

УДК 544.7-022.532

СВОЙСТВА СЕРЕБРА В НАНО СТРУКТУРАХ

Чжоу Хао, Дин Цзыи, Инь Ифэй

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Научный руководитель: Ерофеева Галина Васильевна, профессор, д.п.н.,
член-корреспондент РАН

Нано серебро в настоящее время широко используется в различных отраслях промышленности, поэтому полезно изучить структуру и свойства нано-серебра. Нано серебро и микро серебро имеют разные свойства, которые можно объяснить в данном случае действием классических размерных эффектов. Сейчас одна из быстро развивающихся областей современной нано технологии - создание и использование нано размерных частиц различных материалов. Частицы серебра, размером 25 нм, имеют широкое применение в медицине, как каталитический материал и др. Нано технологии предоставляют возможность проектировать новые свойства материалов, контролируя их размер в нанометрах. Нано технология является перспективным направлением для создания новых приложений. В статье приведена таблица сравнительные свойства серебра в микро и нано-структурах.

Ключевые слова: нано-материалы, серебро, анализ свойств.

PROPERTIES OF SILVER IN NANO STRUCTURES

Zhou Hao, Ding Ziyi, Yin Yifei

National Research Tomsk Polytechnic University

Scientific adviser: Galina E. Erofeeva, Professor, Ph.D., Corresponding Member of
the RAE

Nano-silver is now widely used in various industries, so it is useful to study the structure and properties of nano-silver. Nano-silver and micro-silver have different properties, which can be explained in this case by the action of classical dimensional effects. Now one of the rapidly developing areas of modern nano-technology is the creation and use of nano-sized particles of various materials. Silver chumens, 25 nm in size, are widely used in medicine as a catalytic material, etc. Nanotechnology provides an opportunity to design new properties of materials by controlling their size in nanometers. Nanotechnology is a promising area for creating new applications. The article gives a table of comparative properties of silver in micro and nanostructures.

Key words: nano-materials, silver, properties analysis

1. Тип решетки и параметры

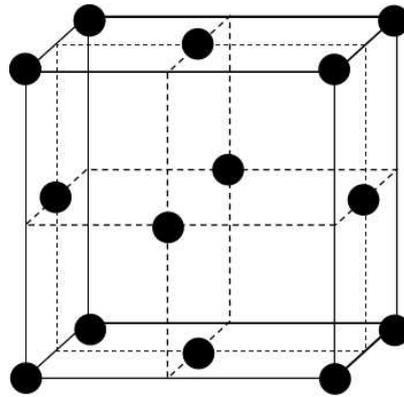


Рис1-Прямая решетка серебра :ГЦК.

Параметр решетки, $a=0,4$ нм

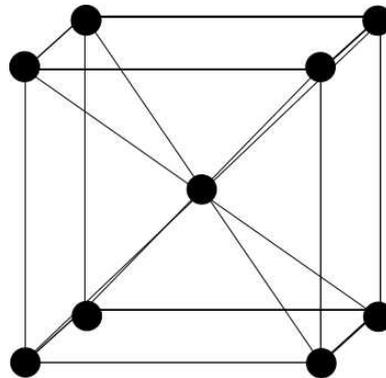


Рис2-Обратная решетка серебра :ОЦК.

Параметр решетки, $a=2\pi/a$ нм

2. Поверхность Ферми и зона Бриллюэна

Поверхность Ферми не является реальной поверхностью, а лишь наглядной иллюстрацией поведения электронов в металлах!

Физически поверхность Ферми определяется как поверхность постоянной энергии электронов ϵ_F в импульсном k -пространстве.

По топологии поверхности Ферми можно судить о свойствах элемента. Для металлов (серебра) поверхность Ферми имеет форму сферы с

небольшими открытыми полостями, находится внутри зоны Бриллюэна (рис 3, а, b)

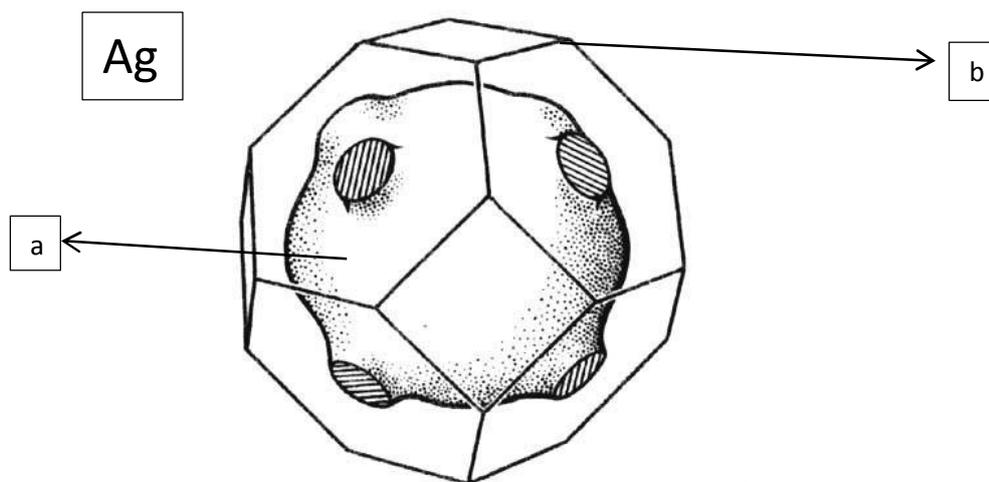


Рис3 а. Поверхность Ферми b. Зона Бриллюэна[1]

3. Сравнительные свойства серебра в микро и наноструктурах

Таблица 1. Сравнительные свойства серебра в микро и наноструктурах[2,3]

Параметры Ag	микроструктура	Наноструктура	Размер
Температура кипения, °С	2162	187,4	20нм
Температура плавления, °С	962	-60	20нм
Удельное электросопротивление, мкОм*см	1.58	1, 62	20нм
Плотность, г/см ³ .	10,5	1,05	20нм
Удельная теплоёмкость, кал/ (г .град	0.055	0.056	20нм

Из таблицы 1 следует, что температуры плавления и кипения серебра в наноструктурах существенно уменьшаются. Это изменение можно объяснить наличием поверхностного давления, действующего на вещество. Это дополнительное давление, которое обратно пропорционально размеру

частиц, приводит к увеличению энергии Гиббса и, как следствие, к уменьшению температуры плавления и температуры кипения.

Основную роль в изменении свойств нано серебра играют классические размерные эффекты. Это следует из сравнения размеров наноструктуры с длиной волны де-Бройля λ_B . Для металлов длина волны де Бройля $\lambda_B = 0.1 - 1$ нм. Из этого следует, что влияние квантовых размерных эффектов несущественно.

4. Применение

Сейчас одна из быстро развивающихся областей современной нанотехнологии - создание и использование наноразмерных частиц различных материалов.

Как известно, серебро - самый сильный естественный антибиотик из существующих на Земле. Доказано, что серебро способно уничтожить более чем 650 видов бактерий, поэтому оно используется человеком для уничтожения различных микроорганизмов на протяжении тысячелетий, что свидетельствует о его стабильном антибиотическом эффекте.

Коллоидное наносеребро - продукт, состоящий из микроскопических наночастиц серебра, взвешенных в деминерализованной и деионизированной воде. Этот продукт высоких научных технологий производится электролитическим методом.

Типичные наночастицы серебра имеют размеры 25 нм. Они имеют чрезвычайно большую удельную площадь поверхности, что увеличивает область контакта серебра с бактериями или вирусами, значительно улучшая его бактерицидные действия. Таким образом, применение серебра в виде наночастиц позволяет в сотни раз снизить концентрацию серебра с сохранением всех бактерицидных свойств. [4]

Действие серебра специфично не по инфекции (как у антибиотиков), а по клеточной структуре. Любая клетка без химически устойчивой стенки (такое клеточное строение имеют бактерии и другие организмы без клеточной стенки, например, внеклеточные вирусы) подвержена воздействию серебра. Поскольку клетки млекопитающих имеют мембрану совершенно другого типа (не содержащую пептидогликанов), серебро никаким образом не действует на них. [7]

5. Технологии получения

По принципу воздействия методы получения наночастиц можно разделить на две большие группы: диспергационные методы, или методы

получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца (конденсация при сверхнизких температурах, варианты химического, фотохимического и радиационного восстановления, лазерное испарение), и конденсационные методы, или методы получения наночастиц из отдельных атомов (варианты механохимического дробления, конденсация из газовой фазы, плазмохимические методы и др.) [3]

К первой группе методов относится получение наночастиц серебра методом химического восстановления в растворах, при котором наночастицы серебра в водных растворах получают путем восстановления ионов серебра с помощью глюкозы, аскорбиновой кислоты, гидразина, боргидрида натрия и других восстановителей. Реакцию восстановления проводят в различных условиях. Например, в восстановление глюкозой проводили при нагревании до 60 °С, а в качестве катализатора используют гидроксид натрия, в результате были получены частицы размером 10–20 нм, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. [5]

При радиационном облучении в растворе могут образовываться не только электроны, но и радикалы. С целью инактивации радикалов используют гасители радикалов, например спирты. В 2015 г. запатентован способ получения наночастиц серебра без применения реагента-восстановителя, а методом экспонирования сереброборатного стекла при естественном солнечном свете или при рентгеновском облучении с образованием поверхностной пленки из наночастиц серебра и обеспечением высокого выхода продукта. В работе [3] предложен способ получения наночастиц серебра в водной среде, включающий растворение стабилизаторов в дистиллированной воде, помещение в полученный раствор анода, выполненного в виде серебряной пластины, и катода – пластины из нержавеющей стали, электрохимическое растворение анода при пропускании через раствор стабилизированного постоянного тока. [4]

К конденсационным методам относится способ получения изолированных наночастиц и нанопорошков методом осаждения из коллоидных растворов, который заключается в прерывании химической реакции между компонентами раствора, например, скачкообразным увеличением рН раствора в определенный момент времени, после чего система переходит из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое состояние. При получении антимикробных полимерных водорастворимых пленочных покрытий с наноразмерными структурами из серебра наночастицы серебра требуемого размера получают смешиванием водных растворов нитрата серебра и L-цистеина в мольном соотношении 1,25–2,00. Совмещение наночастиц серебра с поливиниловым спиртом проводится в 10–12% по массе водном растворе поливинилового спирта при температуре 85–90 °С и объемном соотношении смешиваемых растворов 1:1 с получением супрамолекулярного полимера. В 2016 г. выдан патент РФ на изобретение «Способ получения нанокристаллического порошка сульфида

серебра». Авторами предложен на основе конденсационного метода простой способ получения однофазных беспримесных нанокристаллических порошков сульфида серебра с узким распределением частиц по размеру в заранее указанном диапазоне от 20 до 500 нм. Проводят осаждение из водного раствора смеси нитрата серебра и сульфида натрия в присутствии цитрата натрия при температуре 20–35 °С в течение 5–60 мин, в водном растворе исходные компоненты взяты в соотношении нитрат серебра : сульфид натрия Ж цитрат натрия = 1 : (0.5/10) : (0.1/2)

Наночастицы серебра вне зависимости от способа получения исследуют современными методами: Нанотехнологии в медицине и фармацевтике методом рентгеновской дифракции (XRD), методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ), просвечивающей электронной микроскопией, методом энергодисперсионного анализа, спектрофотометрическими методами .[6]

Литература:

1. Мосин О В. Физиологическое воздействие наночастиц серебра на организм человека // NanoWeek, 2008.С. 34-37.
2. Мосин О В. Продукт нанотехнологии-коллоидное серебро. М.: МГА тонкой хим. технологии им. М. В. Ломоносова, 2013. 246 с.
3. Комаров С. М. Камера-обскура для нанотехнолога // Химия и жизнь, 2007 .- Вып. (3).-С. 32-34.
4. Станишевская И Е, Стойнова А М, Марахова А И и др. Наночастицы серебра: получение и применение в медицинских целях // Разработка и регистрация лекарственных средств, 2016. - Вып. 1. -С. 66-69.
5. Патент РФ No 2448810. Способы получения наночастиц серебра / Р.Н. Галихметов, А.Г. Мустафин. Опубл. 27.04.2012
6. Кузьмина Л Н, Звиденцова Н С, Колесников Л В. Получение наночастиц серебра методом химического восстановления // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева, 2007.-Вып. 8.- С. 7-12.
7. Букина Ю А, Сергеева Е А. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра // Вестник Казанского технологического университета, 2012. -С. 15-14.