

УДК 620.22:669.017

## СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСЕРЕБРА

Ма Сяоле, Чжэн Кэли, Чэнь Инхао

Электронная почта: 1804172294@qq.com

Руководитель: профессор Ерофеева Г. В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

(пр-кт Ленина, 30, Томск, Томская обл., 634050)

**Аннотация:** В этой статье рассмотрены основные свойства серебра, влияние размера частиц серебра на свойства, различные методы получения и преимущества наносеребра в различных областях. Серебро как металл с открытой поверхностью Ферми, обладает металлическим блеском, высокой электрической проводимостью и теплопроводностью. Изменение размеров частиц серебра сильно влияет на цвет, температуру кипения, температуру плавления, электропроводность, и теплопроводность. Такие явления можно объяснить классическим и квантовым размерным эффектом. Кроме этого, коллоидный раствор наночастиц серебра обладает уникальными оптическими свойствами в связи с поверхностным плазменным резонансом. Благодаря этим отличным свойствам наносеребра, оно используется в многих областях, таких как медицинской, оптической, химической, электрической, антибактериальной и др. В настоящее время существует различные методы получения наночастиц серебра. Эти методы имеют разный предшественник, принцип работы, условия производства, состояние продукта и механизм извлечения. В этой работе изложены некоторые химические, физические и биологические методы. Обладая различными превосходными свойствами, наносеребро имеет широкие перспективы в многих областях, такие как в проводящей области, оптической области, каталитической области, антибактериальной области и области биоматериалов и т.д.

**Ключевые слова:** нано, серебро, размерный эффект, технология получения наночастицы серебра

## Properties, Applications and Methods of Obtaining Nano-Silver

Ma Xiaole, Zheng Keli, Chen Yinghao

Email: 1804172294@qq.com

Advisor: professor Erofeeva G. V.

National Research Tomsk Polytechnic University

(Lenin Ave., 30, Tomsk, Tomsk Region, 634050)

**Annotation:** This article describes the basic properties of silver, the influence of silver particle size on properties, various methods of preparation and the advantages of nano-silver in various fields. Silver as a metal with an open Fermi surface, has metallic luster, high electrical conductivity and thermal conductivity. The change of size of silver particles strongly influences the color, boiling point, melting point, electrical conductivity and thermal conductivity. In addition, the colloidal solution of silver nanoparticles has unique optical properties due to surface plasma resonance. Such phenomena can be explained by the classical and quantum size effect. Thanks for these excellent properties of silver in nanostructures, it is used in many areas, such as medical, optical, chemical, electrical, antibacterial, etc. Currently, there are various methods for producing silver nanoparticles. These methods have a different working principle, production conditions and the state of the product. This work outlines some of chemical, physical and biological methods. Having various excellent properties, nano-silver has broad prospects in conducting region of optical region, catalytic region, antibacterial region, biomaterial region, etc.

**Keywords:** nano, silver, size effect, technology for producing silver nanoparticles

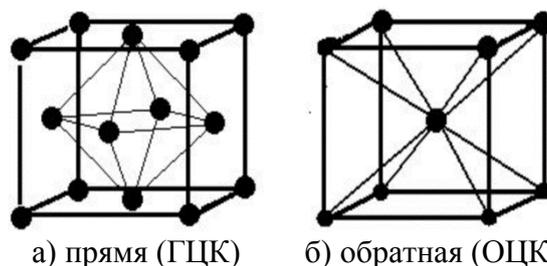
## 1. Введение

Наноматериалы состоят из наночастиц размером от 1 до 100 нм с поверхностными эффектами, квантовыми размерными эффектами и макроскопическими квантовыми туннельными эффектами. Наноматериалы обладают превосходными свойствами в оптических, термических, электрических, магнитных, механических и химических областях. В последние годы исследования нано-серебра достигли чрезвычайно богатых результатов исследований в области подготовки, свойств и применений. Нано-серебряные материалы широко используются в керамике, электронной промышленности и экологически чистых материалах и имеют широкие перспективы применения в области антибактериальных материалов, катализаторов и электродных материалов.

## 2. Общие свойства элемента серебра

### 2.1. Кристаллическая структура серебра

Для изучения свойств частиц серебра разных размеров необходимо сначала изучить структуру решётки серебра. Известно, что кристалл серебра имеет ГЦК структуру решётки, как и медь, и золото. В литературе можно легко получить постоянную решётки серебра –  $a = 4.086 \text{ \AA}$ . [1] Соответственно обратная решётка серебра имеет ОЦК решётку. Схемы прямой и обратной структур серебра показаны на Рисунок 1.



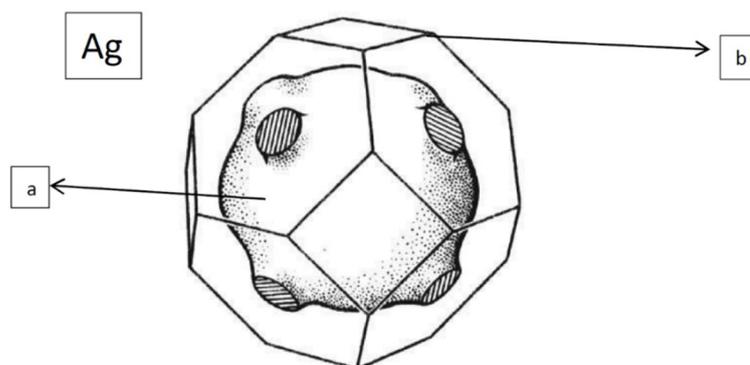
а) прямая (ГЦК)      б) обратная (ОЦК)  
Рисунок 1 кристаллическая структура серебра

### 2.2. Поверхность Ферми

Обратная решётка серебра имеет ОЦК структуру. Соответственно в обратном пространстве зона Бриллюэна имеет форму усечённого октаэдра (Рисунок 2 а).

Поверхность Ферми не является реальной поверхностью, а лишь наглядной иллюстрацией поведения электронов в металлах. Физически поверхность Ферми определяется как поверхность постоянной энергии электронов  $\epsilon_F$  в импульсном  $k$ -пространстве. По топологии поверхности Ферми можно судить о свойствах элемента.

Для серебра поверхность Ферми находится внутри зоны Бриллюэна и имеет форму сферы с небольшими открытыми полостями (Рисунок 2 б). Поверхность Ферми является открытой, то есть некоторые электроны могут легко перемещаться в другой атом. Это является общим свойством металлов и соответствует высокой проводимости.



S

Рисунок 2 поверхность Ферми (a) в зоне Бриллюэна (b)

### 3. Сравнительные свойства серебра в микро и наноструктурах

#### 3.1. Данные свойства порошка с разными размерами

Некоторые свойства порошка серебра показано ниже. Для одного и того же свойства приведены значения порошка с разными средними размерами. Из этой таблицы мы можем видеть влияние эффекта размера на различные свойства.

Таблица 1 Сравнительные свойства серебра

	Макро	Нано	Размер, нм	Состояние
Цвет	Серебро-белый	Серый	70~150	Порошок
Температура плавления	961.78 °C [1]	960 °C [2]	70~150	
Температура кипения	2162 °C [1]	2312 °C	70~150	
Плотность	10.49 г/см <sup>3</sup> [1]	5.8 г/см <sup>3</sup> [2]	70~150	
Теплопроводность	429 Вт/(м·К) [1]	2.0 Вт/(м·К) [3]	30~50	
Электрическое сопротивление	$1.59 \times 10^{-8}$ Ом·м [1]	$1.997 \times 10^{-2}$ Ом·м [4]	100	

Как следует из таблицы 1 существенные изменения произошли с температурой кипения (увеличивалась на 6.9%), уменьшалась плотность (на 45%). При размерах частиц порошка 30~50 нм теплопроводность снизилось с 429 Вт/(м·К) до 2.0 Вт/(м·К). Кроме этого, отражающая способность (блеск) у порошка с наноразмером гораздо хуже, чем у порошка с макроразмером.

#### 3.2. Причины изменения свойств

Основное влияние на изменение свойств наносеребра по сравнению с макроструктурой оказывают классические размерные эффекты, поскольку длина волны де-Бройля для металлов (0,1-1нм) значительно меньше размера наносеребра (20-100нм), а также влияние при

поверхностном зоне. Кроме этого, такое явление можно объяснить поверхностным, объёмным и квантовым размерным эффектами.

### 3.2.1. Поверхностный эффект

Поверхностный эффект порошка наносеребра относится к эффекту увеличения площади поверхности и увеличения числа поверхностных атомов после того, как серебро становится ультрадисперсным порошком. Отношение количества поверхностных атомов к общему количеству атомов порошка наносеребра резко возрастает по мере того, как размер частиц становится меньше. Удельная поверхность порошка наноразмерного серебра обычно составляет до  $1-10 \text{ м}^2/\text{г}$ . Изменение удельной площади поверхности приводит к ряду изменений свойств, таких как снижение температуры плавления, когда частицы становятся меньше, термическое сопротивление порошка наносеребра, стремящегося к нулю при низких температурах, и увеличение механических свойств, таких как прочность, при уменьшении размера частиц. Кроме того, геометрия атомов на поверхности порошка наносеребра, взаимодействие между атомами и энергетический спектр электронов отличаются от внутренней части и обладают большой химической активностью, поэтому характеристики адсорбции, катализа, диффузионного спекания и тому подобного, связанные с поверхностью, очевидно, являются разными.

### 3.2.2. Объёмный эффект

Эффект объёма порошка наносеребра относится к эффекту уменьшения объёма и уменьшения количества атомов в частице. По мере того, как число атомов в частицах наносеребра уменьшается, интервал энергетического уровня в энергетической зоне будет увеличиваться, а некоторые электрические, магнитные и тепловые свойства будут аномальными. Можно интуитивно понять, что наносеребро имеет чёрный цвет, а не серебристо-белый с крупными частицами серебра, и чем меньше размер частиц, тем темнее цвет. Это связано с тем, что по мере уменьшения частиц серебра колебания протонов и уровни энергии становятся прерывистыми, что приводит к значительным изменениям в поглощении, испускании и рассеянии света.

### 3.2.3. Квантовый размерный эффект

При уменьшении частиц порошок наносеребра может проявляться квантово-размерный эффект в условиях низких температур. Из теории энергетических зон энергетический спектр электронов проводимости объёмного металла является непрерывным. Однако по мере уменьшения размера частиц непрерывная энергетическая зона будет разделяться на дискретные энергетические уровни. Когда расстояние между дискретными энергетическими уровнями больше, чем энергия тепловой энергии, магнитной энергии, электростатической

энергии, энергии фотонов и сверхпроводящего состояния, создаётся эффект, отличный от макроскопических объектов, который называется эффектом квантового размера. Например, наночастицы серебра обладают так называемым эффектом Кобо при низких температурах, то есть скачками уровня энергии. Существенные данные оказывают, что разрыв энергетического уровня вызывает аномалию свойств наночастиц серебра при низкой температуре жидкого гелия, таких как магнитная восприимчивость, электропроводность, удельная теплоёмкость и ядерная магнитная релаксация. В настоящее время квантовый размерный эффект был подтверждён экспериментами, такими как магнитные измерения, ядерный магнитный резонанс, электронный спиновый резонанс и смещение спектральной линии.

Поскольку длина волны де-Бройля для металлов равна 0.1~1 нм то в данном случае учитывая размеры частиц наносеребра, можно сказать, что квантовый размерный эффект не оказывает влияние на изменения свойства серебра.

## 4. Оптические свойства коллоидного раствора наночастиц серебра

### 4.1. Изменение спектр экстинкции по мере изменения размера частиц

Коллоиды с частицей наносеребра обладает специальными оптическими свойствами – при разных размера частиц цвет у них различается. По мере увеличения размер частицей (с 20 нм до 200 нм), цвет меняет следующим образом:

жёлтый → зелёный → бурый → серый.

Ниже показаны спектры экстинкции коллоидного наносеребра с разными средними размерами. [5]

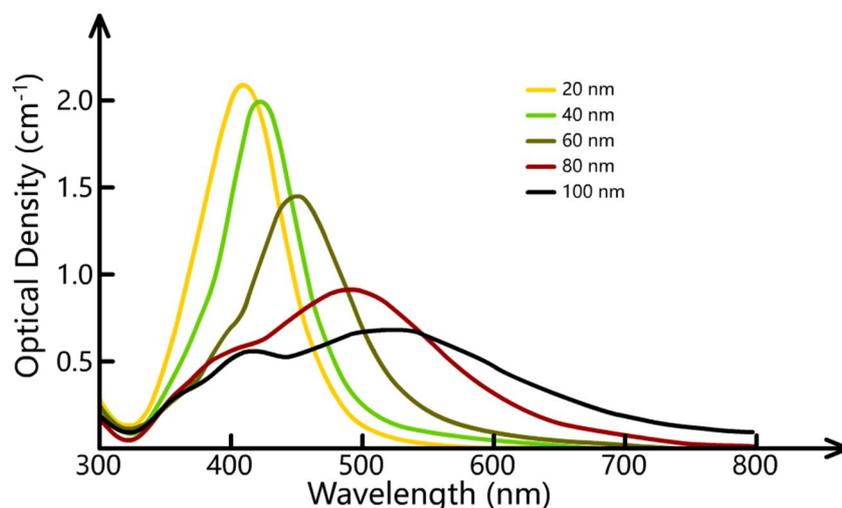


Рисунок 3 Спектры экстинкции коллоидного наносеребра

### 4.2. Принцип изменения

Частицы наносеребра очень эффективно поглощают и рассеивают свет, и, в отличие от многих молекул красителей и пигментов, в зависимости от размера и формы частиц существует только один цвет.

Когда частицы возбуждаются светом определённой длины волны, происходит осцилляция свободных электронов на поверхности металла (поверхностный плазменный резонанс, SPR). [5] Это приводит к очень сильному рассеянию и поглощению. На самом деле, эффективное сечение экстинкции (рассеяние + поглощение) частиц наносеребра по меньшей мере в десять раз превышает его физическое сечение.

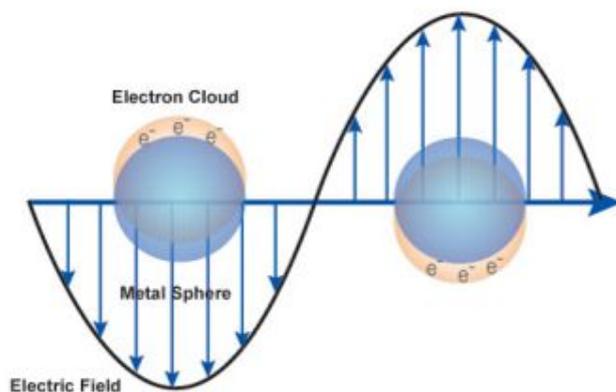


Рисунок 4 Поверхностный плазменный резонанс

Для частиц с разными размерами, собственные частоты электронной осцилляции различаются, частота резонанса тоже, соответственно цвет поглощённого и рассеянного света тоже отличается. По мере увеличения диаметра частиц пик плазменного резонанса смещается в сторону большей длины волны, и пик становится шире. Когда диаметр превышает 80 нм, на левой стороне основного пика появляется второй пик из-за того, что квадрупольный резонанс имеет другую моду электронных колебаний, чем дипольный резонанс основного пика.

Для наночастиц серебра с определённым размером формы длина волны основного пика, длина волны основного пика и эффект второго резонанса является их уникальным спектральным отпечатком.

Пиковая длина волны SPR может быть отрегулирована в диапазоне от 400 нм (фиолетовый свет) до 530 нм (зелёный свет) путём изменения размера частиц и локального показателя преломления поверхности частиц. Кроме того, если наночастицы серебра сформированы в форме стержня или плоской формы, пиковая длина волны SPR также может входить в инфракрасный диапазон электромагнитного спектра.

Когда частицы наносеребра агрегируются, возникает электронная связь. По сравнению с резонансом одиночной наночастицы, пик резонанса этой связанной системы находится в диапазоне более длинной длины волны. Соответственно в красном/инфракрасном спектральном диапазоне появляется резко усиленный пик.

## **5. Метод получения**

В последние годы, с ростом использования нано-серебра, технология получения нано-серебра также быстро развивается. Существуют различные способы получения нано серебра, и существует много методов классификации, таких как классификация в соответствии с состоянием реализации, условиями реакции, предшественниками реакции и механизмом получения. По механизму реакции его можно разделить на две основные категории: физические методы и химические методы. Физический метод в основном использует физические средства, такие как механическое измельчение, облучение и т.д. Чтобы преобразовать серебряный элемент в наноразмерный размер. Химические методы широко используются при получении нано-серебра, главным образом химическое восстановление, физическое восстановление и биологическое восстановление.

### **5.1. Метод химического восстановления**

Метод химического восстановления в настоящее время является одним из наиболее широко используемых методов в лаборатории и промышленности. Принцип состоит в том, что соль серебра, такая как нитрат серебра и сульфат серебра, и подходящий восстановитель, такой как гидрат гидразина, цитрат натрия, формальдегид, многоатомный спирт и перекись водорода, реагируют в жидкой фазе для восстановления  $Ag^+$  до  $Ag$  и превращаются в гранулированное элементарное серебро. Преимущество этого метода состоит в том, что полученный продукт имеет небольшой размер частиц, хорошую воспроизводимость и удобен для промышленного производства.

### **5.2. Метод биологического восстановления**

Метод биологического восстановления относится к получению нано серебра с использованием биологических ресурсов, таких как бактериальная система и грибковая система, или натуральный материал, в основном, включающий метод бактериального восстановления, метод грибного восстановления и метод восстановления растений. Принцип метода биологического восстановления состоит в том, что в щелочных условиях клеточная стенка, клеточная мембрана и тому подобное, такие как гликозидная связь пептидогликана и пептидная связь полипептидной цепи, гидролитически расщепляются, разрушая «оболочку» клетки, тем самым делая почти все клетки. Ингредиенты имеют возможность участвовать в реакции. Метод биологического восстановления имеет широкий спектр источников, защиту окружающей среды, мягкие условия реакции и большой потенциал для развития.

### **5.3. Метод физического восстановления**

Метод физического восстановления в основном относится к способу восстановления  $\text{Ag}^+$  до простого вещества различными физическими методами. Существующие методы физического восстановления в основном включают в себя метод фоторедукции, метод микроволнового восстановления и метод электронного облучения.

Механизм метода фотовосстановления заключается в восстановлении ионов серебра в растворе до наночастиц серебра с использованием восстанавливающих частиц для генерирования восстанавливающих частиц радикалов  $\text{H}$ , гидратированных электронов и тому подобного в растворе под воздействием ультрафиолетового излучения (УФ). Затем проводят разделение твёрдого вещества и жидкости, и твёрдую фазу сушат при подходящей температуре, чтобы получить наносеребристый продукт. Оптический метод квантового восстановления имеет те преимущества, что его можно проводить при температуре окружающей среды, и его можно использовать для генерации гидратационных электронов под воздействием УФ-излучения, которое обладает хорошей воспроизводимостью, не требует добавления восстановителя и может эффективно контролировать размер частиц нано серебра.

Метод микроволнового восстановления - новый метод, разработанный в последние годы. Благодаря своей высокой эффективности и отсутствию гистерезиса, этот метод является новой технологией химического эксперимента, широко используемой во многих химических областях. Микроволновое проникновение очень сильно, и частицы легко зарождаются под действием микроволн. Основным принципом метода является использование микроволнового нагрева в присутствии восстановителя, растворителя и поверхностно-активного вещества, соли серебра и акриламидного мономера, которые одновременно синтезируют частицы наночастиц серебра и полиакриламид.

## **6. Применения**

### **6.1. В проводящей области**

Наносеребро имеет хорошую электропроводность и, в основном, имеет проводящую плёнку, имеющую превосходное состояние поверхности на проводящей ленте из наноразмерного порошка серебра, тем самым поддерживая низкое и стабильное электрическое сопротивление. Благодаря этой превосходной производительности наносеребро имеет широкий спектр применения в электронной промышленности.

### **6.2. В оптической области**

Наносеребро может быть использовано в качестве матрицы для усиления спектроскопии комбинационного рассеяния (SERS) [6]. Исследования показали, что использование подходящего количества подходящего нано-серебра позволяет получить сравнительно

сильную романовскую спектроскопию (SERS), что увеличивает объем исследований SERS. Кроме того, свойства локального поверхностного плазменно-резонансного рассеяния и поглощения наночастиц серебра после воздействия наночастиц йода и серебра создают сильные сигналы рассеяния света, которые будут иметь потенциальное применение в биохимическом анализе и обнаружении.

### **6.3. В каталитической области**

Нано серебро обладает превосходной каталитической активностью и может быть использовано в качестве катализатора для различных реакций. Ян Хуан [7] и др. используют нано-серебро для значительного усиления феномена хемилюминесценции системы люминол- $H_2O_2$ -фуран-тиамин, создавая тем самым новый метод хемилюминесценции с инъекцией потока для определения фуран-тиамина. Цзин Лицзян [8] приготовил композитные наночастицы Ag / ZnO путем фотовосстановления и осаждения благородных металлов. Фотокаталитическое окисление газовой фазы н-гептана использовали в качестве модельной реакции для исследования фотокаталитической активности образца и влияния осаждения благородного металла на активность катализатора. Результаты показывают, что нанесение надлежащего количества Ag в наночастицах ZnO может значительно улучшить активность фотокатализатора.

### **6.4. В антибактериальной области**

По сравнению с традиционными антибактериальными агентами на основе серебра наносеребро, полученное с помощью нанотехнологий, не только обладает более значительным антибактериальным эффектом, но также обладает более высокой безопасностью и более длительным эффектом. В качестве антибактериального агента нано-серебро имеет большую удельную поверхность, малый размер частиц, легко контактировать с патогенными микроорганизмами и может проявлять максимальную биологическую активность. Большинство нанокомпозитов, используемых в антибактериальной упаковке пищевых продуктов, основаны на наночастицах серебра. В связи с чем у него более мощная антибактериальная активность.

### **6.5. В области биоматериалов**

Обладая различными превосходными свойствами, наносеребро имеет широкие перспективы в области биоматериалов, особенно биосенсоров. [9] Ren Xiangling ввел нанокомпозиты серебро-золото при изучении технологии иммобилизации глюкозооксидазы (GOD) в сенсоре глюкозы. Эксперименты показали, что добавление модифицированных частиц увеличивает адсорбционную способность и стабильность фермента, улучшая при этом

катализ катализа. Эта активность значительно улучшает чувствительность ферментного электрода к чувствительности к току.

## 7. Список литературы

- [1] «Silver - Wikipedia,» Bomis, [В Интернете]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Silver>. [Дата обращения: 28 11 2018].
- [2] «Что такое наносеребро,» 2012. [В Интернете]. Available: [http://silvery.com.ua/what\\_is\\_nanosilver.html](http://silvery.com.ua/what_is_nanosilver.html). [Дата обращения: 28 10 2018].
- [3] Y. Zhang, A. M. Schwartzberg, K. Xu, C. Gu и J. Z. Zhang, «Electrical and Thermal Conductivities of Gold and Silver Nanoparticles in Solutions and Films and Electrical Field Enhanced Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS),» *SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 8 2005.
- [4] H. Zhong, W. Ye, X. Wang и R. Sun, «Research Progress of Nanosilver,» *Hans Journal of Nanotechnology*, p. 53, 28 5 2012.
- [5] D. S. J. Oldenburg, «Nano Silver Particles: Properties and Applications,» Sigma-Aldrich Corporation, [В Интернете]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/china-mainland/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>. [Дата обращения: 22 11 2018].
- [6] Ю. И. Зао, Л. И. Вей и и. др., «Рост in situ и поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние наночастиц серебра на стеклянных подложках,» *Китайский журнал цветных металлов*, pp. 2221-2226, 2010.
- [7] K. Juan, L. Wei, W. Duanping и Z. Zhujun, «Determination of Furan Thiamine by Nano-silver Catalyzed Luminol Chemiluminescence System,» *Analytical Laboratory*, pp. 1-5, 2013.
- [8] J. Liqiang и H. Haige, «Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Pd/ZnO and Ag/ZnO Composite Nanoparticles,» *Journal of Catalysis*, pp. 336-340, 2002.
- [9] L. Ren и F. Tang, «Enhancement effect of Ag-Au nanopartiles on glucose bisensor sensitivity,» *Acta Chimica Sinica*, pp. 393-397, 2002.