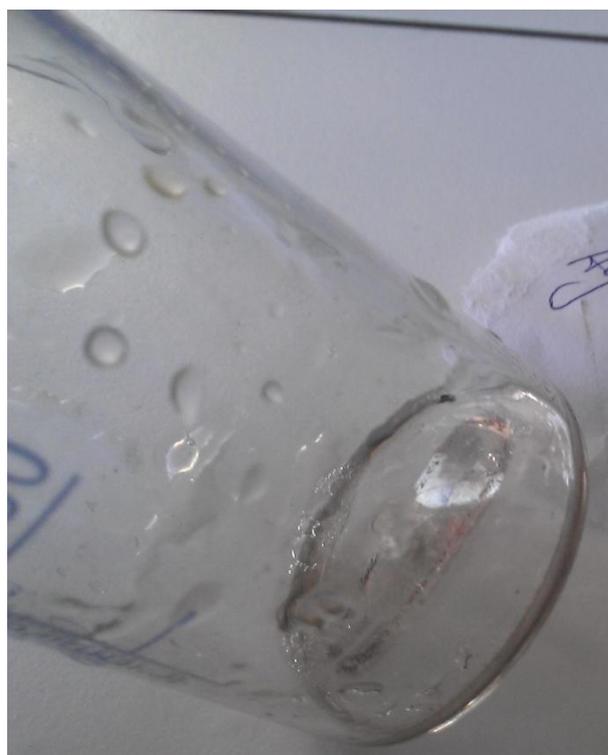
Другим растворителем для проведения химической реакции синтеза наночастиц серебра был выбран ацетон, как наиболее доступный и летучий компонент. Для проведения реакции восстановления ионов серебра и формирования наночастиц, необходимо растворить в ацетоне нитрат серебра, гидразин-гидрат и ПАВы. В качестве ПАВа был выбран цетилтриметиламмония бромид (СТАВ), катионный ПАВ, имеющий хорошую растворимость в этаноле. Спиртовой 0,1 М раствор СТАВ (0,125 мл) был растворен в 5 мл ацетона и полностью перемешан до образования гомогенного раствора. Затем 0,025 мл 1М водного раствора нитрата серебра было растворено в полученной смеси. Концентрация нитрата серебра в растворе ацетона составила 5 мМ. Полученный раствор был помещен на магнитную мешалку, и при постоянном перемешивании при 500 об/мин в раствор было добавлено 0,5 мл 0,1 М водного раствора гидразина-гидрата.

Раствор из прозрачного превратился в белый мутный. Перемешивание протекало более часа, окраска раствора не изменилась. После превращения

перемешивания на дне сосуда выпал желтый осадок, что говорит о формировании наночастиц серебра (Рисунок 9а). Однако спустя несколько часов желтый осадок превратился в зеркальную поверхность цвета массивного серебра, что говорит о продолжении процесса роста серебра и агрегировании частиц в массивное покрытие (Рисунок 9б). Наночастицы серебра таким образом не были получены.



а



б

Рисунок 9 – Осадок на дне сосуда после проведения синтеза наночастиц серебра в растворе ацетона. (а) Желтый осадок говорит об образовании наночастиц, (б) Спустя несколько часов цвет осадка изменился, что говорит о агрегировании наночастиц в массивное покрытие.

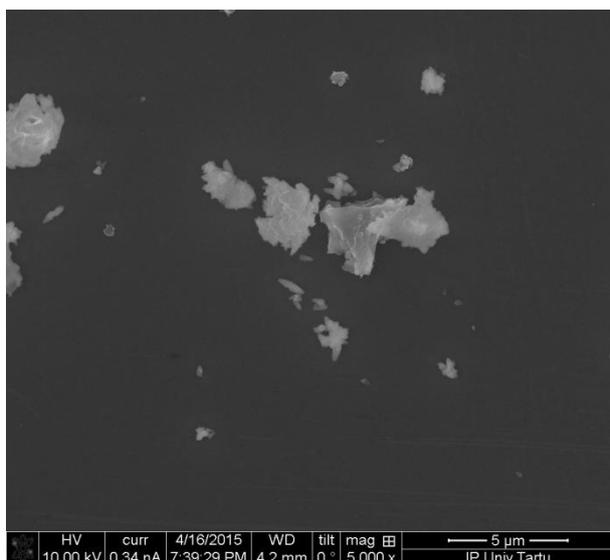
### 3.3. Синтез наночастиц серебра в изооктане

Далее ацетон был заменен на изооктан с целью проведения синтеза наночастиц серебра в обратных мицеллах. В 10 мл изооктана было растворено 57,5 г бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) для образования мицеллярного раствора. В полученную смесь при постоянном перемешивании было добавлено 0,05 мл 1М водного раствора нитрата серебра и 0,02 мл 0,5 М водного раствора. Образуется устойчивый коллоидный раствор наночастиц серебра. Однако минимальное молярное

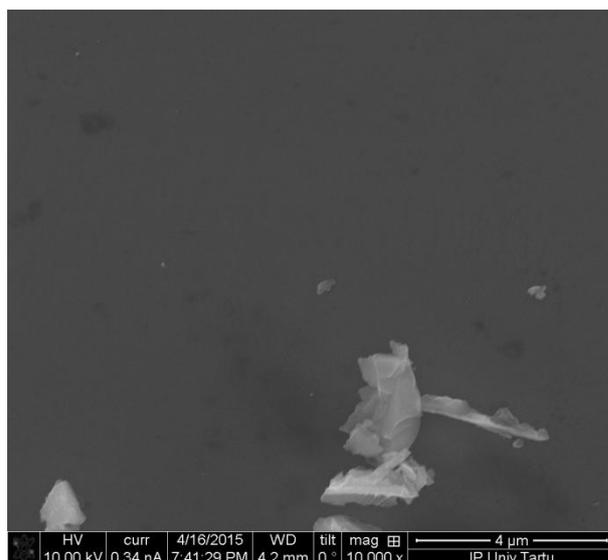
отношение серебра и АОТ, которое удается добиться в этой системе, равно 1 к 130. При полном испарении изооктана, на дне сосуда остается вязкая масса АОТ с растворенными в ней наночастицами. Растворение в воде полученной пасты приводит к агрегированию наночастиц, помутнению и выпадению в осадок.

#### 3.4. Синтез в этиленгликоле без использования наночастиц в качестве зародышей роста

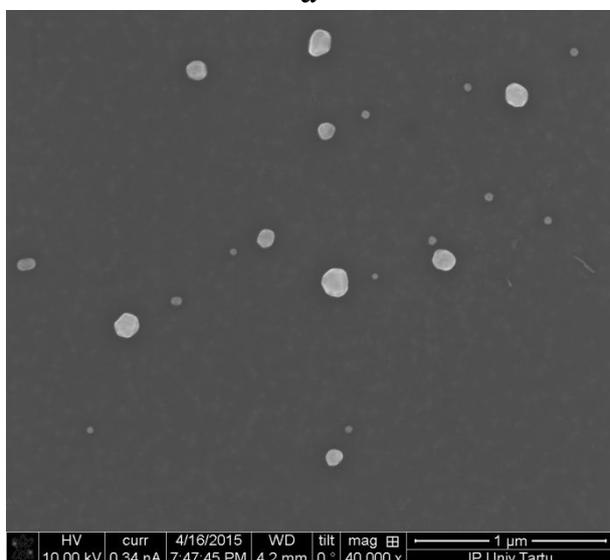
Для получения раствора наночастиц, содержащего минимальное количество побочных ПАВ в качестве растворителя был использован этиленгликоль, т.к. сам этиленгликоль обладает свойствами ПАВ. В 10 мл этиленгликоля было растворено 0,2 мл 1М водного раствора нитрата серебра. Раствор был перемешан до полной гомогенизации. Далее при постоянном перемешивании раствор нагревался до изменения окраски раствора. При температуре ниже 130°C изменения окраски не наблюдалось, при длительном перемешивании на дне сосуда выпадал черный осадок  $Ag_2S$ , возникающий на свету в ходе разложения нитрата серебра. Увеличение температуры и длительности синтеза приводит к росту размеров частиц до нескольких микрон. Полученные таким образом частицы не отделяются от раствора центрифугированием, использование таких наночастиц для антибактериальной очистки воды затруднено наличием этиленгликоля, который так же обладает токсикологическим действием. На рисунке 10 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии полученных таким образом наночастиц серебра.



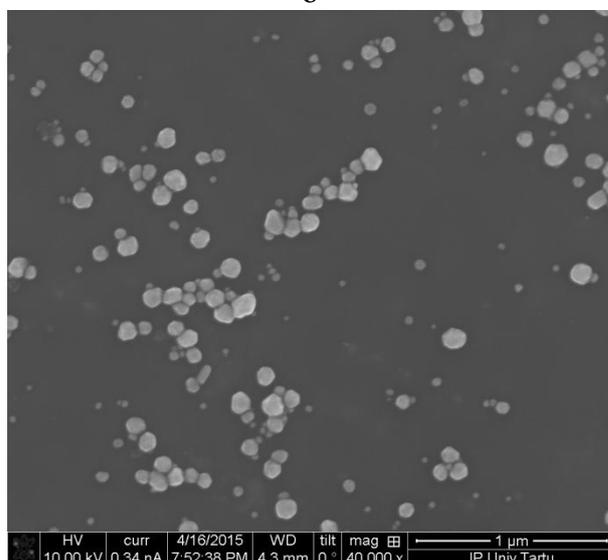
а



б



в



г

Рисунок 10 - Наночастицы серебра, полученные при нагревании нитрата серебра в этиленгликоле при разной температуре: (а) 100°C, (б) 110°C, (в) 130°C, (г) 140°C.

### 3.5. Металлические и оксидные наночастицы для синтеза серебряных нанообъектов

#### 3.5.1. Медь

Для получения медных наночастиц также рассматривалось несколько вариантов синтеза. Все варианты основаны на реакции химического восстановления ионов меди  $2+$ . Простейший случай получения наночастиц меди осуществляется в водном растворе. Вода является доступным растворителем с низкой температурой кипения, что позволяет упростить процесс выделения порошков наночастиц из раствора. Синтез медных наночастиц в водном растворе проводился с использованием олеата калия в качестве стабилизатора, гидразин-гидрат выполнял функцию восстановителя. В качестве прекурсора меди использовался наиболее доступный реактив - хлорид меди II (CAS№ 7447-39-4). Хлорид меди при гидролизе в водном растворе дает кислую среду реакции, потому что диссоциирует на хлорид - анион и ионы меди, как это показано на рисунке 11.



Рисунок 11 – Схема диссоциации хлорида меди в водном растворе.

Кислая среда может привести к растворению образовавшихся наночастиц в виду их высокой химической активности. Восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^0$ , а не  $\text{Cu}^{1+}$  можно достичь в нейтральной среде. Нейтрализовать среду водного раствора можно за счет введения щелочи, использование анионных поверхностно-активных веществ также может способствовать образованию металлических частиц меди. Подбор условий синтеза осуществлялся путем вариации мольного соотношения концентрации ионов меди и олеата калия. Олеат калия полностью растворяется в воде до образования истинного раствора. Наличие небольшого количества мыльной пены на поверхности воды говорит об образовании мицелл в растворе. В полученный раствор добавляется водный раствор соли меди и перемешивается до полного усреднения. Далее при постоянном

перемешивании (700 об/мин) в реакционную смесь по каплям добавляется водный раствор гидразина. В процессе перемешивания смесь нагревается до 50°, реакция образования наночастиц меди протекает около 30 минут. В процессе реакции смесь меняет свой цвет от светло-голубого до лимонного желтого, после чего цвет раствора становится более насыщенным, и в конечном итоге раствор приобретает коричневый цвет.

Мольные соотношения компонентов синтеза подбирались, исходя из того, что рН реакционной среды должно быть нейтральным, равным 7. Концентрация ПАВ (олеата калия) было подобрано экспериментально, она составила значение, в 6 раз превышающее концентрацию ионов меди в растворе. В синтезе использовались два типа: хлорид и ацетат. В показаны основные характеристики полученных четырех образцов.

В первом случае водный раствор мицелл олеата калия помимо хлорида меди был введен водный раствор гидроксида калия в стехиометрическом соотношении  $\text{Cl}^-/\text{KOH} = 1:1$ . Так как в молекуле хлорида меди присутствует два хлор-аниона, водный раствор гидроксида калия добавлялся в мольном соотношении  $\text{CuCl}_2/\text{KOH} = 1:2$ . Мольное отношение гидразина с ионами меди было выбрано  $[\text{N}_2\text{H}_4]/[\text{CuCl}_2] = 2$  и 10. Увеличение количества восстановителя должно было увеличить скорость химической реакции. Предполагалось, что увеличение скорости позволит снизить размер наночастиц за счет более быстрого расхода ионов меди. Результаты не подтвердили предположение. Средний размер образца наночастиц составил 410 нм. Кроме того, на диаграмме распределения по размерам  $D$  видна большая фракция наночастиц, более 1 микрона. Такой фракции не видно на рис. 4А в предыдущем случае. Помимо этого, на рис. 5е видно, как основное количество полученных наночастиц выпали в осадок и лежат на дне сосуда. Обращая внимание на факт того, что количество поверхностно-активного вещества в первом и во втором случае не менялось, можно предположить, что выпадение осадка в этом случае косвенно подтверждает увеличение размеров полученных наночастиц. Увеличение мольного соотношения

восстановителя к ионам меди при прочих равных условиях привело к увеличению размеров полученных наночастиц.

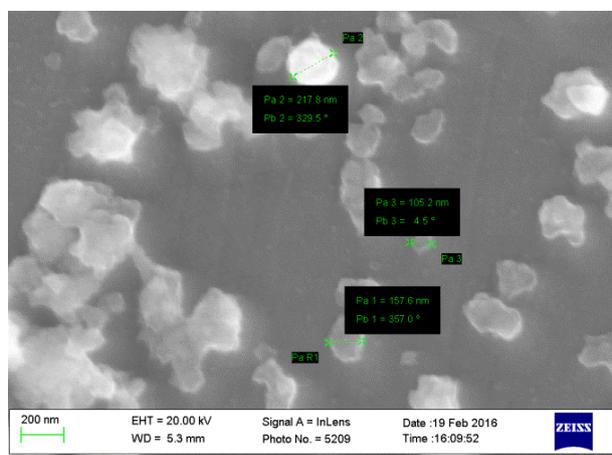
Во втором случае раствор имел коричневый цвет, более прозрачный, чем в случае №1, на дне сосуда выпал осадок. Средний размер составил 345 нм, на диаграмме присутствует фракция частиц до 1 микрона (Рисунок 13). Снижение размера наночастиц в этом случае до требуемых размеров так же не наблюдалось. Раствор имел светло-коричневый цвет, на дне сосуда выпал осадок темно-коричневого цвета. Средний размер наночастиц был получен при помощи метода лазерной дифракции. Данные по распределению размеров наночастиц получены при помощи Лазерного анализатора SHIMADZU SALD-2300. Средний размер полученных наночастиц имел значение 316 нм.

Снижение мольного соотношения восстановителя и ионов меди показало снижение размера полученных наночастиц. В связи с этим было решено снизить это соотношение до значения 1:1. Состав реакционной смеси необходимой для синтеза образца №4 наночастиц меди в воде показан в таблице 6. Размер полученных наночастиц существенно не изменился, даже немного возрос по сравнению с образцом №3. Результаты измерений полученного образца показаны на рисунке 12. Средний размер полученных наночастиц составил 386 нм. Также на рисунке 9 показаны диаграммы распределения размеров наночастиц меди, на которой видна фракция, размер которой достигает 1 микрона.

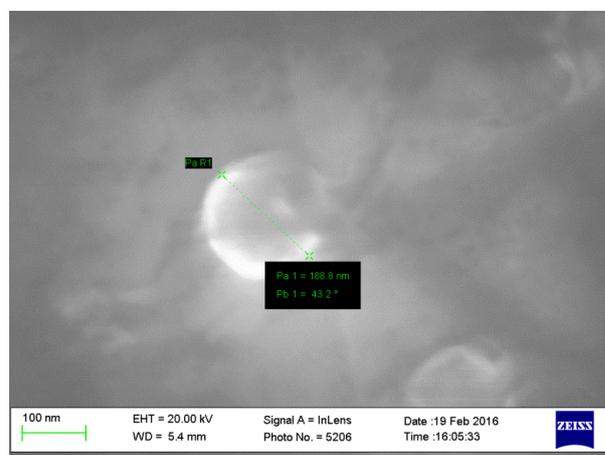
После хранения раствора без перемешивания в течение суток на дне виден черно-коричневый осадок. Избыток олеата калия предполагалось устранить центрифугированием и промывкой осадка при помощи дистиллированной воды. Частицы меди, полученные описанным способом обладали размером порядка 0,5 мкм, что не позволяет использовать их для выращивания серебряных одномерных нанообъектов.

Таблица 6 – Сводная таблица результатов исследования синтеза частиц меди в водном растворе

№	Анион	Мольное соотношение			рН	Средний размер частиц, нм
		$[\text{N}_2\text{H}_4]/[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{KOH}]/[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{ПАВ}]/[\text{Cu}^{2+}]$		
1	Хлорид	2	2	6	7	316
2	Хлорид	10	2	6	7	410
3	Ацетат	2	0	6	7	345
4	Ацетат	1	0	6	7	386



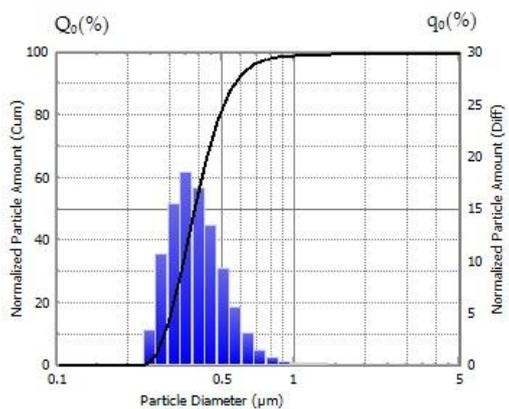
а



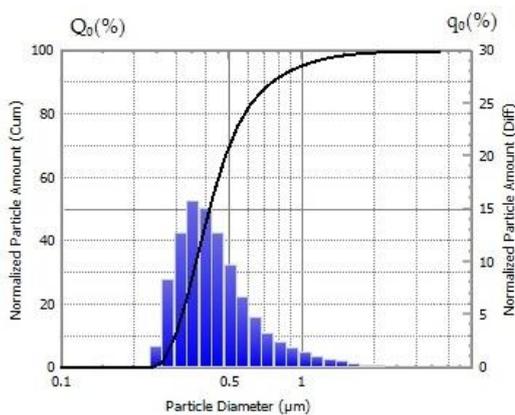
б

Рисунок 12 – Микрофотографии полученных частиц меди при использовании ацетата меди в качестве прекурсора (а) состав №2, (б) состав №3

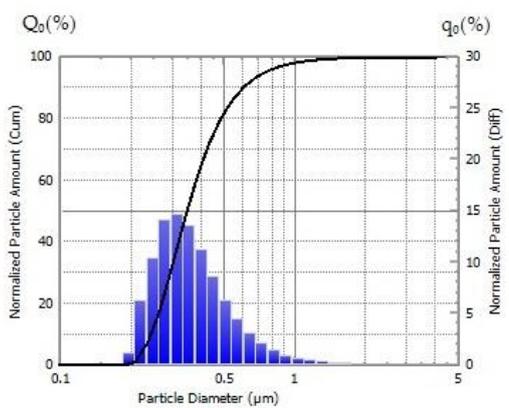
а



б



в



г

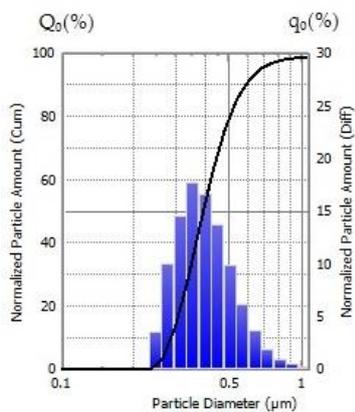


Рисунок 13 – Характеристики полученных наночастиц меди (а) №1, (б) №2, (в) №3, (г) №4.

### 3.5.1.1. Синтез наночастиц меди в этиленгликоле

Для получения наночастиц меди был предложен полиол-процесс. Полиол-процесс представляет собой химическую реакцию восстановления ионов меди до атомарного состояния с последующей агломерацией и кристаллизацией с использованием полиатомных спиртов. В качестве полиатомного спирта был выбран этиленгликоль. Этиленгликоль выполнял функцию растворителя. В 16 мл этиленгликоля (ХЧ, ГОСТ 19710-83) была растворена лимонная кислота в количестве 0,5 гр при постоянном перемешивании до образования истинного раствора. В полученную смесь было добавлено 4 мл водного раствора ацетата меди концентрацией 100 мМ/литр. Полученная смесь выдерживалась в течение двух часов при температуре 160°C при постоянном перемешивании. В ходе реакции раствор менял цвет от сине-зеленого до желто-коричневого, затем увеличивалась интенсивность желто-коричневого цвета, в итоге растворе приобрел черно-коричневый цвет. На рисунке 14 показаны изображения наночастиц, полученных описанным выше методом. Рисунок 1а - фотография полученного раствора. Рисунок 1б - изображение полученных наночастиц, полученное при помощи сканирующей электронной микроскопии. Размеры полученных наночастиц варьируются от 40 до 140 нм. На рисунке 14б видно, что количество полученных наночастиц очень не высоко. Цвет раствора предположительно обуславливается не только наличием наночастиц, но и наличием продуктов химической реакции. Потемнение раствора может быть вызвано уплотнением молекул этиленгликоля. В процессе центрифугирования при 6000 об/мин полученного раствора наночастицы не осаждались, что говорит о низкой концентрации наночастиц. Выделение наночастиц меди из полученного раствора возможно путем испарения этиленгликоля. Температура кипения этиленгликоля 197,3°C. Таким образом представленный метод предполагает высокий расход сырьевых материалов, не позволяет получать нужное количество наночастиц, не позволяет получать наночастицы с узким распределением по размерам. Помимо перечисленного

получение порошков наночастиц в ходе представленного метода остается очень трудоемким в виду сложности испарения растворителя и осаждения полученных наночастиц в центрифуге.

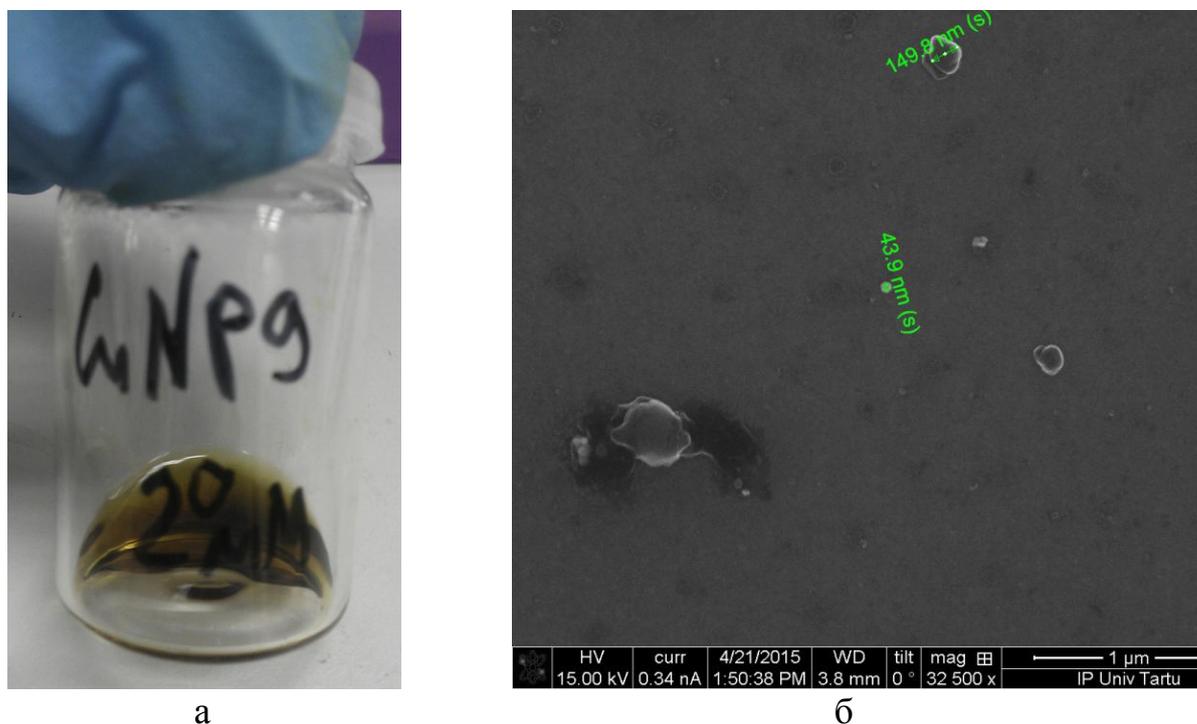


Рисунок 14 – Изображения раствора наночастиц, полученных методов химического восстановления в растворе этиленгликоля. (А) - Цифровая фотография раствора в стеклянном сосуде. (Б) - Изображение наночастиц меди, полученное при помощи метода сканирующей электронной микроскопии.

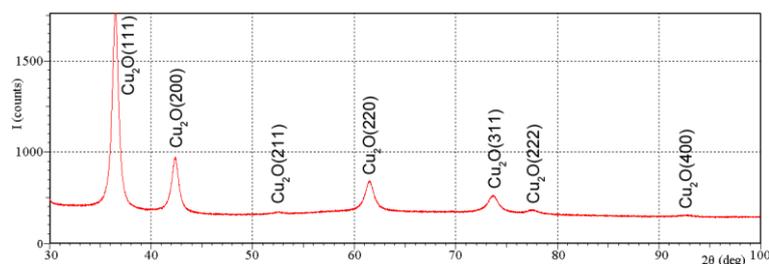
### 3.5.1.2. Синтез наночастиц меди в растворе бензол/изопропанол

С целью уменьшения размеров наночастиц была предложена методика получения наночастиц в бифазной жидкой системе. Одна фаза служит в качестве среды для протекания химической реакции, вторая - среда, в которой взвешены капли первой фазы. Вторая фаза должна быть в большом избытке. В качестве фазы, в которой протекает химическая реакция восстановления ионов меди, использовалась дистиллированная вода. В качестве второй фазы - смеси бензола и изопропанола. Вторая фаза состояла из двух компонентов для обеспечения возможности растворения в ней молекул стабилизатора наночастиц и восстановителя. Растворимость двух этих компонентов необходима для равномерного распределения в

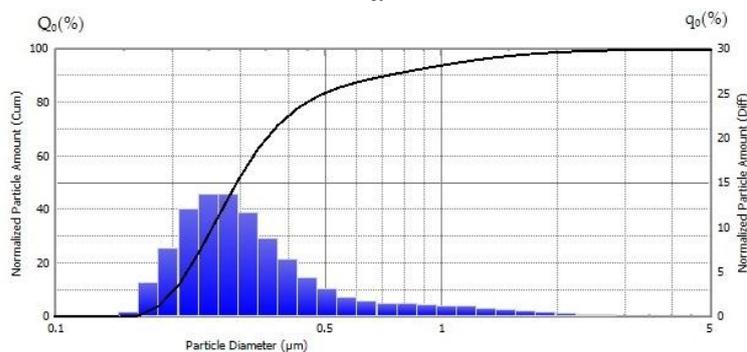
двухфазной системе. Растворимость стабилизатора и восстановителя в воде выше, чем в двухкомпонентном растворе бензола и изопропанола. Процесс протекал около 2 часов при комнатной температуре. Предполагалось, что размер капель воды будет определять размер образованных наночастиц. Размер капель воды можно регулировать при помощи изменения скорости перемешивания всего реакционного раствора. В качестве восстановителя использовался гидразин, в качестве стабилизатора - поливипириролидон 3500. После окончания процесса синтеза наночастицы осаждались центрифугированием, остатки растворителя высушивались при нагревании. Состав реакционной среды приведен в таблице 7. Результаты измерений, полученных описанным выше методом синтеза наночастиц, приведены на Рисунок 11. Средний размер полученных наночастиц имел значение 283 нм. Наночастицы представляли собой оксид меди II, как это видно из рентгенограммы на рисунке 15а. Область когерентного рассеяния составила 11,7 нм. На диаграмме распределения размеров полученных наночастиц Рисунок 15б видно, что в смеси присутствует фракция наночастиц, размер которых составил несколько микрон. Средний размер полученных наночастиц существенно меньше, чем в случае синтеза медных наночастиц в водном растворе. Так же большим преимуществом полученных наночастиц является возможность легко отделить их от растворителя путем центрифугирования и промыть от побочных продуктов. Однако размер полученных наночастиц значительно выше необходимых 20-50 нм. Представленный метод требует доработки в направлении снижения размеров полученных наночастиц.

Таблица 7 – Состав реакционной смеси, использованной для получения 20 мл раствора наночастиц меди в растворе бензол/изопропанол.

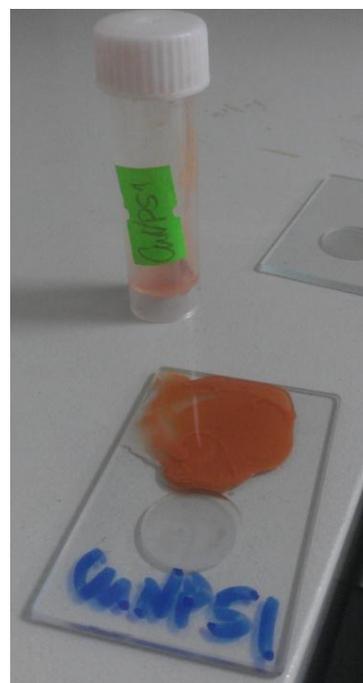
№	Компонент	Концентрация	Количество
1	Бензол	-	11 мл
2	Изопропанол	-	3 мл
3	Поливинилпирролидон 3500	-	0,7 гр
4	Водный раствор гидразина	500 мМ	1,6 мл
5	Водный раствор ацетата меди	100 мМ	4 мл



а



б



в

Рисунок 15 - Результаты измерений раствора наночастиц меди, полученных в растворе бензола/изопропанола. (А) - Рентгенографический спектр полученных наночастиц; (Б) - Распределение по размерам полученных наночастиц; (В) - Цифровая фотография полученного раствора.

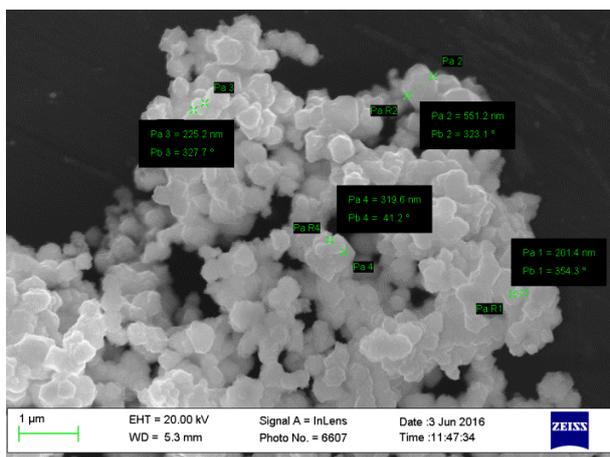
### 3.5.1.3. Синтез наночастиц оксидов меди в растворе этиленгликоль/вода

Для устранения недостатков описанных выше методов получения наночастиц меди была предложена принципиально иная методика. Синтез наночастиц оксида меди проводился в растворе этиленгликоля в воде. Концентрация этиленгликоля в воде составляла 25% по объему. В полученный раствор был добавлен нитрат меди в количестве  $50 \cdot 10^{-3}$  моль/литр. Далее в приготовленный раствор при постоянном перемешивании был добавлен порошок гидроксида калия до полного растворения. Смесь нагревалась в результате растворения щелочи и дополнительно под действием электронагрева. Смесь была доведена до постоянной температуры  $70^{\circ}\text{C}$ . Далее в полученный раствор при постоянно перемешивании по каплям вводился водный раствор глюкозы в течение 2 минут. Состав реакционной смеси приведен в таблице 8. После введения смесь всех перечисленных компонентов реакционная смесь выдерживалась 2 часа при постоянном перемешивании и при температуре  $70^{\circ}\text{C}$ . В ходе реакции раствор меняет цвет со светло-синего на оранжевый и в последствии на краснокирпичный. По окончании двух часов нагрев и перемешивание прекращались. Полученные наночастицы в виде агломератов выпадали в осадок, растворитель был удален. Полученный порошок несколько раз промывался смесью спирта и дистиллированной воды для удаления продуктов окисления глюкозы и этиленгликоля, нитрата калия и избытка щелочи. После промывания наночастицы осаждались при помощи центрифугирования и снова суспензировались в смеси воды и спирта. После промывки полученный порошок высушивался  $110^{\circ}\text{C}$  до полной потери массы.

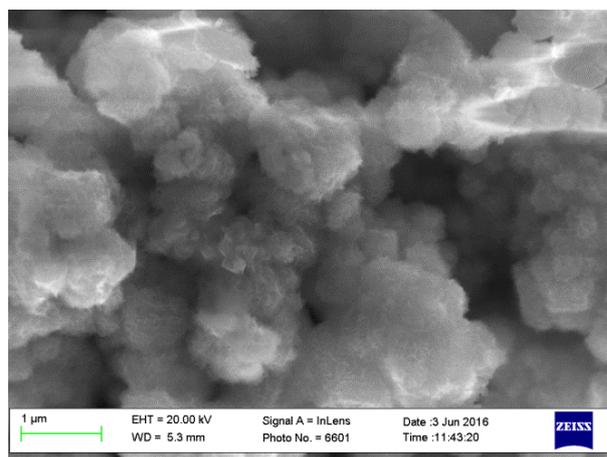
Таблица 8 – Состав реакционной смеси, использованной для получения раствора наночастиц оксида меди в растворе этиленгликоль/вода

№	Компонент	Концентрация	Количество
1	Вода	-	2100 мл
2	Этиленгликоль	-	750 мл
3	Гидроксид калия	-	125 гр
4	Водный раствор глюкозы	1000 мМ	75 мл
5	Водный раствор нитрата меди	5000 мМ	30 мл

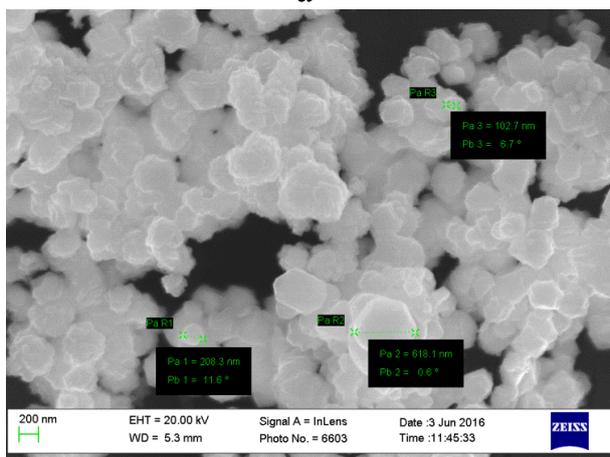
Размер наночастиц полученного образца составил менее 20 нм. Результаты измерений полученного образца представлены на рисунке 8. На изображении, полученном при помощи сканирующей электронной микроскопии, видно, что наночастицы агрегируют до образования больших скоплений, размер которых составляет 200-500 нм. Под действием ультразвука агрегаты наночастиц разбиваются до отдельных наночастиц, размер, которых был установлен при помощи метода лазерной дифракции (Рисунок 16е). Полученные наночастицы имеют оранжевый цвет, что говорит о их химическом составе -  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В таблице 9 приведены данные элементного состава подложки, на поверхности, которой расположены наночастицы оксида меди. Мольное содержание меди на подложке достигает более 40%. Как отмечалось выше рентгеновский метод определения состава нанобъектов, встроенный в сканирующий электронный микроскоп, показывает элементный состав в области, размер которой составляет несколько микрон, поэтому тонкий слой наночастиц отображается в этом элементном анализе в виде нескольких процентов. Данные по представленному образцу указывают на большой размер агрегата наночастиц, что совпадает с изображениями, полученными при помощи сканирующего электронного микроскопа (Рисунок 16 а-г)).



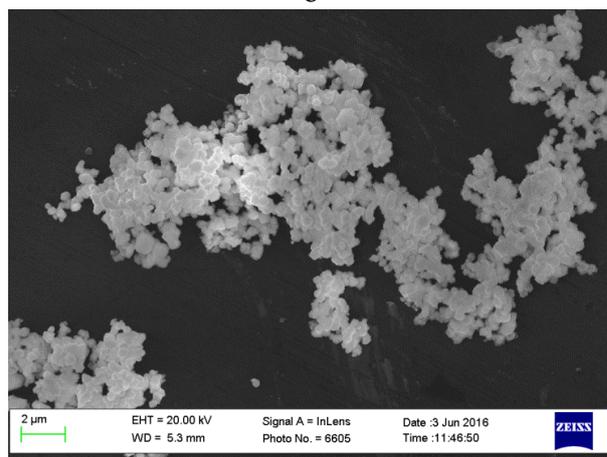
а



б



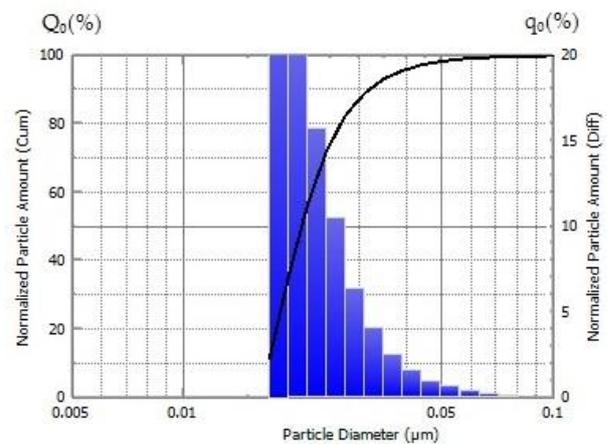
в



г



д



е

Рисунок 16 - Результаты измерений раствора наночастиц оксида меди, полученных в растворе этиленгликоль/вода. (а)-(г) - Результаты сканирующей электронной микроскопии; (д) - Цифровая фотография полученного раствора; (е) - Распределение по размерам полученных наночастиц

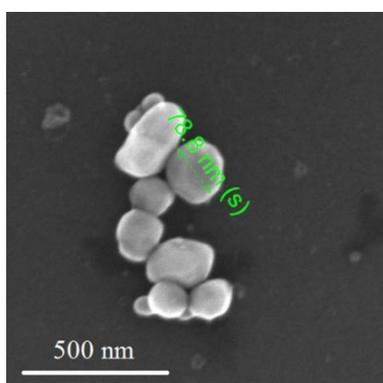
Таблица 9 - Результаты элементного анализа состава полученных наночастиц

№	1	2	3	4
Элемент	O	Al	Si	Cu
Мольная доля, %	45,27	1,12	12,81	40,77

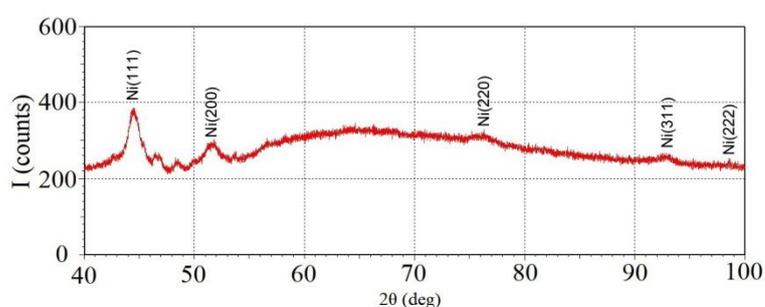
Описанный метод позволяет получить наночастицы оксида меди I, размер которых составляет 20 нм. Реальный выход наночастиц, полученных описанным методом составил 0,41 гр на каждый литр реакционной смеси.

### 3.5.2. Никель

Наночастицы никеля были получены полиольным методом. Процесс включал в себя две стадии: приготовление рабочих растворов и непосредственно синтез частиц. На первом этапе был приготовлен водный раствор ацетата никеля (0,62 гр ацетата никеля было растворено в 25 мл дистиллированной воды) и раствор лимонной кислоты в этиленгликоле (0,07 гр лимонной кислоты в 25 мл этиленгликоля). На втором этапе 0,5 мл водного раствора ацетата никеля было растворено в растворе лимонной кислоты в этиленгликоле. Полученный раствор перемешивался в течение 2х часов при температуре 160°C до изменения цвет раствора с прозрачного на светло-зеленый. В результате синтеза образовались сферические частицы размером около 80 нм, частицы представляют собой металлический никель с кубической гранцентрированной кристаллической решеткой (Рисунок 17).



В



Г

Рисунок 17 - Характеристики полученных наночастиц никеля. (а) Изображения наночастиц никеля в сканирующий электронный микроскоп, (г) рентгенограмма полученных наночастиц никеля.

### 3.5.3. Кобальт

Наночастицы кобальта были получены полиольным методом. В 2 мл раствора этиленгликоля было растворено 0,4 мл 0,1 М водного раствора ацетат кобальта и 55 мг лимонной кислоты в качестве восстановителя. Полученная смесь выдерживалась при постоянно перемешивании при температуре 160°C в течение 2 часов. Характеристики полученных нанобъектов представлены на рисунке 18. На микрофотографии видны сферические нанобъекты, размер которых варьируется от 20 до 40 нм.

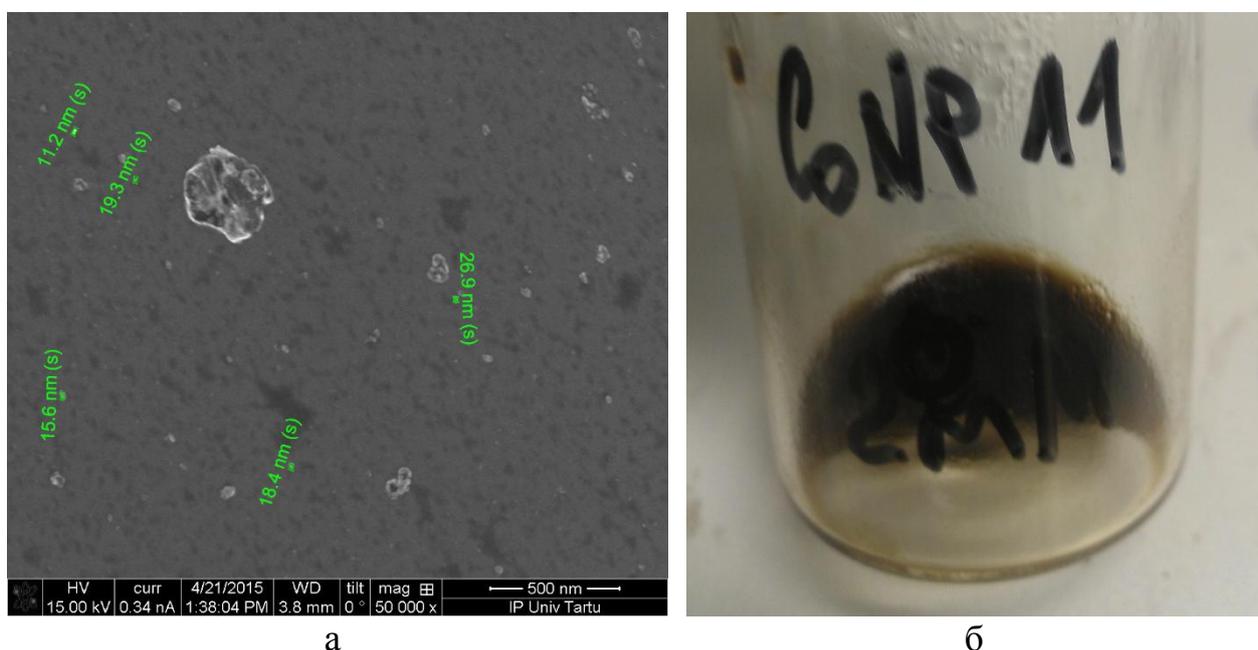
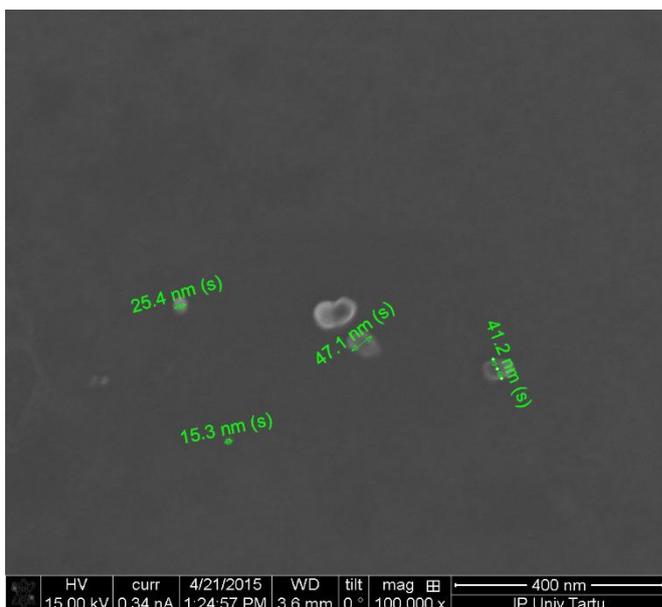


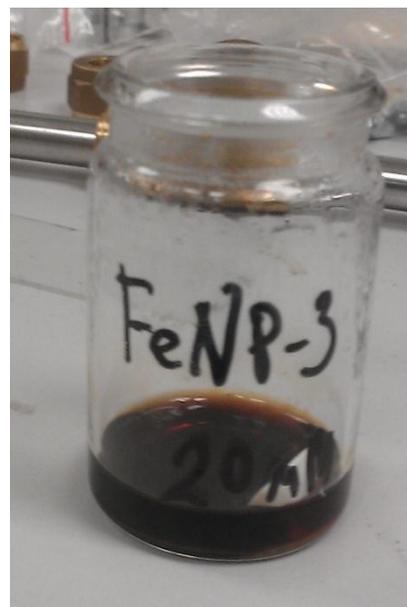
Рисунок 18 - Характеристики полученных наночастиц кобальта (а) изображение в сканирующий электронный микроскоп, (б) цифровая фотография полученного раствора

### 3.5.4. Железо

Наночастицы железа были получены полиольным методом. В 2 мл раствора этиленгликоля было растворено 0,4 мл 0,1 М водного раствора нитрата железа и 55 мг лимонной кислоты в качестве восстановителя. Полученная смесь выдерживалась при постоянно перемешивании при температуре 160°C в течение 2 часов. Характеристики полученных нанобъектов представлены на рисунке 19. На микрофотографии видны сферические нанобъекты, размер которых варьируется от 20 до 40 нм.



а



б

Рисунок 19 – Характеристики полученных наночастиц железа (а) изображение в сканирующей электронной микроскоп, (б) цифровая фотография полученного раствора

### 3.6. Синтез серебряных нанообъектов в присутствии металлических частиц

Полученные наночастицы различных металлов использовались в процессе синтеза серебряных нанообъектов в качестве зародышей роста. На первом этапе подбирались условия формирования кристаллов наносеребра. Синтез серебряных стержней проводился в условиях, аналогичных условиям описанным в п. 3.4, однако, в случае синтеза наностержней в реакционной смеси присутствуют молекулы поливинилпирролидона 360 000 с целью управления морфологией и получения одномерного нанокристалла. Полимерные молекулы ПВП имеют вытянутую форму, поэтому рост кристалла вдоль этих молекул может привести к формированию стержней.

Синтез проводился также в присутствии наночастиц различных металлов, использованных в качестве центров роста стержней. Вариация температурой синтеза, длительности синтеза, химического состава, морфологии и размеров частиц, вводимых в реакционную смесь в начале синтеза сопоставлялась с морфологией полученных серебряных нанообъектов.

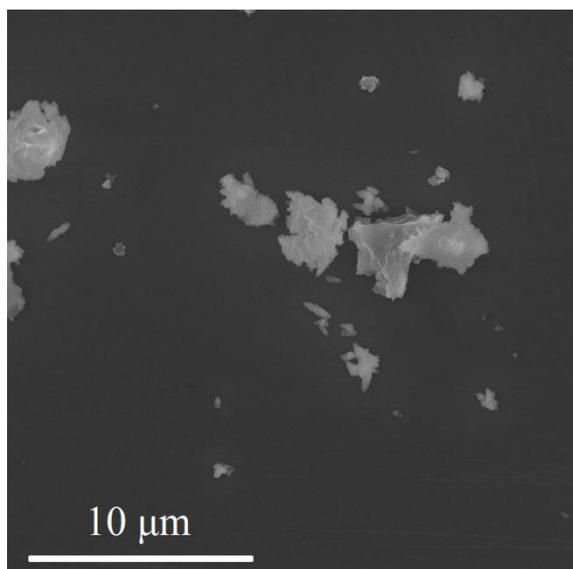
## Глава 4. Факторы, влияющие на морфологию серебряных нанобъектов

В ходе исследования процесса образования серебряных нанобъектов был изучен ряд факторов, оказывающих влияние на морфологию и размер полученных частиц. К этим факторам были отнесены: температура синтеза, время синтеза, состав наночастиц, использовавшихся в качестве зародышей роста серебряных нанобъектов, вида поверхностно-активных веществ, скорости перемешивания и т.д.

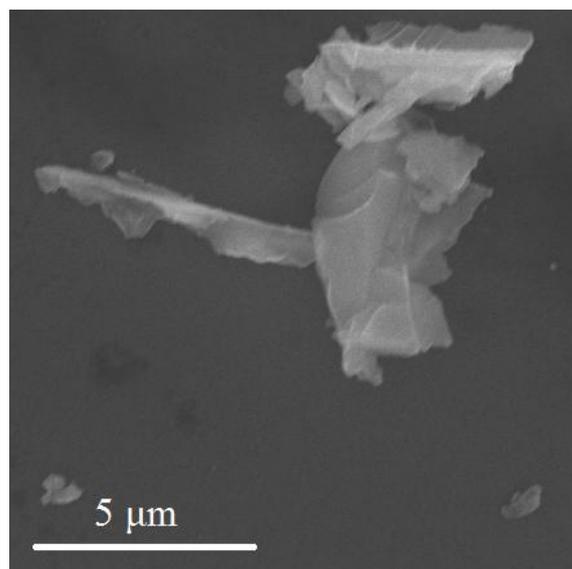
Среди предложенных факторов наиболее существенными оказались три: температура, состав зародышей и длительность синтеза.

### 4.1. Роль температуры

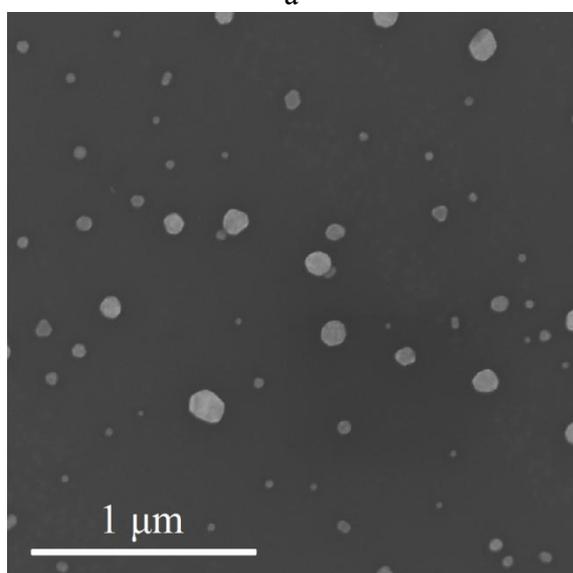
На рисунке 20 показаны микрофотографии серебряных нанобъектов, полученных в ходе химического восстановления ионов серебра без присутствия наночастиц никеля или серебра в растворе этиленгликоля. Синтез проводился при разных температурах от 100 °С до 160 °С. Из рисунка видно, что кристаллы наносеребра образовались в растворе при температуре выше 120°С. При 130°С образовались сферические частицы размером 100-300 нм и стержни (Рисунок 20г). Длина стержней росла с повышением температуры синтеза. При 160° длина стержней достигла 10 мкм с диаметром около 120 нм. Отношение длины к толщине этих стержней составило около 100 (Рисунок 20е).



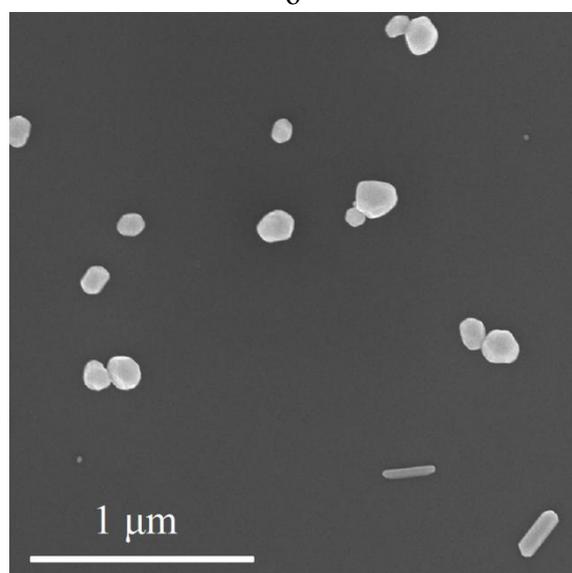
а



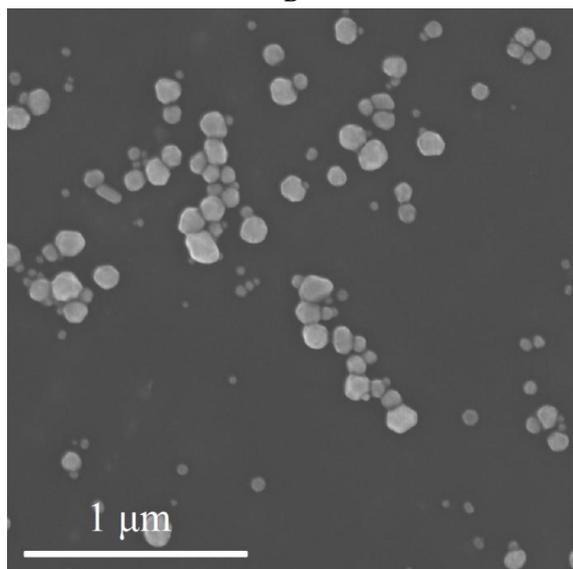
б



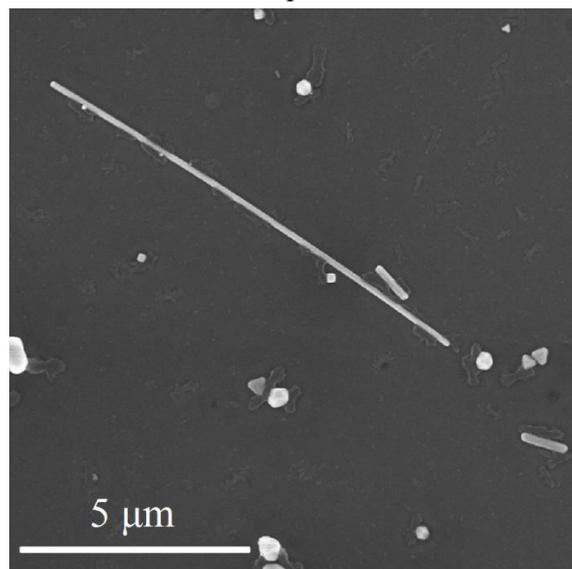
в



г



д



е

Рисунок 20 - Изображения серебряных нанобъектов, полученных в ходе химического восстановления ионов серебра в растворе этиленгликоля без дополнительных наночастиц при разных температурах. (а) 100°C, (б) 110°C, (в) 120°C, (г) 130°C, (д) 140°C, (е) 160°C.

#### 4.2. Влияние времени синтеза

Рисунок 21 показывает эволюцию морфологии серебряных нанобъектов в присутствии серебряных наночастиц в течение 80 мин. Из рисунка видно, что стержни начали формироваться уже после 20 мин синтеза, после 40 мин длина их существенно увеличилась, однако далее увеличение размера не наблюдалось. Толщина стержней составила около 100 нм, длина - 10 мкм.

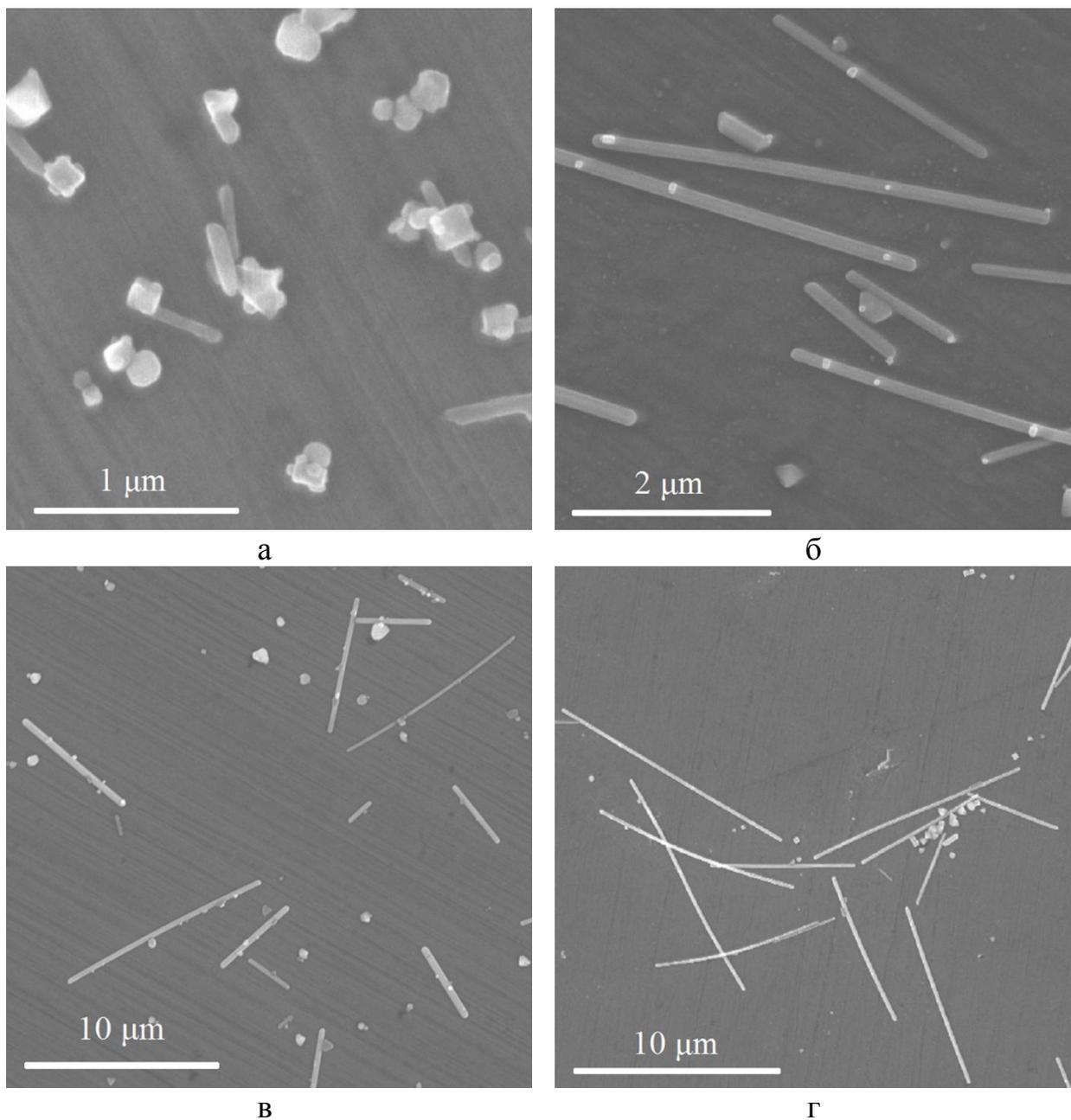


Рисунок 21 – Изображения серебряных нанобъектов, полученных в присутствии в растворе серебряных наночастиц при температуре 160°C при разном времени синтеза. (а) 20 мин, (б) 40 мин, (в) 60 мин, (г) 80 мин.

### 4.3. Концентрация ПВП 360 000

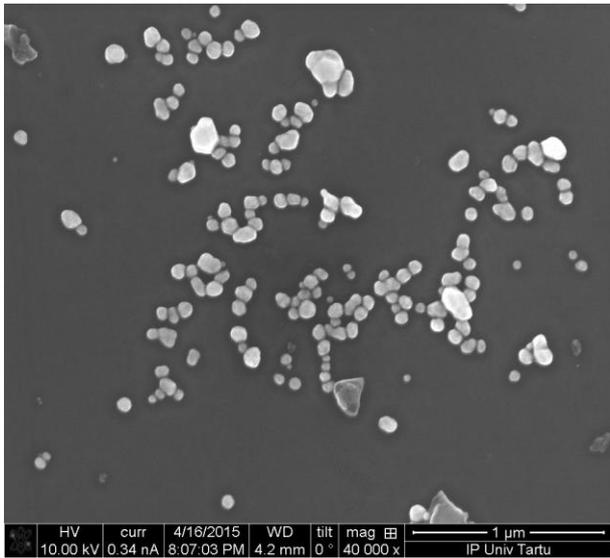
Концентрация поливинилпирролидона в этиленгликоле была выбрана, исходя из вязкости полученного раствора. Избыточная концентрация ПВП не позволяла производить перемешивание раствора. Раствор становился очень вязким даже при концентрации на порядки ниже растворимости ПВП в этиленгликоле. При низкой концентрации ПВП формировались сферические, а не одномерные нанобъекты. Рабочая концентрация ПВП в растворе была установлена  $0,032 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Растворение ПВП в этиленгликоле до образования однородной смеси продолжалось около суток при постоянном перемешивании.

### 4.4. Влияние состава зародышей

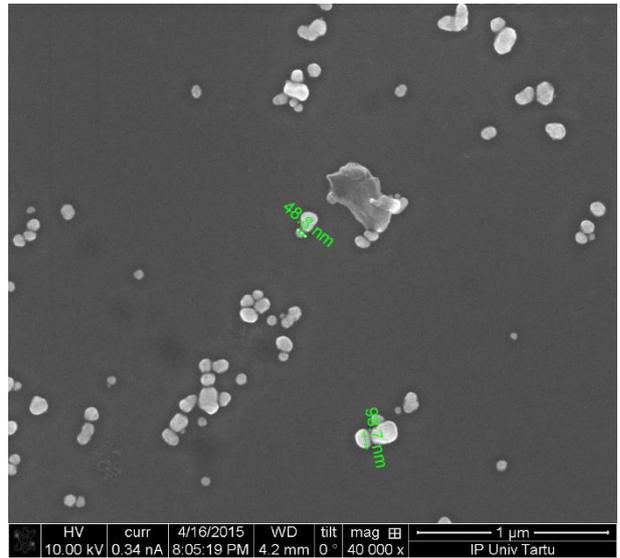
Синтез серебряных нанобъектов в присутствии наночастиц металлов проводился по одной схеме. Синтез проводился в условиях, подобранных в п. 4 и п. 4.2. Температура синтеза составила 130-160°C, концентрация ПВП  $0,032 \cdot 10^{-3}$  моль/л, скорость перемешивания 500 об/мин, длительность синтеза не менее 20 мин. Концентрация частиц составила  $0,005 \cdot 10^{-3}$  моль/л, концентрация нитрата серебра  $20 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Растворы частиц и ПВП в этиленгликоле подавались в реакционную смесь по каплям одновременно в горячий этиленгликоль, содержащий в себе ПВП 360 000 при постоянном перемешивании.

4.4.1. Синтез в присутствии серебряных наночастиц в качестве зародышей

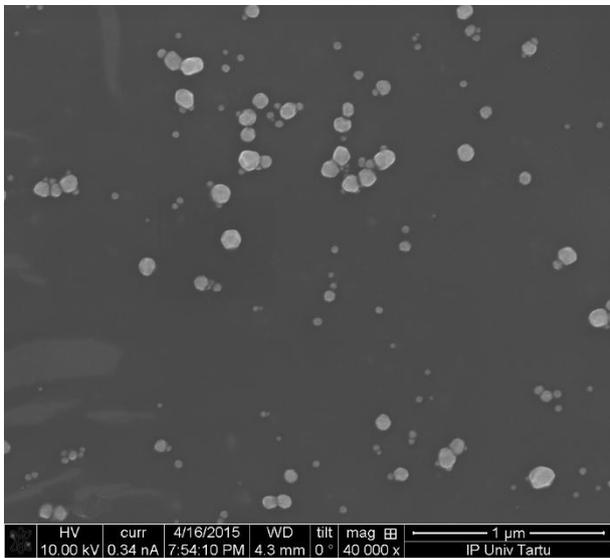
В присутствии серебряных наночастиц стержни были обнаружены при температуре 160°C (Рисунок 20 а и б). Длина стержней составила около 10 мкм, толщина – около 100 нм. При температурах ниже в ходе синтеза образовывались сферические частицы, вероятно частицы внесенные в реакционную среду в начале синтеза покрылись дополнительными слоями серебра.



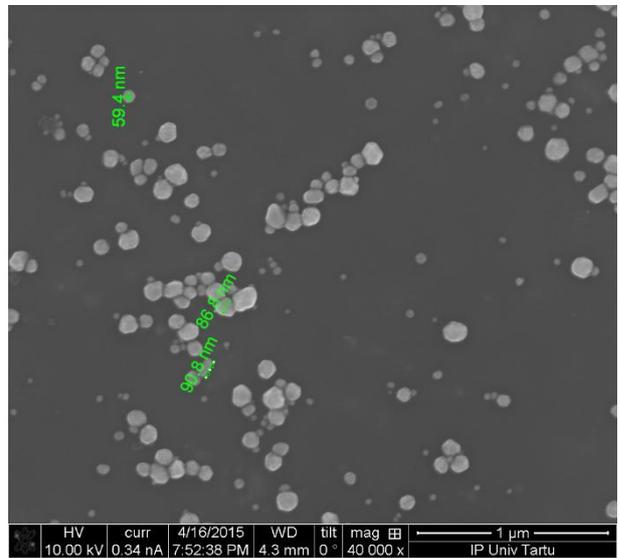
а



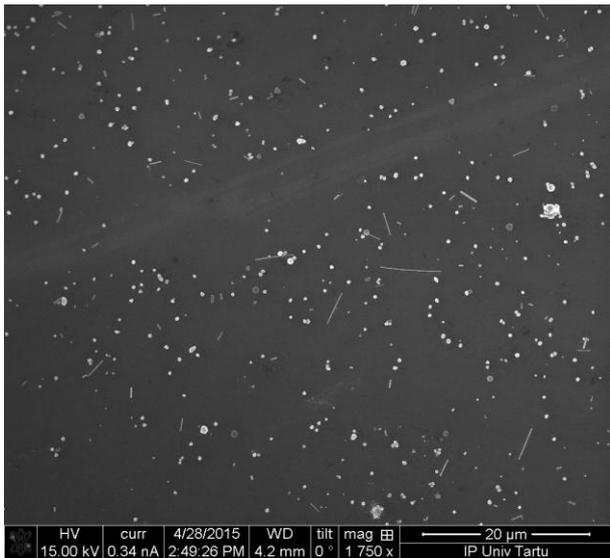
б



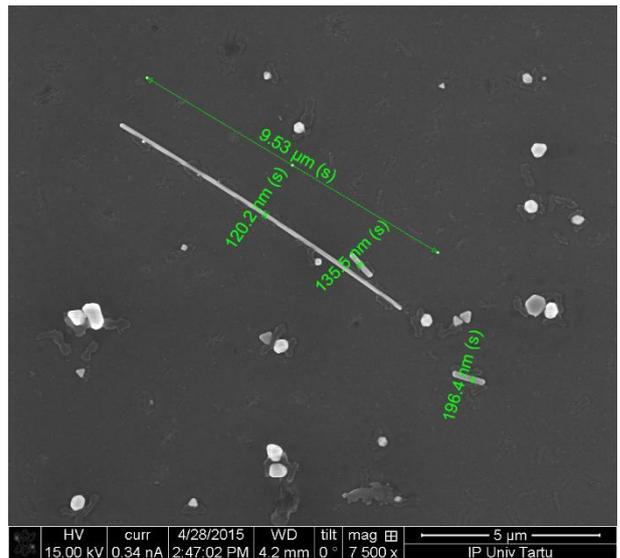
в



г



д



е

Рисунок 22 – Микрофотографии серебряных нанобъектов, полученных в присутствии наночастиц серебра (а), (б) при 130°C; (в), (г) при 130°C; (д), (е) при 130°C

#### 4.4.2. Синтез серебряных нанобъектов в присутствии наночастиц железа в качестве центров роста

Использование железных наночастиц в качестве центров роста при температуре  $160^{\circ}\text{C}$  привело к образованию стержней с негладкой поверхностью (Рисунок 20 а и б). При этом концентрация таких нанобъектов оказалась не высока, что косвенно подтверждается цветом раствора (Рисунок 20г) и низким количеством наностержней на микрофотографиях.

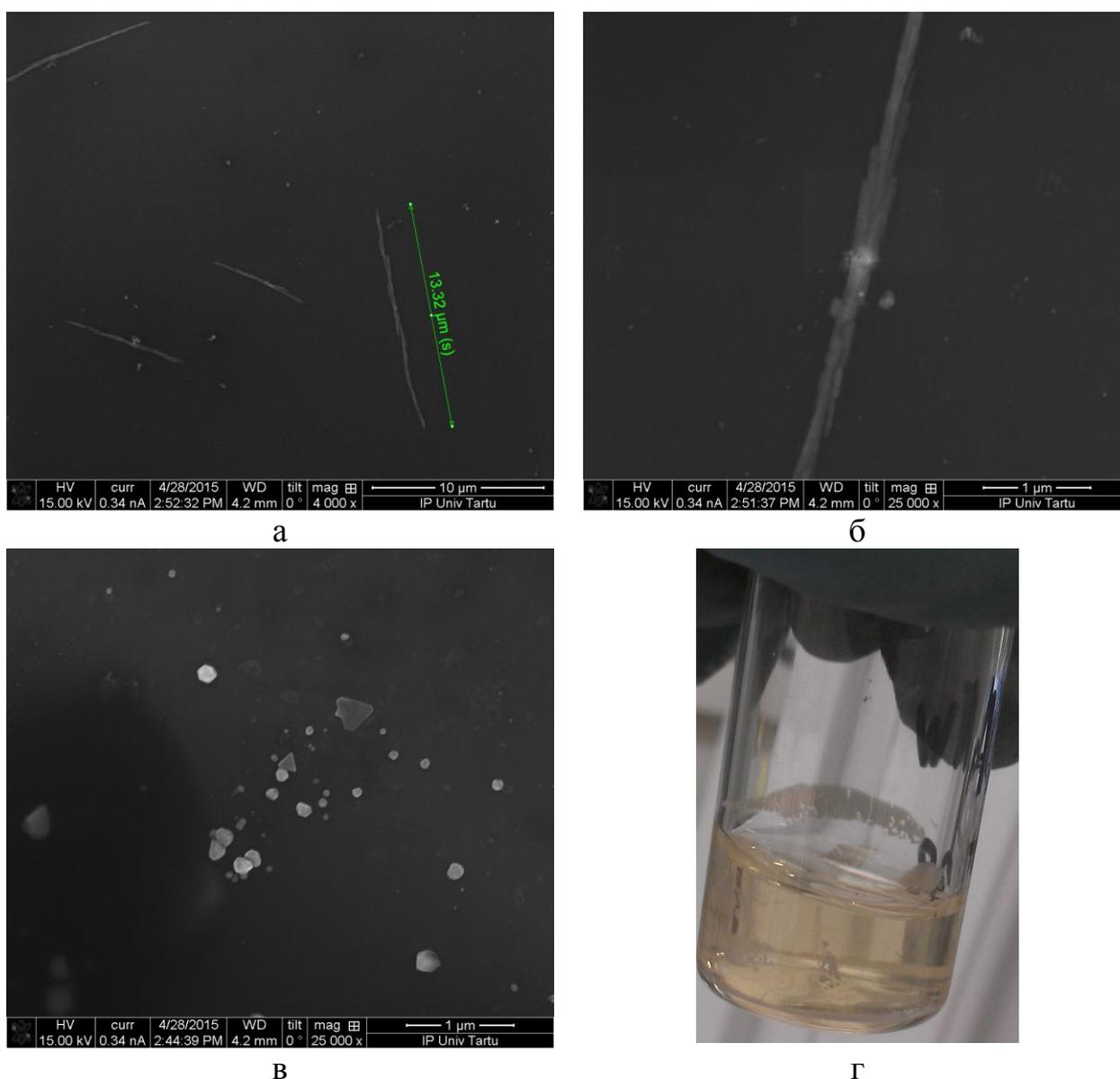


Рисунок 23 – Микрофотографии серебряных нанобъектов, полученных в присутствии наночастиц железа при  $160^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.4.3. Синтез серебряных нанобъектов в присутствии наночастиц меди в качестве центров роста

Использование медных наночастиц в качестве центров роста при температуре 160°C привело к формированию единичных стержней, диаметр которых составляет от 100 до 150 нм, длина порядка 300 нм (Рисунок 24). Основная масса нанобъектов, полученных в данном синтезе, представляла собой частицы, близкие по форме к сферическим, размер которых колеблется от 50 до 500 нм. При этом количество частиц существенно превышает результаты синтеза с использованием частиц железа (п. 4.4.2). Сферические частицы имеют равномерное распределение по подложке и примерно равный размер.

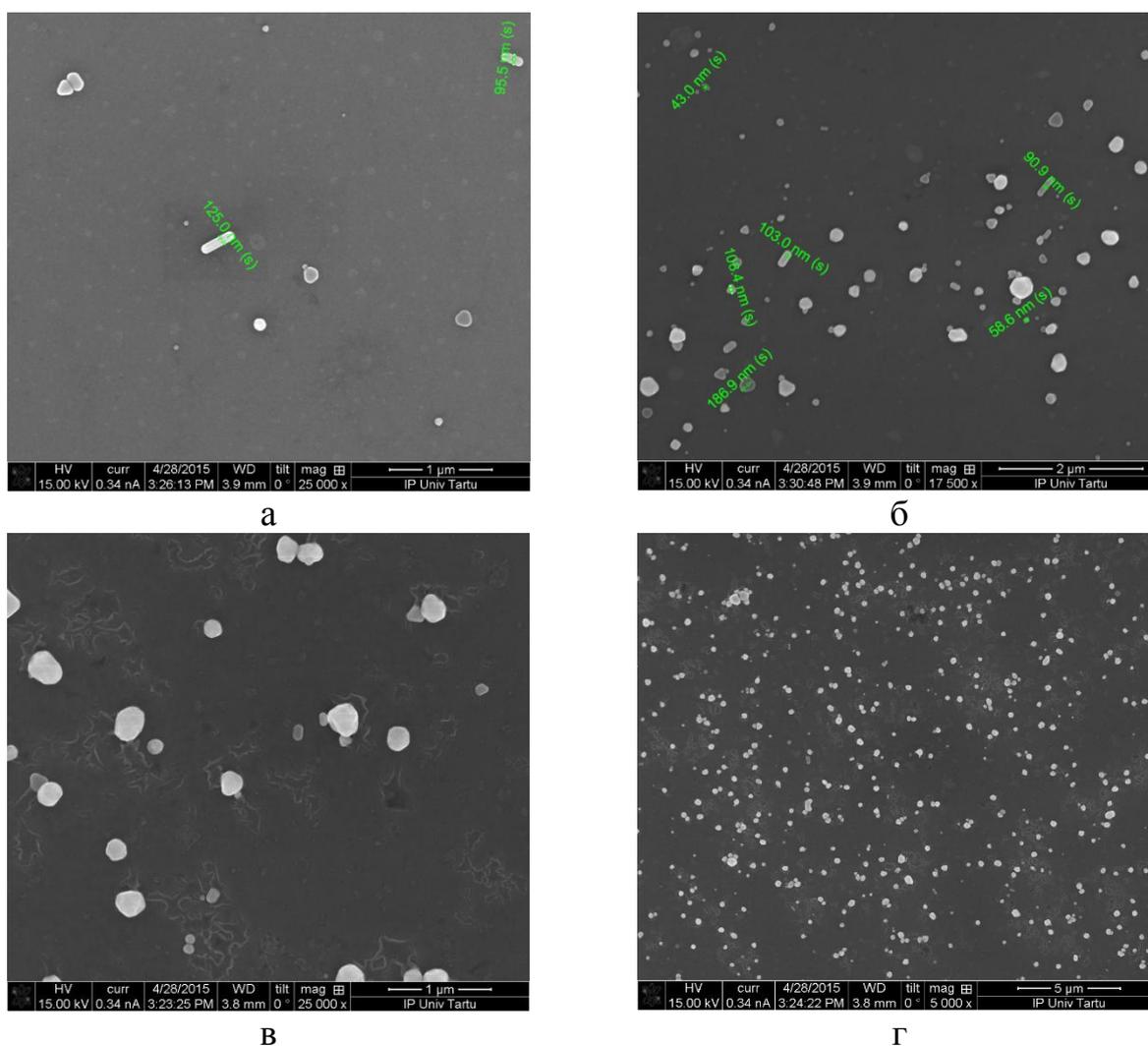


Рисунок 24 - Микрофотографии серебряных нанобъектов, полученных в присутствии наночастиц меди при 160°C.

#### 4.4.4. Синтез серебряных нанобъектов в присутствии наночастиц цинка в качестве центров роста

Цинковые частицы были использованы в качестве центров роста серебряных нанобъектов при температуре 160°C. Микрофотографии полученных нанобъектов показаны на рисунке 25. Полученные частицы имеют сферическую форму и размеры порядка 50 нм, количество частиц очень невелико. Вероятно, это связано с кристаллографией частиц. В случаях, когда центры роста обладали кубической гранецентрированной кристаллической решеткой (медь, серебро) или кубической объемноцентрированной кристаллической решеткой (железо), в ходе роста образующихся частиц серебра протекала эпитаксия за счет схожести кристаллических решеток. Цинк же обладает гексагональной кристаллической решеткой, и рост серебра на цинке в данном случае менее вероятный процесс.

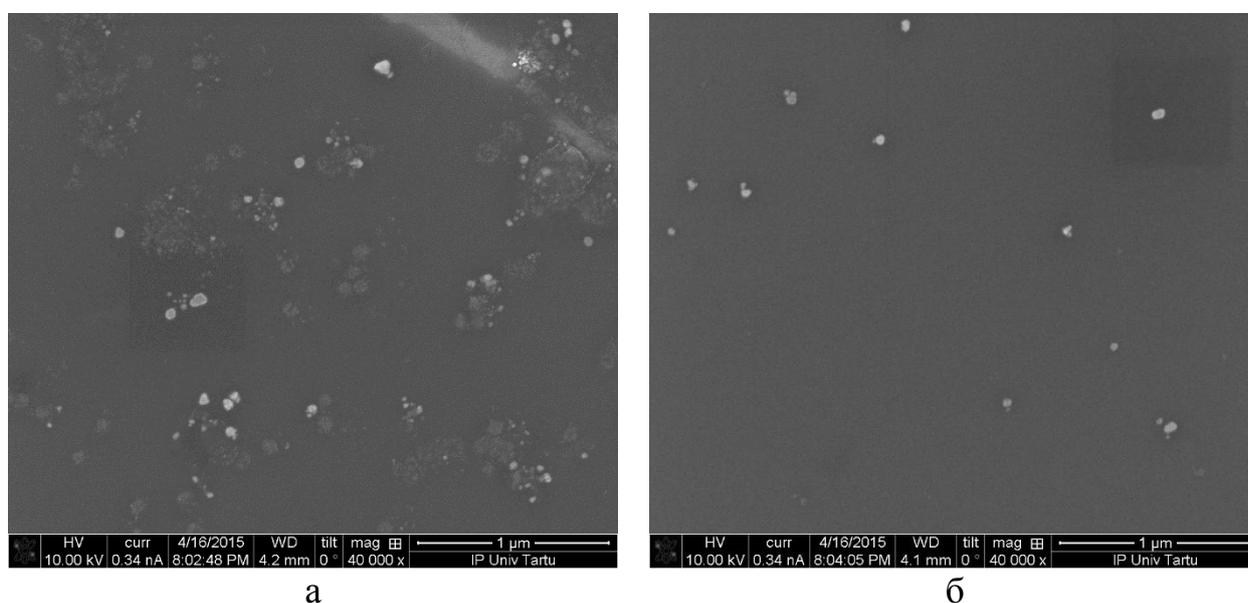


Рисунок 25 – Микрофотографии серебряных нанобъектов, полученных в присутствии наночастиц цинка при 160°C.

#### 4.4.5. Синтез серебряных нанобъектов в присутствии наночастиц кобальта в качестве центров роста

Использование наночастиц кобальта привело опровергает предположение, выдвинутое в п. 4.4.4, касаемо кристаллографии частиц-зародышей. Кобальт - металл, обладающий при температуре ниже 430°C, гексагональной кристаллической решеткой. В ходе синтеза были получены множественные нанобъекты, в основном обладающие сферической морфологией, равномерно распределенные в растворе, а также встречаются стержни, длина которых составляет около 5 мкм, диаметр – около 80 (Рисунок 26).

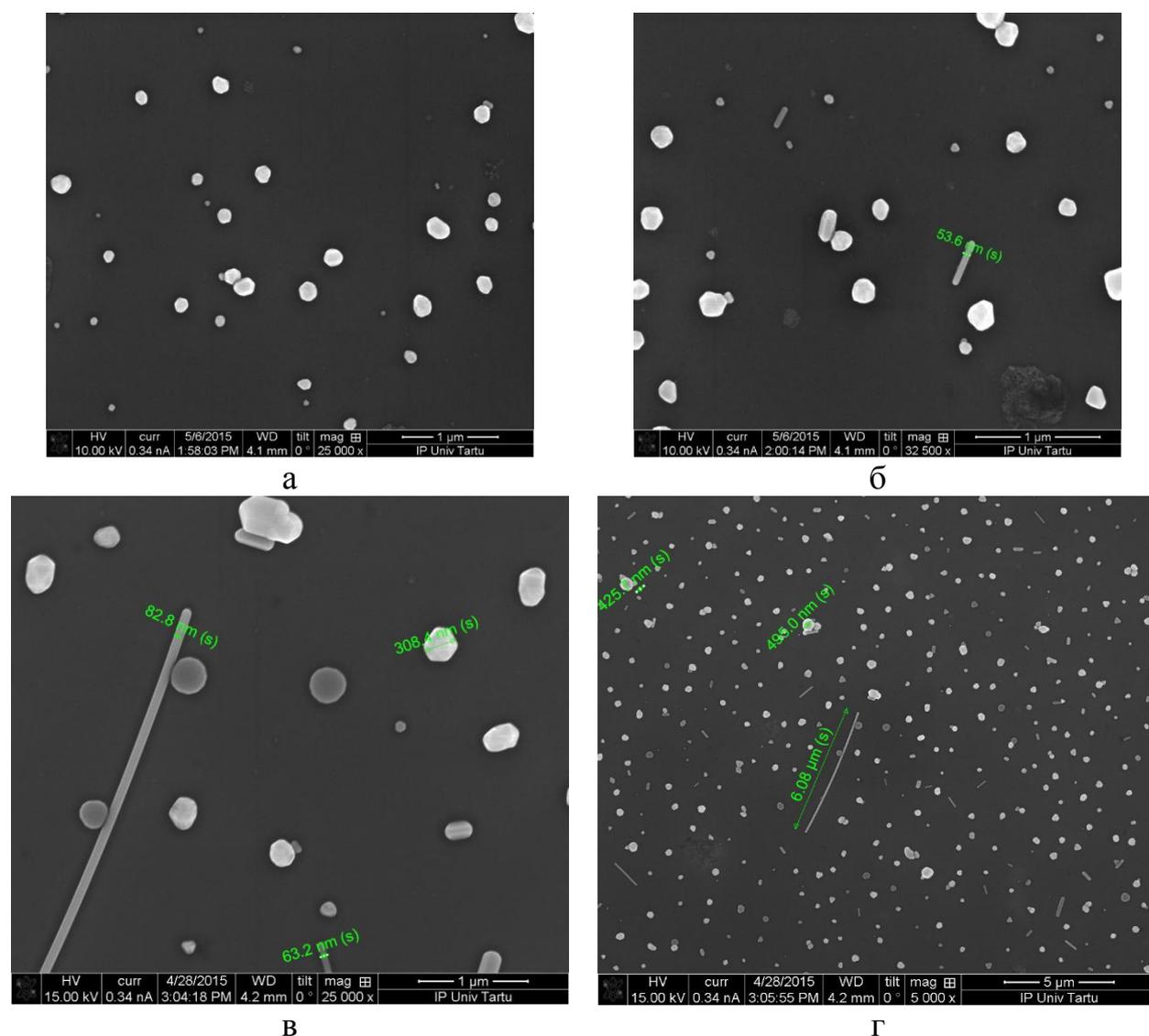


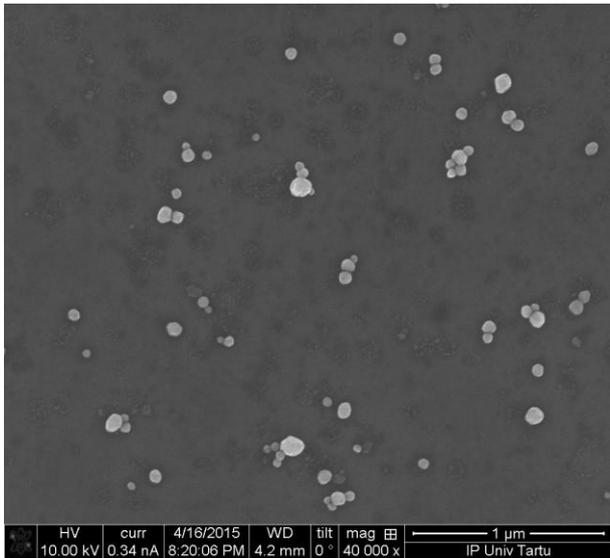
Рисунок 26 – Микрофотографии серебряных нанобъектов, полученных в присутствии наночастиц кобальта при 160°

#### 4.4.6. Синтез серебряных нанобъектов в присутствии наночастиц никеля в качестве центров роста

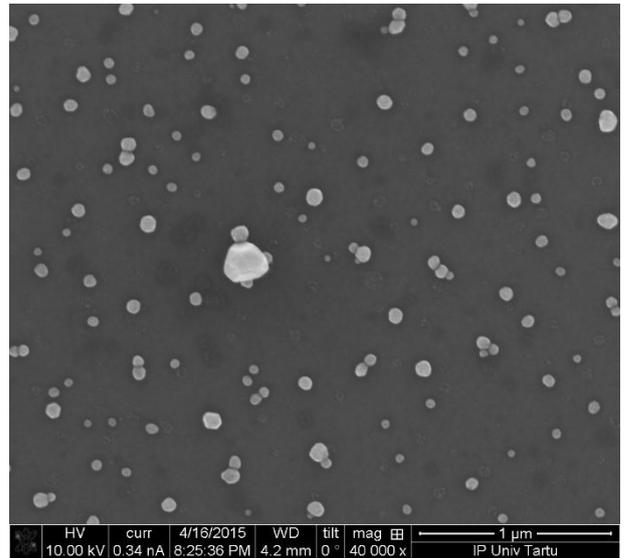
Серебряные нанобъекты были получены с использованием наночастиц никеля. Было произведено два синтеза при разных температурах при до 130°C и 160°C. Синтез проводился в 5 мл этиленгликоля. В этиленгликоле было растворено случае 0,1 мл раствора наночастиц никеля. Было приготовлено два дополнительных раствора: 0,42 гр нитрата серебра в 25 мл этиленгликоля и 0,9 гр ПВП 360 000 в 25 мл этиленгликоля. Оба раствора добавлялись по каплям: раствор нитрата серебра в этиленгликоле в количестве 1 мл, раствор ПВП в этиленгликоле в количестве 1,6 мл. Длительность синтеза составила 20 мин.

В первом случае в ходе синтеза сформировались сферические нанобъекты (Рисунок 27а и б), напоминающие частицы, сформированные в присутствии наночастиц кобальта (п. 4.4.5). Размер частиц от 50 до 300 нм. Встречаются частицы с огранкой.

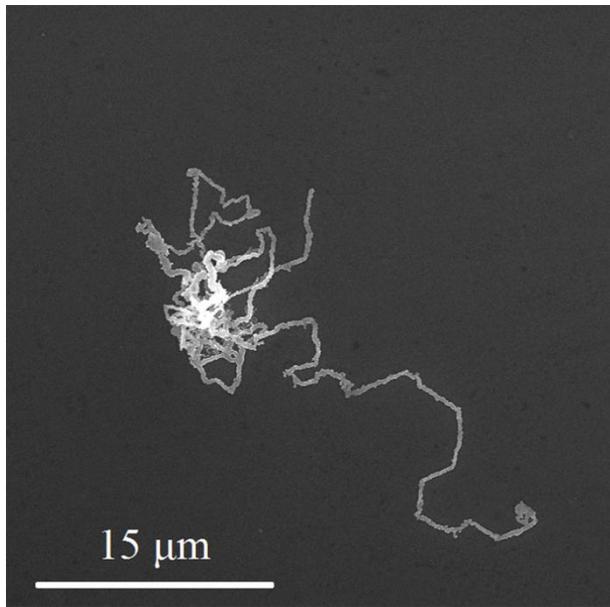
Во втором случае в ходе синтеза сформировались серебряные наночепочки, диаметр которых составил около 80 нм, длина - более 100 мкм (Рисунок 27в и г). Фазовый анализ полученных объектов показал, что они состоят из кристаллического серебра с кубического гранецентрированной решеткой. Цепочки состоят из сегментов, соединенных друг с другом концами, при этом длина прямых участков очень мала. Примерно каждый микрон наночепочки содержит несколько изгибов.



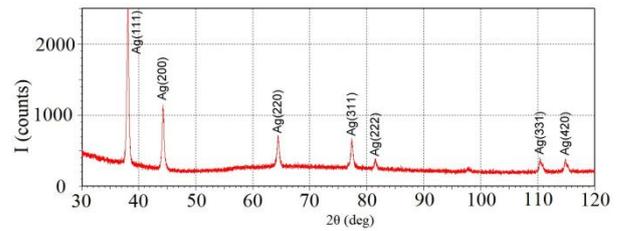
а



б



в



г

Рисунок 27 - Характеристики серебряных наночастиц, полученных в ходе химического восстановления в присутствии наночастиц никеля. (а), (б) изображения нанобъектов, синтезированных при 130°C, полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа, (в) изображения нанобъектов, синтезированных при 160°C, полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа (г) рентгенограмма полученных при 160°C нанобъектов.

#### 4.5. Процесс образования наночастиц

Формирование серебряных наночастиц наблюдалось исключительно в присутствии наночастиц никеля при температуре 160°C, частицы других металлов и не давали подобного результата. Вероятно, никелевые наночастицы проявляют каталитические свойства в процессе роста наночастиц в реакции сополимеризации полимерных молекул ПВП и этиленгликоля. В результате такого взаимодействия образуются сополимеры, состоящие из полимерных цепочек ПВП, соединенных молекулами этиленгликоля, как это показано на рисунке 28. В дальнейшем серебряные стержни, растущие вдоль молекул ПВП встречаются друг с другом в месте соприкосновения полимерных участков ПВП. Встречаясь, стержни образуют непрерывную серебряную цепочку, состоящую из линейных сегментов, как это показано на рисунке 25 и 26. В результате множественной сополимеризации и роста стержней возникает цепочка, состоящая из большого количества линейных сегментов.

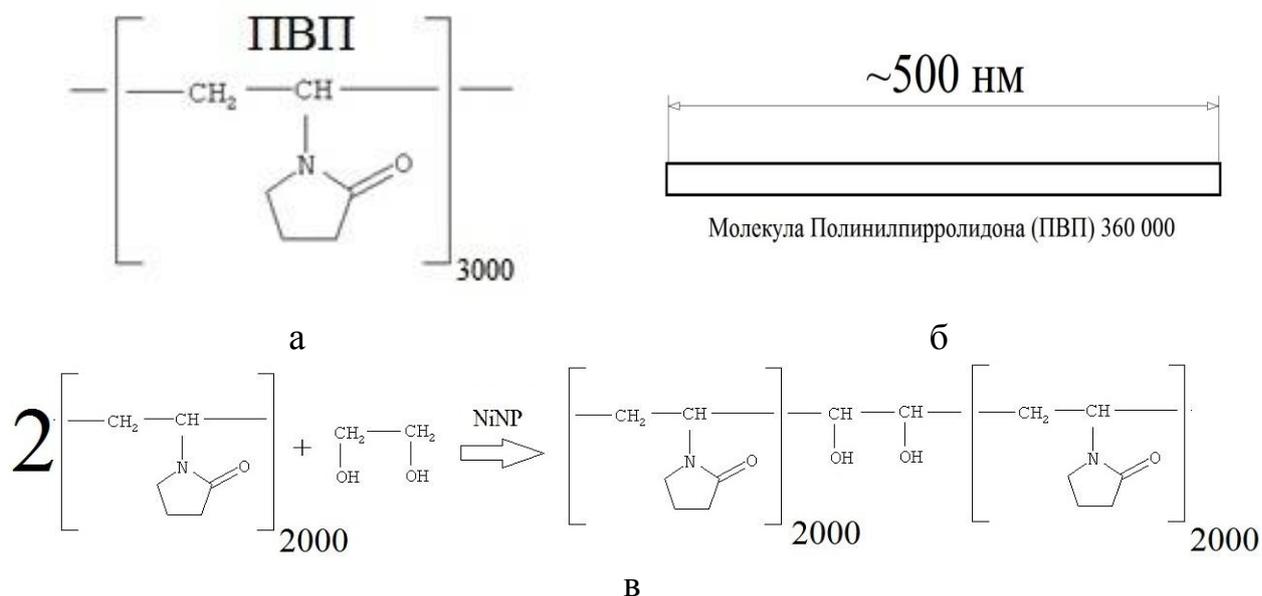


Рисунок 28 – Схема предположительной сополимеризации поливинилпирролидона с этиленгликолем

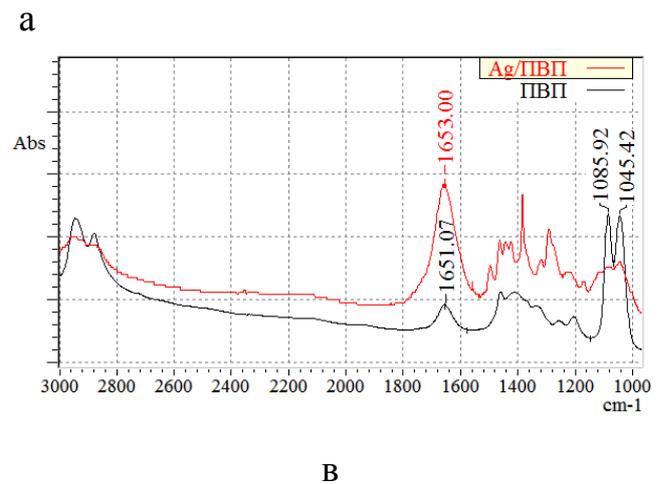
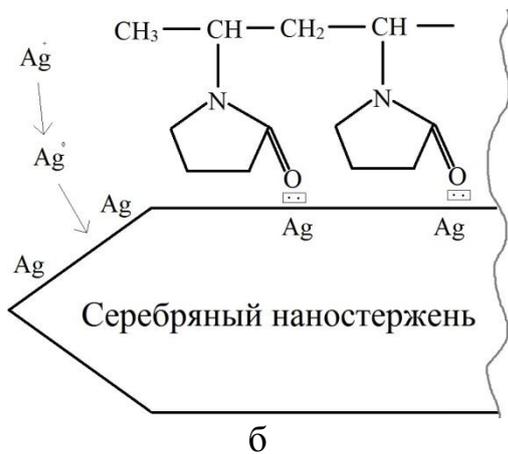
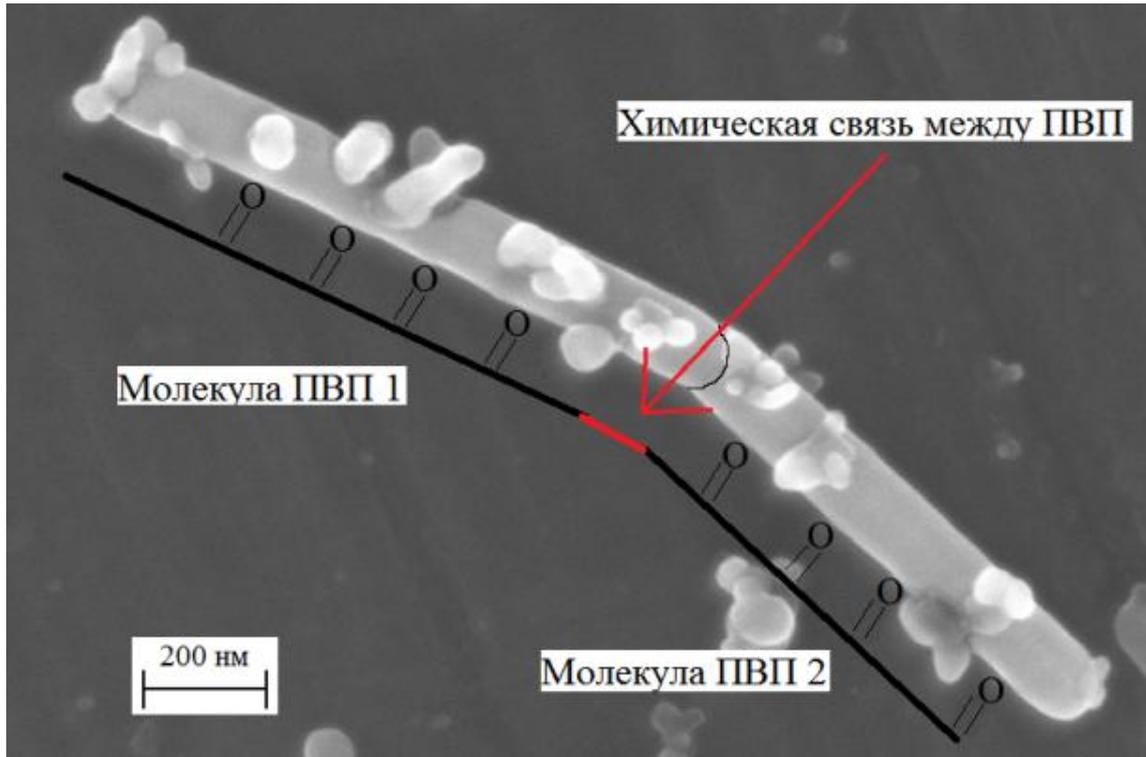


Рисунок 25 – Предположительная схема процесса формирования серебряной нанопочки

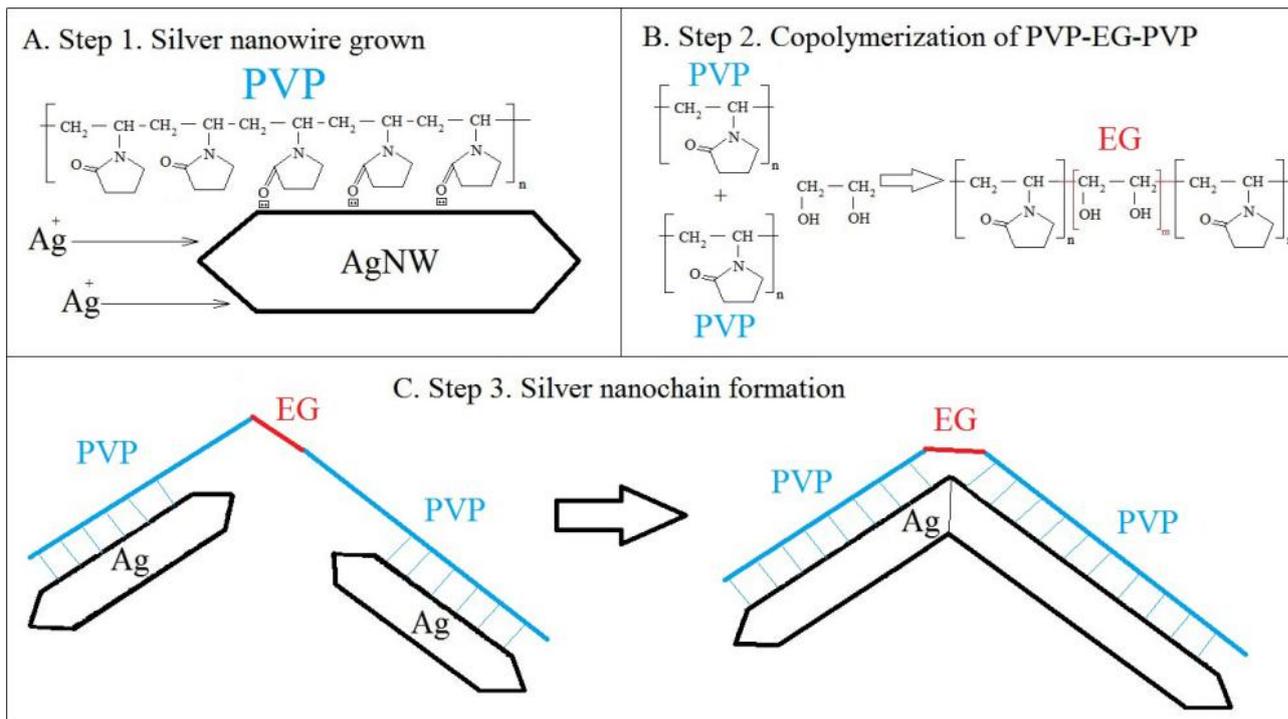


Рисунок 26 – Схематическое представление процесса роста серебряных наноцепочек

## Глава 5. Свойства полученных нанобъектов

### 5.1. Оптические свойства

Для полученных нанобъектов были исследованы оптические свойства, результаты исследований представлены на рисунке 27. Показано, что наноразмерный стержень имеет плазмонные пики не характерные для сферических наночастиц. Сферические наночастицы серебра имеют плазмонный пик в области 400-440 нм, в нашем случае 414 нм. В то время как у стержней появляются два плазмонных пика в областях 458 и 647 нм.

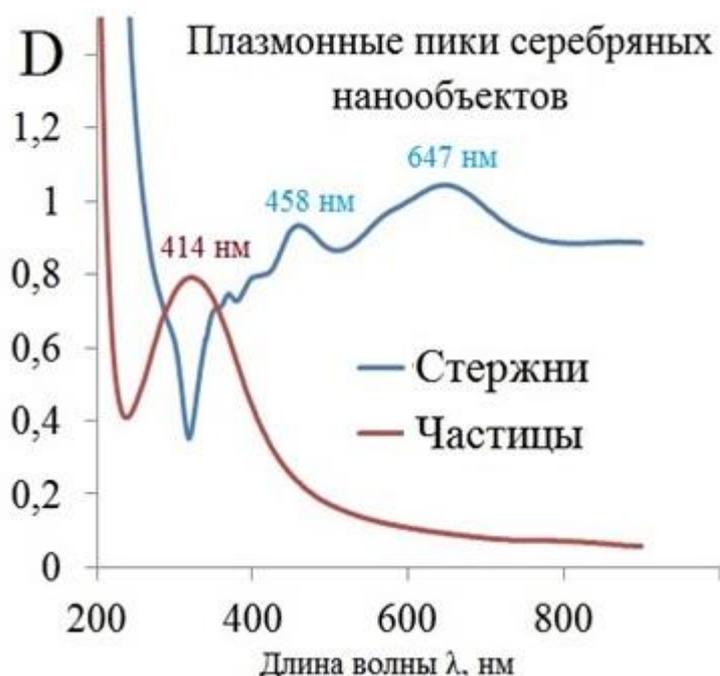


Рисунок 27 – Оптические свойства полученных нанобъектов

### 5.2. Биологическая активность

Биологическая активность сферических наночастиц серебра тестировалась в прокариотических и эукариотических одноклеточных организмах, вирулентном бактериофаге  $\phi 80$  и культивируемых клетках человека. Результаты показывают, что частицы подавляют рост и жизнеспособность во всех используемых биологических моделях, как зависящих от концентрации, так и зависящих от времени способов. Однако

чувствительность значительно различалась между клетками разных филогенетических групп. Клетки *E. coli* практически утратили способность к воспроизведению после обработки 100 мкМ раствором частиц в течение 2 часов. После обработки 10 мкМ раствором частиц в течение 24 ч способность формировать колонии клеток *E. coli* уменьшалась на 6 порядков. В тех же условиях способность к образованию колоний дрожжевых клеток снижалась на 1,5 порядка после 2 часов лечения 100 мкМ и через 24 часа обработки 10 мкМ.

Более высокая стойкость эукариотических клеток к высоким концентрациям наносеребра может быть объяснена более совершенной системой переноса меди и серебра и экскреции у эукариот. Это предположение косвенно подтверждается наблюдением более высокой устойчивости *E. coli* / NdCTR1, экспрессирующей клонированный фрагмент человеческого белка, который может хелатировать медь и серебро (*E. coli* / NdCTR1 в 1000 раз более устойчивы к SNP, чем *E. coli* / K-802). Обработка вирусов с 100 мкМ раствором наночастиц в течение 24 ч уменьшало вирулентность примерно на 2 порядка. Для культивируемых человеческих клеток наблюдаемая средняя половина летальной дозы частиц составляла 200 мкМ, общая гибель клеток наблюдалась только при концентрации частиц до 500 мкМ. Серебро было обнаружено в ядрах и митохондриях, клеточных органеллах, которые, как известно, накапливают серебро при обработке солями серебра [50]. Клетки HepG2 были значительно более чувствительны к обработке SNP2, чем клетки HEK293. Одним из возможных факторов является печеночное происхождение клеток HepG2, поскольку печеночные клетки транспортируют и накапливают серебро более эффективно.

Исследования биологической активности наночастиц серебра показали, что они являются перспективными антибактериальными агентами, поскольку они проявляют высокую токсичность для бактерий и низкую токсичность для свободноживущих одноклеточных эукариот, культивируемых человеческих клетках и млекопитающих.

## Заключение

В ходе работы были получены одномерные нанообъекты, представляющие собой наноцепочки, состоящие из линейных сегментов, соединенных друг с другом конец к концу. В ходе работы были подобраны оптимальные условия синтеза этих объектов. Наноцепочки были получены в горячем этиленгликоле ( $160^{\circ}\text{C}$ ) при постоянном перемешивании в присутствии наночастиц никеля и молекул полимерного поверхностно активного вещества, поливинилпирролидона 360 000

Описанные нанообъекты образовывались только в присутствии никелевых наночастиц, что позволяет делать выводы о решающей роли именно кристаллического никеля в ходе получения наноцепочек. На Рисунке 26 показана схема предположительного механизма образования наноцепочек. Мы предполагаем, что никелевые наночастицы могут выступать катализаторами взаимодействия полимерных молекул ПВП и этиленгликоля, в результате чего образуются [46] сополимеры ПВП-ЭГ-ПВП. Серебряные стержни, растущие вдоль полимерных молекул ПВП встречаются и образуют изгиб наноцепочки. Полученные нанообъекты могут найти широкой применение в создании устройств гибкой прозрачной электроники за счет увеличения длины серебряных стержней.

Цели и задачи, поставленные в работе, были достигнуты. В результате проделанной работы можно сделать ряд выводов:

1. Серебряные нанообъекты в ходе полиольного процессе начинают формироваться при температуре  $130^{\circ}\text{C}$  и выше.
2. Внесение металлических наночастиц в реакционную смесь в процессе синтеза серебряных нанообъектов оказывает влияние на их морфологию, скорость формирования и размеры.
3. Серебряные наночастицы внесенные в качестве центров роста в реакционную смесь приводят к формированию наностержней серебра.

4. Наночастицы никеля позволяют получать наноцепочки серебра за счет множественной каталитической сополимеризации молекул ПВП и этиленгликоля и объединения стержней концами.
5. Наносеребро в виде частиц с разной морфологией имеет разные плазмонные свойства.
6. Наночастицы серебра обладают ярко выраженным антибактериальным эффектом.

## Список используемой литературы

1. Kuchibhatla S. V. N. T., Karakoti A. S., Bera D., S. Seal. One dimensional nanostructured materials // Prog. Mater. Sci. - 2007.C. 699–913
2. Vlassov S., Polyakov B., Dorogin L.M., Vahtrus M., Mets M., Antsov M., Saar R., Romanov A.E., Löhmus A, Löhmus R. Shape Restoration Effect in Ag–SiO<sub>2</sub> Core–Shell Nanowires // Nano Lett. - 2014.C. 5201–5205
3. Lee E.-J., Kim Y.-H., Hwang D. K., Choi W. K., Kim J.-Y. Synthesis and optoelectronic characteristics of 20 nm diameter silver nanowires for highly transparent electrode films // RSC Adv. - 2016.C. 11702–11710
4. Kiran V., Kumar A. B., Wan Bae C., Piao L., Kim S. H. Silver nanowire based flexible electrodes with improved properties: High conductivity, transparency, adhesion and low haze // Mater. Res. Bull. - 2013.C. 2944–2949
5. Liang H., Wei H., Pan D., Xu H. Chemically synthesized noble metal nanostructures for plasmonics // Nanotechnology Reviews. - 2015. том. 4. С. 289–302
6. Michael D., Ingrid G., Tsuyoshi S., Takao S., Martin K., Siegfried B. Flexible Electronics: An Imperceptible Plastic Electronic Wrap // Adv. Mater. - 2015.C. 1
7. Roco M.C., Williams, R.S., Alivisatos, Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report. Vision for Nanotechnology in the Next Decade. Dordrecht, London, Boston: Kluwer Academic Publisher. 2002. 292 с.
8. Stagon S. P., Huang H. Syntheses and applications of small metallic nanorods from solution and physical vapor deposition // Nanotechnol. Rev. - 2013.C. 259–267
9. Koehler J. M., Visaveliya N., Knauer A. Controlling formation and

assembling of nanoparticles by control of electrical charging, polarization, and electrochemical potential, *Nanotechnology Reviews*. - 2014. Том. 3.№. 6.С. 553–568

10. Zhang C. CVD synthesis of nitrogen-doped graphene using urea // *Sci. China Physics, Mech. Astron.* - 2015.С. 107801-107811

11. Selvakumar N., Barshilia H. C. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* - 2012.С. 1–23

12. Gayduchenko I. A., Fedorov G.E, Ibragimov R. A., Stepanova T. S., Gazaliev A. S., Vysochanskiy N. A., Bobrov Y. A., Malovichko A. M., Sosnin I. M., Bobrinetskiy I. I. Synthesis of single-walled carbon nanotube networks using monodisperse metallic nanocatalysts encapsulated in reverse micelles 2015.С. 1–8

13. Hamelmann F. U. Thin film zinc oxide deposited by CVD and PVD // *J. Phys. Conf. Ser.* - 2016.С. 12001-12012

14. Woods J. B., Beach D. B., Nygren C. L., Xue Z.L. CVD of Titanium Oxide Thin Films from the Reaction of Tetrakis(dimethylamido) titanium with Oxygen // *Chem. Vap. Depos.* - 2005.С. 289–291

15. Kouvetakis J., Beach D. B. Chemical vapor deposition of gallium nitride from diethylgallium azide // *Chem. Mater.* - 1989.С. 476–478

16. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С. и Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. Москва: Издательство Московского Университета, 1952. 320 с.

17. Quinn B. M., Dekker C., Lemay S. G. Electrodeposition of Noble Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005.С. 6146–6147

18. Bosch-Navarro C., Rourke J. P., Wilson N. R. Controlled electrochemical and electroless deposition of noble metal nanoparticles on graphene // *RSC Adv.* -

2016.C. 73790–73796

19. Fenske D., Borchert H., Kehres J., Kröger R., Parisi J., Kolny-Olesiak J. Colloidal Synthesis of Pt Nanoparticles: On the Formation and Stability of Nanowires // *Langmuir* - 2008.C. 9011–9016

20. Hasnidawani J. N., Azlina H. N., Norita H., Bonnia N. N., Ratim S., E. S. Ali. Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method // *Procedia Chem.* - 2016.C. 211–216

21. Hayashi H., Hakuta Y. Hydrothermal Synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water // *Materials (Basel)*. - 2010.C. 3794–3817

22. Bae K.-L., Kim J., Lim C. K., Nam K. M., Song H. Colloidal zinc oxide-copper(I) oxide nanocatalysts for selective aqueous photocatalytic carbon dioxide conversion into methane // *Nat. Commun.* - 2017.C. 1156-1164

23. Корольков Д. В. Основы неорганической химии. Москва: Просвещение, 1982. 271с.

24. В. Ф. Травень, Органическая химия. Том 2. Москва: Академкнига, 2004. 580с.

25. Petit C., Lixon P., Pileni M. P. In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles // *J. Phys. Chem.* - 1993.C. 12974–12983

26. Zhang W., Qiao X., Chen J., Wang H. Preparation of silver nanoparticles in water-in-oil AOT reverse micelles // *J. Colloid Interface Sci.* - 2006.C. 370–373.

27. Zhao T. Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* - 2010.C. 197–202.

28. Gao Y. Studies on silver nanodecahedrons synthesized by PVP-assisted N,N-dimethylformamide (DMF) reduction // *J. Cryst. Growth* - 2006.C. 376–380

29. He X., Zhao X., Chen Y., Feng J., Sun Z. Synthesis and characterization

of silver nanowires with zigzag morphology in N, N-dimethylformamide // *J. Solid State Chem.* - 2007.C. 2262–2267

30. Pietrobon B., Kitaev V. Photochemical synthesis of monodisperse size-controlled silver decahedral nanoparticles and their remarkable optical properties // *Chem. Mater.* - 2008.C. 5186–5190

31. Becker R., Söderlind F., Liedberg B., Käll P.-O. Synthesis of silver nanowires in aqueous solutions // *Mater. Lett.* - 2010.C. 956–958

32. Németh J., Rodríguez-Gattorno G., Díaz D., Vázquez-Olmos A. R., Dékány I. Synthesis of ZnO nanoparticles on a clay mineral surface in dimethyl sulfoxide medium // *Langmuir* - 2004.C. 2855–2860

33. Jeevika A., Ravi S. D. Seed-free synthesis of 1D silver nanowires ink using clove oil (*Syzygium Aromaticum*) at room temperature // *J. Colloid Interface Sci.* - 2015.C. 155–159

34. Valverde-Alva M. A. I. Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in ethanol: A pulsed photoacoustic study // *Appl. Surf. Sci.* - 2015.C. 341–349

35. Zhao T. Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* - 2010.C. 197–202

36. Tsuji M., Matsumoto K., Miyamae N., Tsuji T., Zhang X. Rapid Preparation of Silver Nanorods and Nanowires by a Microwave-Polyol Method in the Presence of Pt Catalyst and Polyvinylpyrrolidone // *Cryst. Growth Des.* - 2007.C. 311–320

37. Liu Y., Chu Y., Yang L., Han D., Lü Z. A novel solution-phase route for the synthesis of crystalline silver nanowires // *Mater. Res. Bull.* - 2005.C. 1796–1801

38. Thunugunta T., Reddy A. C., Lakshmana Reddy D. C. Green synthesis of

nanoparticles: Current prospectus // Nanotechnology Reviews. - 2015 том. 4.№. 4.  
.C. 303–323

39. Li et X. Facile synthesis of silver nanoparticles with high concentration via a CTAB-induced silver mirror reaction // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. - 2012.C. 73–79

40. Chen M., Ding W., Kong Y., Diao G. W. Conversion of the surface property of oleic acid stabilized silver nanoparticles from hydrophobic to hydrophilic based on host-guest binding interaction // Langmuir - 2008.C. 3471–3478

41. Lee M. H., Oh S. G., Do K. Suh, Kim D. G., Sohn D. Preparation of silver nanoparticles in hexagonal phase formed by nonionic Triton X-100 surfactant // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. - 2002.C. 49–60

42. Luo M. Facile Synthesis of Ag Nanorods with No Plasmon Resonance Peak in the Visible Region by Using Pd Decahedra of 16 nm in Size as Seeds // ACS Nano - 2015.C. 10523–10532

43. Liu B., Luo W., Zhao X. A facile synthesis of ordered ultralong silver nanobelts // Mater. Res. Bull. - 2009.C. 682–687

44. Tsuji M., Nishizawa Y., Matsumoto K., Miyamae N., Tsuji T., Zhang X. Rapid synthesis of silver nanostructures by using microwave-polyol method with the assistance of Pt seeds and polyvinylpyrrolidone // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. - 2007C. 185–194

45. Chen C. Study on the growth mechanism of silver nanorods in the nanowire-seeding polyol process // Mater. Chem. Phys. - 2008.C. 13–17

46. Chang C., Li W., Haojie Y., Jianjun W., Junfeng Z., Qiaohua T., Libo D. Morphology-controlled synthesis of silver nanostructures via a seed catalysis process // Nanotechnology - 2007.C. 115612-115621

47. Chen D., Gao L. Large-scale growth and end-to-end assembly of silver nanorods by PVP-directed polyol process // *J. Cryst. Growth* - 2004.C. 216–222
48. Chen H. Structural properties of silver nanorods with fivefold symmetry // *Micron* - 2004.C. 469–474
49. Jin R., Cao Y. C., Hao E., Metraux G. S., Schatz G. C., Mirkin C. A. Controlling Anisotropic Nanoparticle Growth Through Plasmon Excitation // *Nature* - 2003.C. 487–490
50. Zatulovskiy E. A. Serum depletion of holo-ceruloplasmin induced by silver ions in vivo reduces uptake of cisplatin // *J. Inorg. Biochem.* - 2012.C. 88–96