INFRASTRUKTURA I EKOLOGIA TERENÓW WIEJSKICH
INFRASTRUCTURE AND ECOLOGY OF RURAL AREAS

Nr I/2/2017, POLSKA AKADEMIA NAUK, Oddział w Krakowie, s. 289–301
Komisja Technicznej Infrastruktury Wsi

DOI: http://dx.medra.org/10.14597/infraeco.2017.1.2.021

OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK METALI W POLU PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO Z ZASTOSOWANIEM WYBRANYCH SUBSTANCJI REDUKUJĄCO-STABILIZUJĄCYCH

Dagmara Malina, Klaudia Pluta, Agnieszka Sobczak-Kupiec, Anna Gąsior
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

METAL NANOPARTICLES PREPARATION UNDER MICROWAVE IRRADIATION USING SELECTED REDUCTIVE-STABILIZING SUBSTANCES

Streszczenie

W poszukiwaniu bardziej wydajnych i ekologicznych metod otrzymywania nanocząstek metali, coraz częściej zwraca się uwagę na możliwość zastosowania różnych czynników fizycznych, wspomagających procesy syntezy. Celem niniejszej pracy badawczej była próba otrzymania monodyspersyjnych i stabilnych w czasie nanocząstek metalicznych na przykładzie nanosrebra i nanozłota. Zastosowano metodę redukcji chemicznej wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym. Czynnikami różnicującymi były warunki prowadzenia reakcji oraz wpływ wybranych parametrów na uzyskane nanomateriały. Kluczowym punktem badań była analiza spektrofotometryczna i analiza rozkładu wielkości nanocząstek oraz określenie ich stabilności w czasie. W większości przypadków otrzymano pożądany produkt, który jednak w zależności od warunków prowadzenia procesu, charakteryzował się różną wielkością i stabilnością nanocząstek.

Słowa kluczowe: nanotechnologia, nanocząstki metali, promieniowanie mikrofalowe, redukcja chemiczna

Artykuł został opublikowany na licencji Creative Commons BY-NC-ND licence
(http://creativecommons.org/licences/by-nc-nd/4.0/)

Abstract

Searching more efficient and eco-friendly methods of metal nanoparticles synthesis, great attention is increasingly drawn by a possibility of usage some physical factors, which would be able to support the nanometals synthesis processes. The aim of the paper was to try to obtain monodisperse and stable during storage metallic nanoparticles (gold and silver). The method of chemical reduction with the use microwave radiation was conducted. Differentiating factors including the reaction conditions and the impact of selected parameters on the obtained nanomaterials were tested. The key point of the research were the spectrophotometric analysis and determination of size distribution of nanoparticles and their stability over time. In most cases, the desired product was obtained, but depending on the process conditions the nanoproducts were varied in size and stability.

Keywords: *nanotechnology, metal nanoparticles microwave irradiation, chemical reduction*

WPROWADZENIE

W ciągu ostatnich lat obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania stosunkowo nową i wielowymiarową dziedziną nauki jaką jest nanotechnologia. Stanowi ona potężne narzędzie w rękach nauki, techniki i przemysłu. Ponadto może wnosić znaczący wpływ w poprawę jakości środowiska poprzez udoskonalanie technik detekcji, monitorowania i usuwania zanieczyszczeń oraz redukować zużycie energii. Szereg unikatowych właściwości nanocząstek metalih daje im szeroki wachlarz zastosowań w wielu dziedzinach życia człowieka. Produkty bazujące na nanosrebrze są wykorzystywane m.in.: w przemyśle elektronicznym i mikroelektronicznym (sensory i przewodniki) oraz chemicznym (substraty do syntez, katalizatory) (Dong i in. 2016, Wang i in. 2016). Istotną rolę odgrywają także w rolnictwie i przemyśle spożywczym, farmacji, kosmetologii i medycynie, ze względu na działanie fungistatyczne, bakteriostatyczne, dezodorujące i konserwujące (Castro-Aceituno i in. 2016, Mattea i in. 2017). Z kolei nanozłoto cieszy się szczególnie dużym zainteresowaniem ze strony nanobiotechnologii i biomedycyny, gdzie jest wykorzystywane m.in.: jako składnik biosensorów, w przeprowadzaniu testów immunologicznych czy w obrazowaniu komórek rakowych (Malina i in. 2010, Arshi i in. 2011, Sobczak-Kupiec i in. 2012, Milczarek i in. 2013, Ma i in. 2016). Biorąc pod uwagę ogromny potencjał tkwiący w nanocząstkach metali szlachetnych, szczególnie srebra i złota, niezwykle istotny staje się aspekt poznania i opracowania skutecznych, wydajnych i bezpiecznych metod ich syntezy. Wśród metod otrzymywania nanometali można

najogólniej wyróżnić metody chemiczne i fizykochemiczne, fizyczne i biologiczne. Za najpopularniejsze, choć nie zawsze bezpieczne i przyjazne środowisku, uznaje się obecnie metody chemiczne bazujące na redukcji chemicznej jonów metali w obecności odpowiednich reduktorów i stabilizatorów. Istotne problemy wynikają tu bowiem z zanieczyszczeń pochodzących od reszt chemicznych reagentów, negatywnie wpływające na różne ekosystemy (Malina i in. 2010, Sobczak-Kupiec i in. 2014). Skutkiem tego jest poszukiwanie coraz bardziej ekologicznych, ale i efektywnych sposobów otrzymywania nanocząstek metali (Milczarek i in. 2013). Dlatego też, sporo uwagi poświęca się w ostatnim czasie metodom biologicznym, wykorzystującym naturalnie występujące ekstrakty roślin, bakterii i grzybów, funkcjonujących zarówno jako reduktory jonów metali, jak i stabilizatory wytworzonych nanometali (Shankar i in. 2004, Thakkar i in. 2010, Daisy 2010). Z kolei fizyczne metody pozyskiwania nanocząstek metali bazują na m.in.: rozkładzie termicznym litych materiałów, wykorzystaniu promieni laserowych i mikrofalowych lub łuku elektrycznego. Istotną kwestią jest także połączenie metod chemicznych i fizycznych, gdzie synteza chemiczna może zostać znacznie przyspieszona za pomocą promieniowania mikrofalowego lub ultradźwiękowego. Zyskuje się wówczas nie tylko na czasie, lecz także na wydajności i efektywności przeprowadzonego procesu. Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego do syntezy nanocząstek srebra i złota jest szczególnie interesującym i obiecującym rozwiązaniem. Wynika to przede wszystkim z faktu stosowania niewielkich nakładów energetycznych oraz szybkiego sposobu generowania wielu miejsc nukleacji w mieszaninie reakcyjnej. Ponadto mikrofale gwarantują równomierne ogrzewanie roztworu, co wpływa na jednolity proces nukleacji i w konsekwencji na otrzymywanie monodyspersyjnych nanocząstek metali (Malina i in. 2010, Arshi i in. 2011, Augustine i in. 2014).

Celem pracy była próba otrzymania nanocząstek srebra i złota metodą klasycznej redukcji chemicznej wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym oraz analiza fizykochemiczna uzyskanych nanostruktur – przeprowadzono analizę spektrofotometryczną w zakresie UV-Vis koloidalnych roztworów nanocząstek w różnych momentach od dokonania syntezy oraz analizę rozkładu i średniej wielkości nanocząstek w zawiesinie.

MATERIAŁ I METODY

Przebieg procesu otrzymywania nanocząstek metalicznych – metoda klasyczna. Do otrzymania nanocząstek srebra i złota zastosowano metodę chemicznej redukcji, polegającej na redukcji soli będącej źródłem jonów metalu przez czynnik redukujący, w obecności odpowiedniego stabilizatora zapobiegającego łączeniu się cząstek w większe agregaty, przy czym w przypadku niektórych preparatyk czynnikiem redukującym i stabilizującym jest ta sama substan-

cja. Nanocząstki srebra otrzymano w dwóch różnych mieszaninach reakcyjnych (oznaczonych jako Ag_I oraz Ag_II), przy czym w obu przypadkach jako źródło jonów srebra zastosowano azotan(V) srebra (POCH S.A., czda).

Przebieg otrzymywania mieszaniny Ag_I: Do 3% wodnego roztworu PVP (Acros Organics), doprowadzonego do temperatury 90 °C±3 °C, w warunkach ciągłego mieszania przy prędkości 500 obr./min, wprowadzono naważkę soli azotanu(V) srebra w ilości odpowiadającej stężeniu roztworu 1000 ppm. Następnie do układu wprowadzono czynnik redukujący w postaci krystalicznego mocznika (POCH S.A., czda) w stosunku molowym jonów Ag^+ do reduktora 1:1. Po zainicjowaniu reakcji, obniżono temperaturę do 60 °C±3 °C i prowadzono syntezę przez 3 godziny. Zmiana bezbarwnej mieszaniny na herbacianą sygnalizowała obecność nanocząstek srebra.

Przebieg otrzymywania mieszaniny Ag_II: Do 3% roztworu gumy arabskiej (POCH S.A., cz), doprowadzonego do temperatury 90 °C±3 °C, w warunkach ciągłego mieszania przy prędkości 500 obr./min, wprowadzono naważkę soli azotanu(V) srebra w ilości odpowiadającej stężeniu roztworu 1000 ppm. Reakcję prowadzono przez 2 godziny. Zmiana bezbarwnej mieszaniny na herbacianą sygnalizowała obecność nanocząstek srebra.

Nanocząstki złota przeprowadzono w dwóch różnych mieszaninach reakcyjnych (oznaczonych jako Au_I oraz Au_II), gdzie źródłem jonów złota był wodny roztwór czterowodnego kwasu chlorozłotowego (POCH S.A., cz).

Przebieg otrzymywania mieszaniny Au_I: Do wodnego roztworu zawierającego $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ w ilości odpowiadającej stężeniu roztworu 200 ppm, doprowadzonego do temperatury 90 °C±3 °C, w warunkach ciągłego mieszania przy prędkości 500 obr./min, wprowadzono czynnik redukująco-stabilizujący w postaci 1 ml wodnego roztworu dwuwodnego cytrynianu trisodu (POCH S.A., czda) o stężeniu 0,3 mol/l. Reakcję prowadzono przez 3 godziny. Zmiana jasnożółtej mieszaniny na rubinowo-fioletową sygnalizowała obecność nanocząstek złota.

Przebieg otrzymywania mieszaniny Au_II: Do wodnego roztworu zawierającego $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ w ilości odpowiadającej stężeniu roztworu 200 ppm, doprowadzonego do temperatury 70 °C±3 °C, w warunkach ciągłego mieszania przy prędkości 500 obr./min, wprowadzono odpowiednią objętość 3% wodnego roztworu gumy arabskiej. Reakcję prowadzono przez 3 godziny. Zmiana jasnożółtej mieszaniny na rubinowo-fioletową sygnalizowała obecność nanocząstek złota.

Przebieg procesu otrzymywania nanocząstek metali – metoda klasyczna wspomagana mikrofalami. Nanosrebro i nanozłoto syntezowano z odpowiednich początkowych mieszanin w kuchence mikrofalowej Daewoo KOR-6Q37 (oznaczonych w tej serii jako Ag_I_M i Ag_II_M oraz Au_I_M i Au_II_M). Znamionowa moc stosowanego urządzenia (moc wyjściowa mikrofal) wynosiła 800 W (moc maksymalna), przy częstotliwości promieniowania

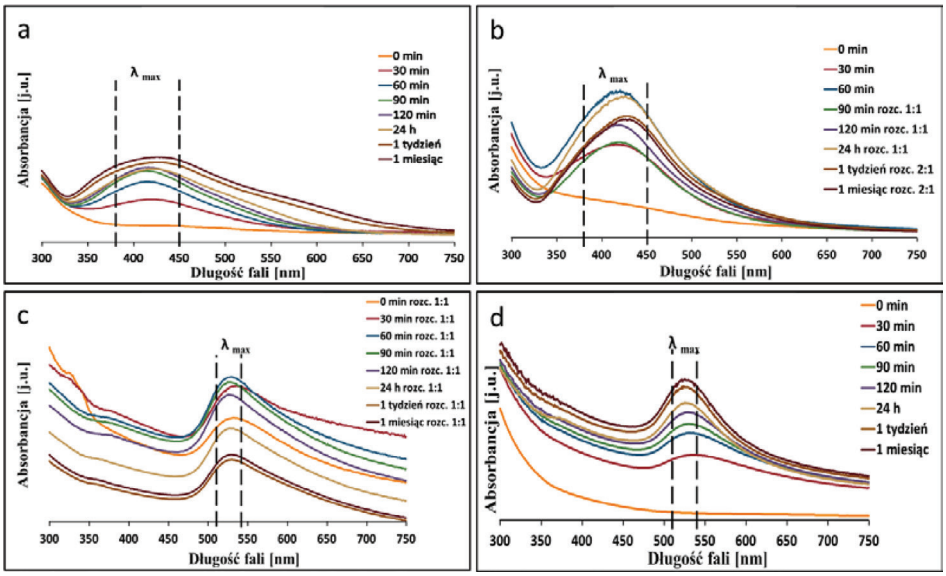
mikrofalowego 2450 Hz. Każdą mieszaninę reakcyjną poddawano syntezie przy maksymalnej i średniej mocy mikrofal. Moc średnia stanowiła według instrukcji obsługi 55% mocy maksymalnej (440 W). Mierzono czas syntezy aż do momentu zagotowania się mieszaniny.

Analiza fizykochemiczna nanocząstek. Koloidalne roztwory nanosrebra i nanozłota wykazują silne pasma absorpcyjne w zakresie promieniowania UV-Vis wywołane zjawiskiem rezonansu plazmonów powierzchniowych. Ta zbiorowa oscylacja i wzbudzanie najbardziej zewnętrznych elektronów nadaje jednocześnie roztworom tych nanometali charakterystyczne, intensywne zabarwienie (herbaciane dla nanosrebra i czerwonofioletowe w przypadku nanozłota). Potwierdzeniem obecności nanocząstek srebra jest wystąpienie maksimum absorpcji w zakresie 380-450 nm, natomiast nanocząstek złota w zakresie 510-540 nm (Ma i in. 2016, Sobczak-Kupiec i in. 2012). W badaniach wykorzystano spektrofotometr UV-Vis firmy Thermo Scientific, aby potwierdzić obecność nanocząstek srebra i złota w roztworach oraz sprawdzić ich stabilność czasową. Analizę spektrofotometryczną przeprowadzano w zakresie długości fal 300-750 nm. W przeprowadzonych eksperymentach wykorzystano także aparat Zetasizer Nano ZS firmy Malvern Instruments, z zastosowaniem techniki wstecznego rozpraszania światła (NIBS, ang. *Non-Invasive Back Scatter*). Jest to technika oparta na pomiarze ruchów Browna i powiązaniu ich z rozmiarami cząstek. Odbywa się to poprzez naświetlanie cząstek i analizę zmian (fluktuacji) intensywności światła przez nie rozproszonego. Zasada działania tego urządzenia polega na pomiarze stopnia podobieństwa pomiędzy dwoma sygnałami w określonym, bardzo małym odcinku czasu i sporządzeniu na podstawie funkcji korelacyjnych rozkładu wielkości cząstek. W tej technice mierzy się szybkość poruszania się cząstek, a następnie przelicza się ją na rozkład wielkości cząstek przy użyciu równania Stokesa-Einsteina (Instrukcja… 2004).

WYNIKI I DYSKUSJA

Otrzymywanie nanocząstek metali metodą klasyczną. Obecność nanocząstek srebra można stwierdzić na podstawie położenia maksymalnych zakresów absorpcyjnych, tj. pomiędzy 380 nm a 450 nm, co widoczne jest na rysunku 1. Ponadto obserwuje się wzrost wartości absorbancji, a zatem i stężenia nanocząstek w czasie, co świadczy o ich stabilności. Dodatkowo, w przypadku zastosowania gumy arabskiej jako stabilizatora i reduktora, stężenie roztworu nanosrebra wzrasta w czasie szybciej niż w przypadku zastosowania mocznika i PVP, co można potwierdzić koniecznością rozcieńczania większości próbek do analizy spektrofotometrycznej. Oprócz tego widoczne na rysunku 2 nieznaczne przesunięcie maksimum absorpcyjnego dla próbek tygodniowych i miesięcznych może świadczyć o tworzeniu się z czasem większych aglomeratów w obec-

ności gumy arabskiej. Zatem, obydwa z zastosowanych w metodzie klasycznej czynników stabilizująco-redukujących, pozwalają na uzyskanie nanocząstek srebra, jednakże guma arabska sprzyja tworzeniu się ich w większej ilości. Z kolei o otrzymaniu nanocząstek złota świadczą maksymalne wartości absorbancji leżące w charakterystycznym zakresie długości fali – pomiędzy 510 a 540 nm. Jednakże, co widać na rysunku 1c, w przypadku zastosowania cytrynianu trisodu otrzymuje się roztwory o wyższych stężeniach, ponieważ konieczne było ich rozcieńczanie przed analizą spektrofotometryczną.

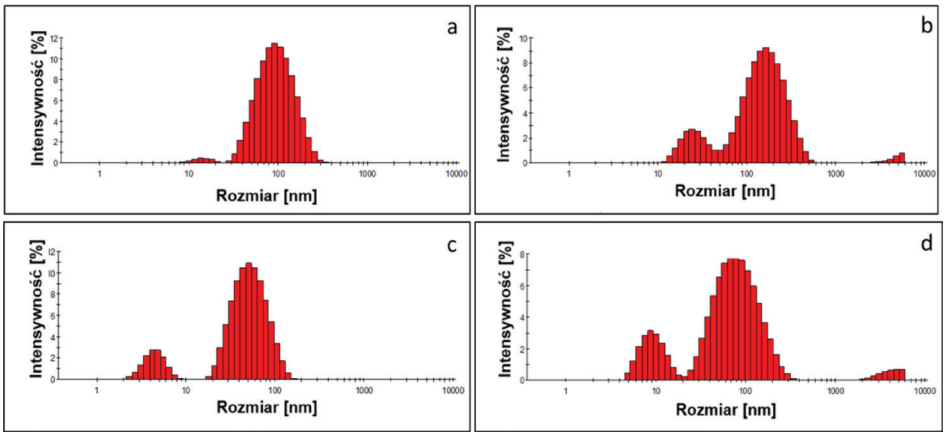


Rysunek 1. Absorpcja UV-Vis nanocząstek metali otrzymanych metodą klasyczną: srebra z mocznikiem i PVP (Ag_I) (a) oraz z gumą arabską (Ag_II) (b) a także złota z cytrynianem trisodu (Au_I) (c) oraz z gumą arabską (Au_II) (d)

Figure 1. UV-Vis absorption by metal nanoparticles prepared by the classical method: silver nanoparticles with urea and PVP (Ag_I) (a) and arabic gum (Ag_II) (b) as well as gold nanoparticles with trisodium citrate (Au_I) (c) and arabic gum (Au_II) (d)

Z kolei stabilność nanozłota w czasie obserwuje się tylko w obecności gumy arabskiej (rysunek 1d), gdyż przy cytrynianie trisodu stężenie (absorbancja) od pewnego momentu zaczyna maleć. Nanocząstki srebra uzyskane z mieszaniny Ag_I posiadają średni rozmiar 72,1 nm i charakteryzują się znaczną monodyspersyjnością, co oznacza, że większość cząstek posiada podobne rozmiary a rozkład wielkości w zawiesinie jest wąski. 97,8% nanocząstek posiada średni rozmiar 102,8 nm, pozostałe nanocząstki są dużo mniejsze (średni rozmiar 14,62 nm). Z kolei w przypadku zastosowania gumy arabskiej jako reagenta

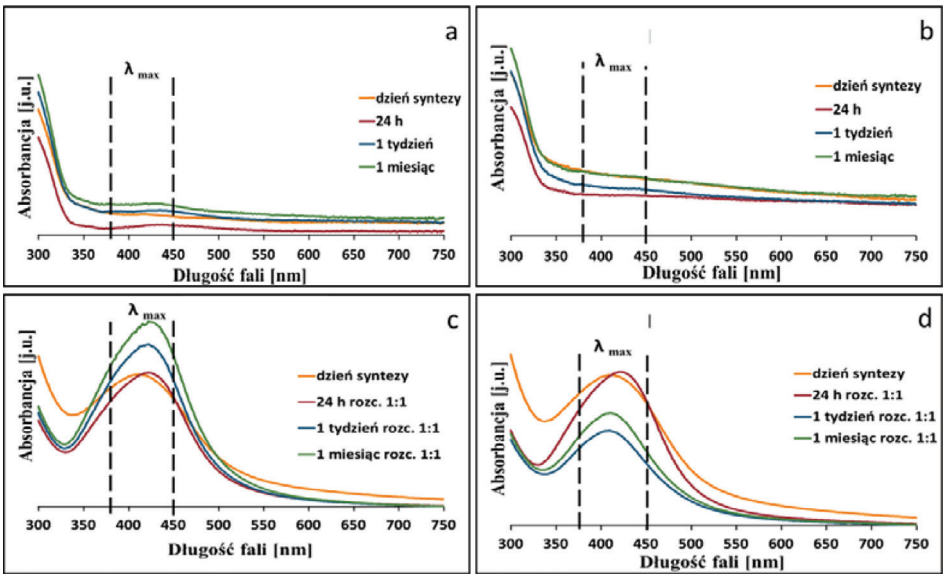
otrzymuje się nanocząstki srebra o większym średnim rozmiarze – 92,2 nm, jednak, co widać na rysunku 2, są one bardziej zróżnicowane pod względem wielkości (15,7% z nich skupia się wokół średniej średnicy 22,81 nm, 80,8% wokół 197,3 nm, a 3,5% ma rozmiary powyżej mikrometra. Pozwala to wnioskować, że zastosowanie PVP jako czynnika stabilizującego jest korzystniejsze niż użycie gumy arabskiej, ponieważ otrzymuje się mniejsze i mniej rozpięte wielkościowo nanocząstki srebra. Nanocząstki złota uzyskane w obecności cytrynianu trisodu charakteryzują się średnim rozmiarem 28,2 nm, przy czym większość (86,3% posiada średni rozmiar 56,33 nm, pozostałe 13,7% cechuje się ponad dziesięciokrotnie mniejszym średnim rozmiarem – 4,53 nm. W przypadku zastosowania gumy arabskiej otrzymuje się nanocząstki polidyspersyjne – 78,6% nanocząstek w zawiesinie posiada średni rozmiar 90,5 nm, 18,0% – 9,65 nm, natomiast 3,4% nanocząstek tworzy aglomeraty o średnim rozmiarze powyżej 4 miktometrów. Można zatem stwierdzić, że w obydwu przypadkach nie obserwuje się pełnej monodyspersyjności, jednak zastosowanie cytrynianu trisodu pozwala uzyskać mniejsze i bardziej jednolite wielkościowo nanocząstki złota.



Rysunek 2. Rozkład wielkości nanocząstek metali otrzymanych metodą klasyczną: srebra z mocznikiem i PVP (Ag_I) (a) oraz z gumą arabską (Ag_II) (b) a także złota z cytrynianem trisodu (Au_I) (c) oraz z gumą arabską (Au_II) (d) po upływie miesiąca
Figure 2. Size distribution of metal nanoparticles prepared by the classical method: silver nanoparticles with urea and PVP (Ag_I) (a) and arabic gum (Ag_II) (b) as well as gold nanoparticles with trisodium citrate (Au_I) (c) and arabic gum (Au_II) (d) after a month

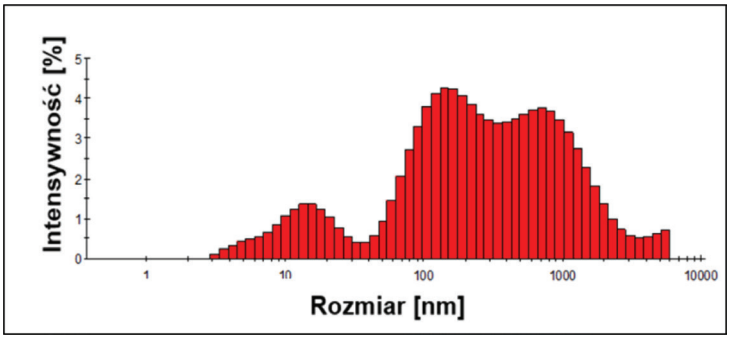
Otrzymywanie nanocząstek metodą klasyczną wspomagane mikrofalami z zastosowaniem reaktora mikrofalowego. Zaobserwowano, iż niezależnie od mocy promieniowania mikrofalowego wytworzonego przez reaktor

mikrofalowy, nie stwierdza się obecności nanocząstek srebra w mieszaninie Ag_I_M z zastosowaniem mocznika i PVP jako czynników stabilizująco-redukujących. Inaczej jest podczas syntezy nanosrebra z gumą arabską, ponieważ tutaj przy obydwu mocach obserwuje się charakterystyczne dla tych nanocząstek pasma absorpcyjne (rysunek 3). Ponadto dla zastosowanych mocy promieniowania mikrofalowego (800 W i 440 W) otrzymane nanocząstki są stabilne w czasie – pomiarów dokonywano bezpośrednio po syntezie („dzień syntezy"), a następnie po 24 h od syntezy, po tygodniu i po miesiącu od dnia syntezy. Nanocząstki srebra uzyskane w polu mikrofalowym wytworzonym przez kuchenkę mikrofalową i w obecności gumy arabskiej charakteryzują się bardzo szerokim rozkładem wielkości – są polidyspersyjne, jak pokazuje rysunek 4. Największa ich część posiada średnice w przedziale od 100 do 1000 nm, ok. 15% skupia się wokół 10 nm, a reszta ma rozmiary przekraczające 1000 nm. Na podstawie powyższego rozkładu, obliczony średni rozmiar wszystkich nanocząstek to 107,4 nm. Świadczy to o tworzeniu się z czasem większych aglomeratów z pewnej części nanocząstek i o tym, że guma arabska nie jest w tych warunkach pożądanym czynnikiem stabilizująco-redukującym, jednak lepszym niż cytrynian.

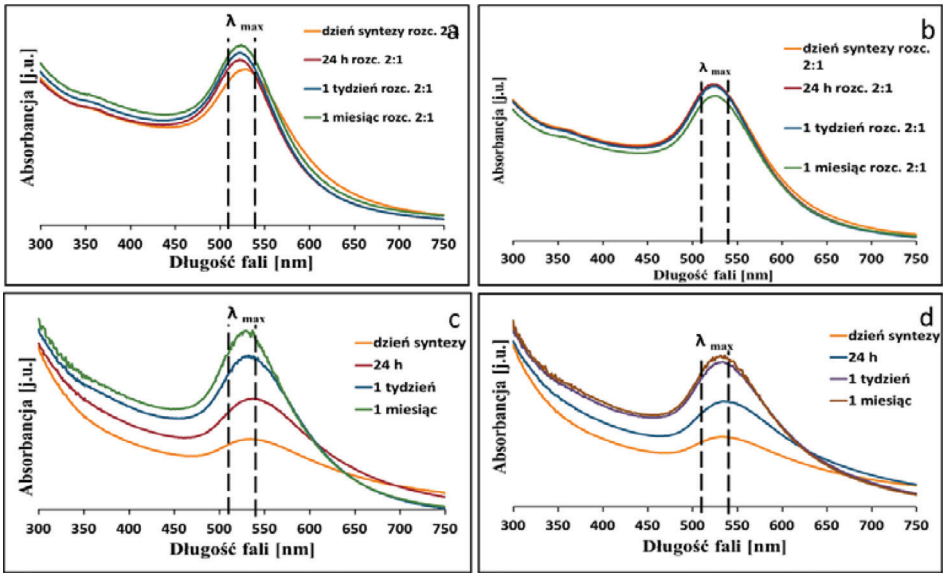


Rysunek 3. Absorpcja UV-Vis nanocząstek srebra otrzymanych metodą klasyczną wspomaganą mikrofalami o różnej mocy zależnie od czasu: z mocznikiem i PVP (Ag_I_M) przy 800 W(a) lub 440 W (b) oraz z gumą arabską (Ag_II_M) przy 800 W (c) lub 440 W

Figure 3. UV-Vis absorption by silver nanoparticles prepared by the classical method microwave assisted depending on time: with urea and PVP (Ag_I_M) under 800 W (a) or 440 W (b) and arabic gum (Ag_II_M) under 800 W (c) or 440 W



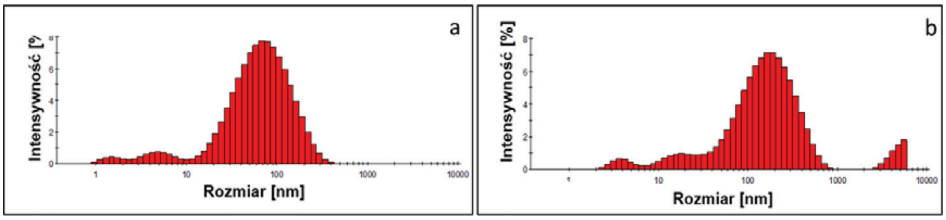
Rysunek 4. Rozkład wielkości nanocząstek srebra otrzymanych metodą klasyczną wspomaganą mikrofalami o mocy 800 W z zastosowaniem gumy arabskiej
Figure 4. Size distribution of silver nanoparticles prepared by the classical method microwave assisted under 800 W using arabic gum



Rysunek 5. Absorpcja UV-Vis nanocząstek złota otrzymanych metodą klasyczną wspomaganą mikrofalami o różnej mocy zależnie od czasu: z cytrynianem trisodu (Au_I_M) przy 800W(a) lub 440 W (b) oraz z gumą arabską (Au_II_M) przy 800 W (c) lub 440 W
Figure 5. UV-Vis absorption by gold nanoparticles prepared by the classical method microwave assisted depending on time: with trisodium citrate (Au_I_M) under 800 W (a) or 440 W (b) and arabic gum (Au_II_M) under 800 W (c) or 440 W

Na rysunku 4 przedstawiono rozkład wielkości nanocząstek srebra otrzymanych z zastosowaniem gumy arabskiej przy mocy mikrofal 800 W – pomiaru dokonano po upływie miesiąca od syntezy.

W przypadku syntezy nanocząstek złota w kuchence mikrofalowej, charakterystyczne zakresy absorpcyjne świadczące o ich obecności pojawiają się w każdej z przeprowadzonych prób (rysunek 5). Stężenia otrzymanych nanocząstek są jednak wyższe, gdy jako czynnika stabilizująco-redukującego użyto cytrynianu trisodu, o czym mówi konieczność rozcieńczania tych próbek przed analizą spektrofotometryczną. Także w tych przypadkach można zauważyć położenie maksimum absorpcji dokładnie pośrodku charakterystycznego zakresu 510-540 nm. Bowiem w przeciwieństwie do tego, w przypadkach, gdy do syntezy użyto gumy arabskiej i niezależnie od zadanej mocy, maksimum absorpcyjne jest przesunięte w stronę fal dłuższych, co może świadczyć o tworzeniu się dużych aglomeratów w dyspersjach. Ponadto, absorbancje z czasem wzrastają, co jest jednoznaczne ze wzrostem stężenia nanozłota i tylko w jednym przypadku (synteza z cytrynianem w 440 W) obserwuje się tendencję spadkową. Można zatem ogólnie stwierdzić, że zarówno cytrynian trisodu jak i guma arabska inicjują proces tworzenia się nanocząstek złota pod wpływem promieniowania mikrofalowego wygenerowanego przez kuchenkę mikrofalową, przy czym większy ich plon uzyskuje się stosując cytrynian trisodu.



Rysunek 6. Rozkład wielkości nanocząstek złota otrzymanych metodą klasyczną wspomaganą mikrofalami o mocy 800 W: z cytrynianem trisodu (a) oraz z gumą arabską (b)

Figure 6. Size distribution of gold nanoparticles prepared by the classical method microwave assisted under 800 W: with trisodium citrate (a) and arabic gum (b)

Na podstawie analizy dyspersji nanometali otrzymanych przy maksymalnej mocy promieniowania mikrofalowego wykazano, że bardziej polidyspersyjne pod względem wielkości są te nanocząstki, do syntezy których użyto gumy arabskiej (rysunek 6). Co więcej, znaczna ich większość cechuje się rozmiarami z zakresu 100-500 nm, a zaledwie po kilka procent jest skupionych wokół średnicy ok. 5 nm, 50 nm i 5000 nm, co daje średni wynik dla wszystkich nanocząstek 95,2 nm. Potwierdza to jednocześnie wniosek wysnuty na podstawie analizy

widma UV-Vis o tworzeniu się większych aglomeratów nanocząstek (przesunięcie maksimum absorpcyjnego w stronę dłuższych fal). Z kolei koloidalny roztwór nanozłota otrzymany w obecności cytrynianu trisodu odznacza się bardzo dużą liczbą cząstek, których średnica skupia się wokół przedziału 50-100 nm, a tylko po kilka procent wokół 5 i 10 nm. Daje to średni rozmiar dla nanocząstek złota prawie dwukrotnie mniejszy niż w przypadku zastosowania gumy arabskiej i wynoszący 46 nm. Można zatem stwierdzić, że cytrynian trisodu wpływa na uzyskanie nanocząstek złota o mniejszych średnicach, które są bardziej monodyspersyjne pod względem wielkości niż te otrzymane z gumą arabską.

WNIOSKI

1. Wspomagając klasyczny proces syntezy nanocząstek srebra i złota siłą pola promieniowania mikrofalowego, uzyskuje się pożądany produkt, który jednak w zależności od warunków prowadzenia procesu, charakteryzuje się różną wielkością oraz stabilnością nanocząstek w zawiesinie.
2. Na podstawie analizy NIBS można stwierdzić, że nanocząstki srebra otrzymane w kuchence mikrofalowej są polidyspersyjne, podczas gdy te wytworzone bez udziału promieni mikrofalowych i w obecności gumy arabskiej są mniejsze i mają wyraźnie węższy rozkład wielkości. Podobną tendencję zaobserwowano dla nanocząstek złota.
3. Zaobserwowano, że w wyniku większości syntez wspomaganych promieniowaniem mikrofalowym, stabilną w czasie ilość nanocząstek uzyskuje się niezależnie od użytego czynnika stabilizująco-redukującego.
4. Mając jednak na uwadze wiele korzyści z zastosowania mikrofal w trakcie otrzymywania nanocząstek metali (stosunkowo krótki czas reakcji, wysokie stężenia stabilnych czasowo produktów, prostota i łatwość metody), celowym wydaje się podejmowanie dalszych prób z wykorzystaniem innych reagentów, różnych parametrów prowadzenia reakcji oraz źródeł promieniowania mikrofalowego w celu otrzymania nanocząstek metali.

LITERATURA

Dong, C., Zhang, X., Cai, H., Chuanliang, C. (2016): *Green synthesis of biocompatible silver nanoparticles mediated by Osmanthus fragrans extract in aqueous solution.* Optik 127: 10378-10388.

Wang, Y., Fan, D., Wu, D., Zhang Y., Ma, H., Du, B., Wei, Q. (2016): *Simple synthesis of silver nanoparticles functionalized cuprous oxidenanowires nanocomposites and its application in electrochemical immunosensor*. Sensors and Actuators B 236: 241-248.

Castro-Aceitunoa, V., Ahn, S., Simu, S.Y., Singh, P., Mathiyalagan, R., Lee, H.A., YANG, D.C. (2016): *Anticancer activity of silver nanoparticles from Panax ginseng fresh leaves in human cancer cells*. Biomedicine & Pharmacotherapy 84: 158-165.

Mattea, F., Vedelago, J., Malano, F., Gomez, C., Strumia, M.C., Valente, M. (2017): *Silver nanoparticles in X-ray biomedical applications*. Radiation Physics and Chemistry 130: 442-450.

Malina, D., Sobczak-Kupiec, A., Kowalski, Z. (2010): *Nanocząstki srebra-przegląd chemicznych metod syntezy*. Czasopismo Techniczne 1-Ch/2010: 183-192.

Arshi, N., Ahmed, F., Kumar, S., Anwar, M.S., Lu, J., Koo, B. H., Lee, C. G. (2011): *Microwave assisted synthesis of gold nanoparticles and their antibacterial activity against Escherichia coli*. Current Applied Physics 11: 360-363.

Sobczak-Kupiec, A., Burgieł, Z. J., Wójcik, A., Malina, D., Wzorek Z. (2012): *Wpływ suspensji nanocząstek srebra i złota na wzrost wybranych fitopatogenicznych grzybów*. Przemysł Chemiczny 91(9): 1816-1819.

Milczarek, G., Rebis, T., Fabianska, J. (2013): *One-step synthesis of lignosulfonate-stabilized silver nanoparticles.* Colloids Surf B Biointerfaces 105: 335-41.

Ma, Y., Pang, Y., Liu, F., Xu, H., Shen, X. (2016): *Microwave-assisted ultrafast synthesis of silver nanoparticles for detection of* Hg^{2+}. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 153: 206 – 211.

Sobczak-Kupiec, A., Tyliszczak, B., Burgieł, Z. J., Malina, D., Bialik-Wąs, K., Wzorek, Z. (2014): *Nanocząstki srebra jako składniki preparatów agrochemicznych*. Przemysł Chemiczny 93(10): 1730-1733.

Thakkar, K.N., Mhatre, S.S., Parikh, R.Y. (2010): *Biological synthesis of metallic nanoparticle*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine 6: 257-262.

Shankar, S.S., Rai, A., Ahmad, A., Sastry, M. (2004): *Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (Azadirachta indica) leaf broth*. Journal of Colloid and Interface Science 275: 496-502.

Daizy P. (2010): *Green synthesis of gold and silver nanoparticles using Hibiscus rosasinensis*. Physica E 42: 1417-1424.

Augustine, A.K., Nampoori, V.P.N., Kailasnath, M. (2014), *Rapid synthesis of gold nanoparticles by microwave irradiation method and its application as an optical limiting material*. Optic 125: 6696 – 6699.

Instrukcja obsługi aparatu: *Zetasizer Nano Series User Manual*, Mano 317, Issue 1.1, Malvern Instruments Ltd. 2003, 2004.

Podziękowania

Badania realizowane w ramach projektu LIDER/037/481/L-5/13/NCBR/2014 finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR).

dr inż. Dagmara Malina, mgr inż. Klaudia Pluta,
dr hab. inż. Agnieszka Sobczak-Kupiec, inż. Anna Gąsior
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
dagmaramalina@chemia.pk.edu.pl

Wpłynęło: 06.09.2016
Akceptowano do druku: 20.10.2016