

СТАБИЛИЗАЦИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТ-СЕРЕБРО

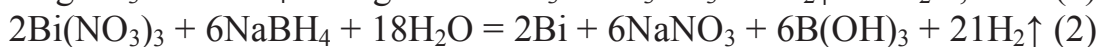
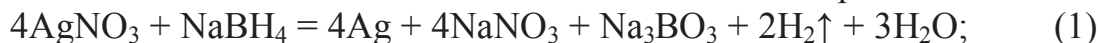
Введение. Коллоиды благородных металлов занимают особое место среди металлических наночастиц. Такие наносистемы являются эффективными катализаторами широкого спектра окислительных процессов, а также широко применяются в медицине и биотехнологии. Одним из наиболее перспективных направлений разработки новых функциональных материалов на основе благородных металлов является создание биметаллических наночастиц. Биметаллические наночастицы представляют особенный интерес благодаря уникальным электрическим, химическим и оптическим свойствам, которые определяются формой, размером, составом и структурой наночастиц, превосходящие свойства индивидуальных наночастиц [1, 2].

Цель работы. Цель работы – синтез биметаллических наночастиц серебро–висмут при использовании поливинилпирролидона (ПВП M_w 55000) в качестве стабилизатора.

Материалы. Наночастицы серебра (НЧ–Ag) обладают повышенной бактерицидной и антимикробной активностью, а также ингибируют распространение вирусов. Плазмонный резонанс, который проявляют НЧ–Ag, позволяет разрабатывать аналитические методы определения многих веществ, способных образовывать наноразмерные комплексы. Наночастицы висмута (НЧ–Bi) являются лиофобными коллоидами и также обладают мутагенными, антибактериальными свойствами и генотоксичными свойствами. Создание биметаллических НЧ (БНЧ) на основе этих металлов представляет несомненный интерес, как для практического использования, так и с точки зрения изучения внутреннего строения БНЧ, а также разработки методов их стабилизации в водных растворах при помощи полимеров и биополимеров.

Экспериментальная часть: Синтез НЧ–Ag–Bi осуществлялся в ходе реакции восстановления боргидридом натрия $NaBH_4$ в водной

среде при атмосферном давлении в присутствии ПВП. В основе синтеза лежат две окислительно–восстановительные реакции:



Реализованы три метода проведения синтеза: Первый метод заключается в том, что сразу осуществляются обе реакции – в реакционную систему одновременно вводились раствор ПВП, нитрат серебра и пентагидрат нитрата висмута. Колба помещается в ледяную баню ($T=4^{\circ}\text{C}$), затем в реакционную среду вводился боргидрид натрия.

Во втором методе синтеза основной упор идет на реакцию восстановления серебра – в реакционную колбу вводились раствор ПВП и нитрат серебра. Колба помещается в ледяную баню ($T=4^{\circ}\text{C}$), затем в реакционную среду вводился боргидрид натрия, таким образом проводилась в течении 1 часа реакция (1) [3, 4]. Затем добавлялся пентагидрат нитрат висмута и боргидрид натрия, начиналась реакция (2). В этом случае можно предположить образование в течении 1 часа НЧ–Ag, а затем начиналось образование НЧ–Bi и окончательное формирование НЧ–Ag–Bi.

Основу третьего метода синтеза составляет реакция восстановления висмута – в реакционную колбу вводились раствор ПВП и пентагидрат нитрата висмута. Колба помещается в ледяную баню ($T=4^{\circ}\text{C}$), затем в реакционную среду вводился боргидрид натрия, таким образом проводилась в течении 5 минут (2). Время выдержки висмута объясняется его неустойчивостью в реакционной смеси. Затем добавлялся нитрат серебра и боргидрид натрия, начиналась реакция (1). В этом случае можно предположить образование на начальном этапе НЧ–Bi, а затем начиналось образование НЧ–Ag и окончательное формирование НЧ–Ag–Bi. Однако, синтезированные этим методом БНЧ не устойчивы в ПВП. НЧ выпадали в осадок через 2–3 часа после синтеза.

Во всех синтезированных образцах $C_{\text{Ag}} = 0,5 \times 10^{-3}$ моль, $C_{\text{Bi}} = 0,1\text{--}0,4 \times 10^{-3}$ моль

Можно предположить, что в результате первого метода образуется некая «смешанная» БНЧ, а во 2 и в 3 методах БНЧ типа «оболочка - ядро», только во втором методе ядром будет НЧ–Ag, а в третьем – НЧ–Bi соответственно.

Синтезированные НЧ–Ag–Bi, стабилизированные в ПВП были исследованы спектрофотометрически и измерены их гидродинамические радиусы (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Спектральные, размерные и визуально наблюдаемые характеристики исследуемых систем, синтезированных первым методом.

№	$C_{Bi} \times 10^{-3}$ моль	Визуально наблюдается	D пика	λ , нм	R_h , нм*	R_h , нм*
1	0	Темно-оранжевый раствор, без осадка	1,635	414	9,2 (0,14)	103 (0,318)
2	0,1	Черный раствор, без осадка	1,437	422	–	251 (0,98)
3	0,2	Черный раствор, без осадка	1,699	434	$1,3 \times 10^{-5}$ (0,18)	346 (0,82)
4	0,3	Черный раствор, без осадка	1,401	420	–	120 (0,67)
5	0,4	Черный раствор, без осадка	1,555	426	0,09 (0,23)	220 (0,72)

*В скобках доля каждого пика от общей площади двух пиков

Таблица 2. Спектральные, размерные и визуально наблюдаемые характеристики исследуемых систем, синтезированных вторым методом.

№	$C_{Bi} \times 10^{-3}$ моль	Визуально наблюдается	D пика	λ , нм	R_h , нм*	R_h , нм*
1	0	Темно-оранжевый раствор, без осадка	1,635	414	9,2 (0,14)	103 (0,318)
2	0,1	Коричневый раствор, без осадка	2,272	420	65,5 (0,267)	297,3 (0,519)
3	0,2	Темно-коричневый раствор, без осадка	2,285	398	–	103,1 (0,648)
4	0,3	Черный раствор, без осадка	2,263	414	0,133 (0,131)	88,65 (0,5)
5	0,4	Черный раствор, без осадка	2.409	430	26,4 (0,123)	346 (0,178)

*В скобках доля каждого пика от общей площади двух пиков

Выводы: Исследование спектров поглощения НЧ–Ag–Bi, синтезированных первым методом показало, что при повышении концентрации висмута происходит батохромный сдвиг полосы поглощения относительно НЧ–Ag/ПВП на 10–20 нм, что указывает на образование НЧ–Ag–Bi. Величина оптической плотности меняется незначительно. Гидродинамический радиус НЧ–Ag–Bi, имеет бимодальное распределение по размерам, но прямой зависимости

между R_h и изменением концентрации висмута в системе не прослеживается. Наименьший гидродинамический радиус $R_h = 120$ нм, НЧ–Ag–Bi при концентрационном соотношении $C_{Ag}/C_{Bi}=0.5/0.3=5/3$.

Исследование спектров поглощения НЧ–Ag–Bi синтезированных вторым методом показало, что при повышении концентрации висмута наблюдается нелинейная зависимость. При соотношении $C_{Ag}/C_{Bi}=0.5/0.2=5/2$ наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения относительно НЧ–Ag/ПВП. При соотношениях $C_{Ag}/C_{Bi}=0.5/0.1=5/1$ и $C_{Ag}/C_{Bi}=0.5/0.4=5/4$ наблюдается батохромный сдвиг относительно НЧ–Ag/ПВП. Такое изменение положения пика также указывает на образование НЧ–Ag–Bi. Величина оптической плотности значительно увеличивается во всех случаях. Гидродинамический радиус НЧ–Ag–Bi имеет бимодальное распределение по размерам, прямой зависимости между R_h и изменением концентрации висмута в системе не наблюдается. Наименьший гидродинамический радиус $R_h = 89$ нм, НЧ–Ag–Bi при концентрационном соотношении $C_{Ag}/C_{Bi}=0.5/0.3=5/3$, при этом сдвига пика поглощения не происходит.

ЛИТЕРАТУРА

1. An K, Somorjai GA // Chemcatchem. 2012. V. 4. P. 1512–1524.
2. Gu J, Zhang YW, Tao F // Chem Soc Rev. 2012. V. 41 P. 8050–8065
3. Плющенко А.В., Митусова К. А., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Писарев О.А. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. №2. С. 234-239.
4. Плющенко А.В., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. // Прикладная биохимия и микробиология. 2019. Т. 55. №5. С. 460-464.