

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 66.094.27:546.57-022.532

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПИЩЕВОЙ УПАКОВКЕ

Коляда Л.Г., Медяник Н.Л., Ефимова Ю.Ю., Кремнева А.В.

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия

Аннотация. В работе исследованы условия синтеза зольных наночастиц серебра при химическом восстановлении нитрата серебра глюкозой. Методами оптической спектроскопии, электронной спектроскопии, синхронного термического анализа проведены физико-химические исследования синтезированных зольных наночастиц серебра. На спектре поглощения фиксируется выраженный максимум при длине волны 430 нм, что соответствует частицам серебра размерами до 50 нм. Методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа обнаружены наночастицы серебра с размерами до 50 нм. Также встречаются более крупные агрегаты размерами до 160 нм. На кривой ТГ/ДСК пик при температуре 961 °С, соответствующий температуре плавления серебра, отсутствует, что подтверждает образование нанокристаллических (аморфных) структур серебра. Влияние наночастиц серебра на срок хранения свежего молока исследовали на основе кислотности молока. Установлено, что в упаковке, содержащей наночастицы серебра, кислотность молока нарастает медленнее.

Ключевые слова: нитрат серебра, глюкоза, наночастицы, оптический спектр поглощения, упаковка, кислотность молока, срок хранения.

Введение

Развитие современной техники невозможно без создания материалов нового поколения с заранее заданными свойствами. Одним из путей решения этой задачи является получение композиционных материалов, содержащих наночастицы серебра.

Проведенные фундаментальные исследования [1, 2] показали, что наночастицы серебра обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом, высокоразвитой поверхностью, каталитической активностью и др. Одно из ценных свойств наносеребра – это выраженная биологическая антибактериальная активность, благодаря чему наночастицы серебра могут применяться в экологических и медицинских целях, например для обеззараживания питьевой воды, в пищевых упаковочных материалах.

Материалы и методы исследования

Методы получения наночастиц можно разделить на физические и химические. В физических методах наночастицы образуются вследствие

измельчения больших металлических частиц с помощью коллоидных мельниц или ультразвукового диспергирования, а в химических методах наночастицы получают в результате химического восстановления в растворе ионов металлов. В качестве восстановителей используют: боргидрид натрия, гидразин, цитрат натрия, глюкозу, аскорбиновую кислоту и др. Для получения наночастиц серебра широко используется цитратный метод (метод Туркевича) [2]. Отличительная черта метода Туркевича состоит в том, что цитрат-анион выступает одновременно в качестве восстановителя и стабилизирующего агента. На начальном этапе восстановления происходит образование кластеров (Ag_x в общем виде). В момент образования кластеры Ag_x взаимодействуют с цитратом (cit), и после этого происходит их объединение в более крупные частицы. При достижении критического размера (50–100 атомов или 1–1,5 нм) рост кластеров по механизму конденсации практически прекращается. Дальнейший рост частиц происходит в результате восстановления ионов серебра на поверхности кластера. Образующиеся по такому

механизму наночастицы серебра не склонны к агрегации, имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам.

Реакцию восстановления проводят в различных условиях [1, 2]. При этом важное значение имеет стабилизация наночастиц серебра, так как последние подвергаются быстрому окислению и легко агрегируют в растворах. Наиболее надежная стабилизация кластеров происходит при промежуточных концентрациях цитрата ($1-5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹) [2].

Цель работы заключалась в получении стабильных золей, содержащих наночастицы серебра, и исследование их физико-химических свойств.

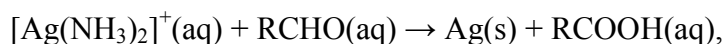
Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез наночастиц серебра;
- исследование состава и свойств золей, содержащих наночастицы серебра;
- исследование влияния наночастиц серебра на кислотность молока.

Синтез наночастиц серебра проводили путем восстановления водного раствора нитрата серебра (AgNO₃). В качестве восстановителя использовали глюкозу (C₆H₁₂O₆). Химическое восстановление есть многофакторный процесс и зависит от подбора пары окислитель-восстановитель, их концентраций и условий осуществления процесса. Оптимальные концентрации исходных растворов были установлены в работах [5, 6].

Гидрозолю наночастиц серебра (восстановитель – глюкоза) готовили смешением 0,0001 М раствора нитрата серебра и 0,05 М раствора глюкозы в соотношении объемов 1:1. Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Обработку смеси проводили раствором гидроксида аммония (1,25%) до pH 8–9, так как размеры наночастиц серебра зависят от pH среды [1]. После экспозиции при температуре 96–98°C в течение 120 минут полученный золь стабилизировали с использованием токов высокой частоты. Полученный золь имеет ярко-желтую окраску.

Для получения наночастиц серебра применяется реакция Толленса [2]:



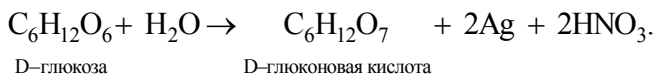
где RCHO – альдегид или углевод.

Аммиачный комплекс оксида серебра образуется при взаимодействии нитрата серебра с аммиаком:



Глюкоза является одновременно восстановителем и стабилизатором. Продукт окисления глюкозы – глюконовая кислота может адсорбироваться на поверхности наночастиц и контролировать их рост. В данных условиях образующиеся наночастицы серебра не склонны к агрегации.

Предполагаемая схема протекания химической реакции:



Для исследования нанокomпозитов использовался комплекс физико-химических методов: оптическая спектроскопия в видимой и УФ областях (спектрофотометр СФ-26), электронная микроскопия (микроскоп JSM 6490 LV), микро-рентгеноспектральный анализ, синхронный термический анализ (синхронный термоанализатор – STA 449 F3 Jupiter® компании NETZSCH).

Характерной чертой наночастиц является сильное и специфическое взаимодействие с электромагнитным излучением. Особенностью спектров поглощения наночастиц размером более 2 нм является присутствие широкой полосы поверхностно-плазмонного резонанса (ППР) в видимой области или в прилегающей к ней ближней УФ-области. Спектральный максимум вблизи 400 нм соответствует ППР изолированных и слабо взаимодействующих наночастиц серебра [2]. Спектры поглощения Ag-гидрозоля регистрировали при комнатной температуре в области 300–600 нм. На спектре поглощения (рис. 1) фиксируется выраженный максимум при длине волны 430 нм. Образующиеся наночастицы способны существовать продолжительное время: после экспозиции в течение 5, 13 суток спектр поглощения золя практически не изменяется, что свидетельствует об отсутствии активной агрегации частиц. Максимум при длине волны 430 нм соответствует частицам серебра размерами до 50 нм [2].

Методом сканирующей электронной микроскопии получены фотографии наночастиц серебра (рис. 2). Наряду с размерами наночастиц до 50 нм встречаются более крупные агрегаты размерами до 160 нм.

На рис. 3 представлено распределение наночастиц серебра: частицы подсвечиваются в тех областях, в которых они непосредственно присутствуют.

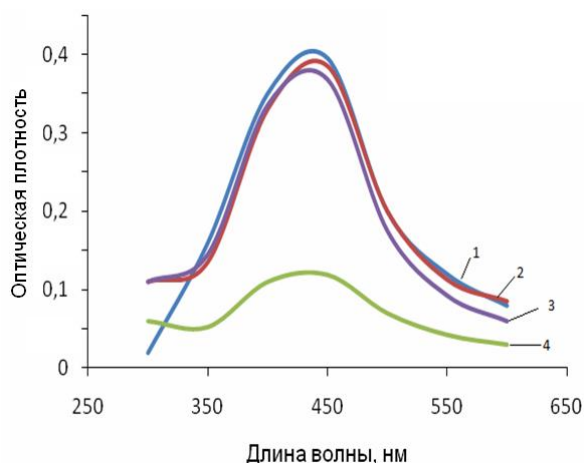


Рис. 1. Спектры поглощения золя: 1 – свежеприготовленный золь; 2 – золь (5 суток); 3 – золь (13 суток); 4 – нестабилизированный золь

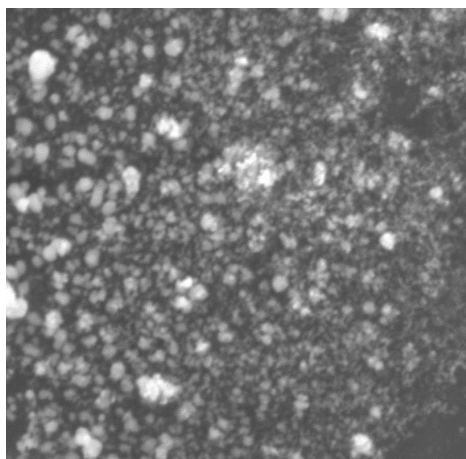


Рис. 2. Изображение наночастиц серебра, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

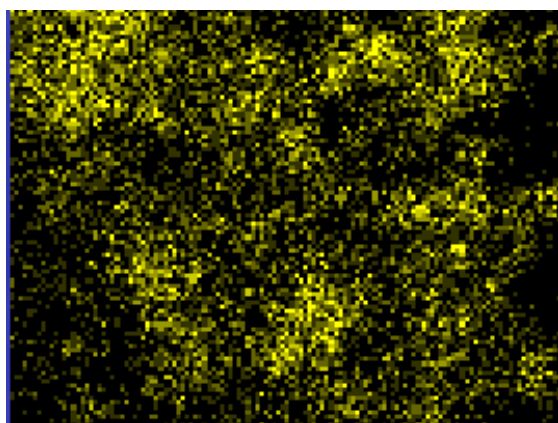
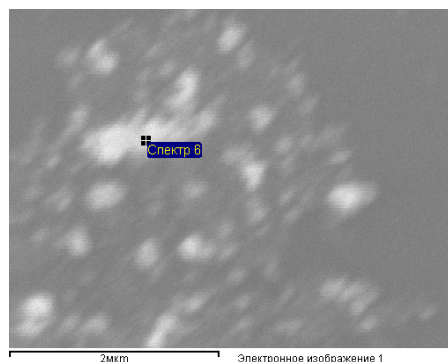


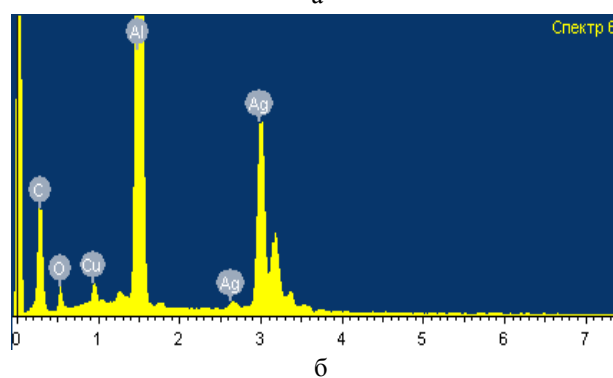
Рис. 3. Распределение наночастиц серебра

Состав золя исследовали с использованием микрорентгеноспектрального анализа. Как видно из рис. 4, на спектрах присутствует углерод и кислород, относящиеся к исходному углеводоро-

ду – глюкозе. Наличие алюминия и меди в спектре относится к подложке прибора, на которую наносили золь. Присутствие в образце золя серебра подтверждает образование его наночастиц.



а



б

Элемент	Весовой, %	Атомный, %
C	33,78	59,28
O	6,45	8,49
Al	34,79	27,17
Cu	1,32	0,44
Ag	23,67	4,62
Итоги	100,00	

в

Рис. 4. Изображение (а), спектр (б) и результаты (в) микрорентгеноспектрального анализа золя серебра

Кривая синхронного термического анализа золя представлена на рис. 5. По мере повышения температуры потеря массы связана с испарением воды и органических компонентов. Содержание воды составляет 23,30%, и она полностью испаряется при 99°C. Содержание органических компонентов – 59,91%, и они полностью разлагаются при 139 °С. Пик при температуре 961°C (температура плавления серебра) на кривой ТГ/ДСК отсутствует. Поскольку у нанокристаллических (аморфных) структур нет ярко выраженного пика плавления, так как им практически не требуется энергии на разрушение кристаллической решётки, то можно предположить – в растворе присутствуют именно наночастицы серебра.

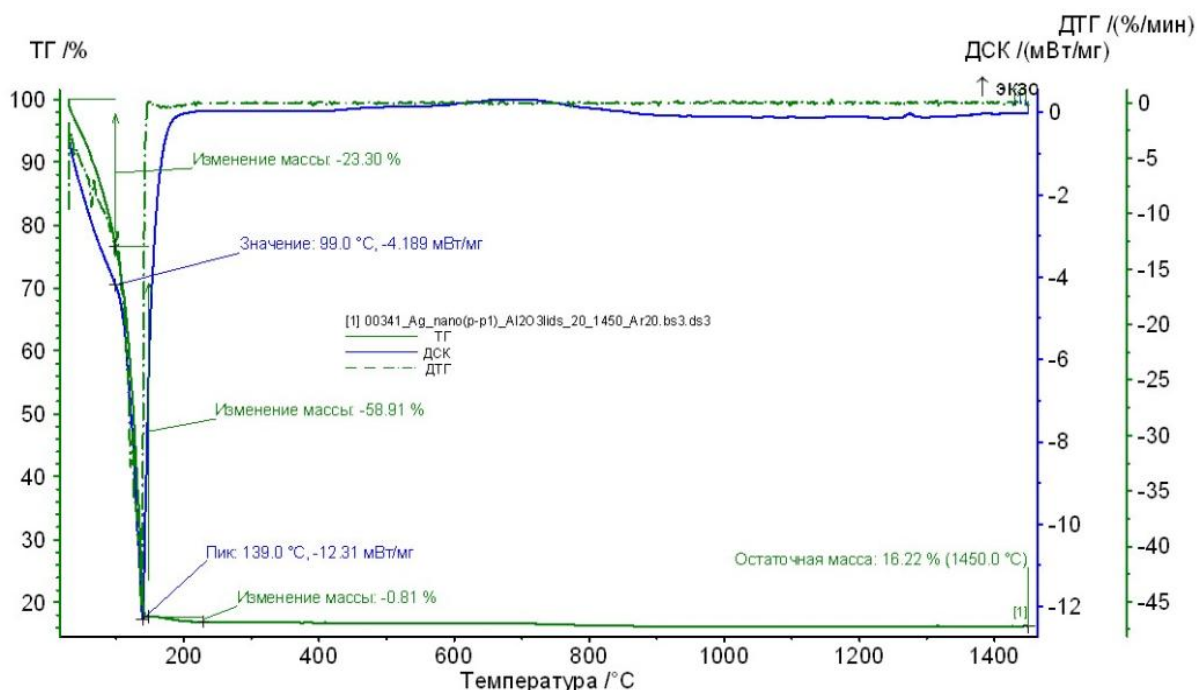


Рис. 5. Кривая синхронного термического анализа золя серебра (восстановитель – глюкоза)

Новой областью развития упаковочной отрасли являются «активные упаковки». Задание «активной упаковки» – направленное воздействие на продукт для обеспечения более высокого его качества, а также для продления периода стабильности и пригодности к потреблению. Для успешного функционирования «активной упаковки», замедления порчи продукта и продления срока его хранения необходимы бактерицидная среда внутри упаковки, а также определенная температура и другие условия хранения упакованного продукта. Авторы исследования [7] получили и описали свойства пищевых упаковочных материалов на основе природных полимеров, обладающих антибактериальными свойствами благодаря серебросодержащему нанокompозиту.

Влияние наночастиц серебра на срок хранения свежего молока исследовали на основе кислотности молока [8]. Повышение кислотности связано с расщеплением лактозы, накоплением молочной и других органических кислот и выражается в градусах Тернера – количеством мл 0,1 н раствора гидроксида натрия (NaOH), необходимого для нейтрализации кислот, содержащихся в 100 мл молока. Несвежее молоко имеет кислотность 23 и более.

Пробы свежего молока помещались в пластиковые полипропиленовые (ПП) контейнеры, на дно которых предварительно наносили золь наночастиц серебра. После экспозиции при тем-

пературе (4–6) °C, что соответствует условиям хранения в торговых сетях, определяли кислотность молока (см. таблицу).

Таблица
Результаты определения кислотности молока по Тернеру

Экспозиция	3 суток	5 суток	7 суток	10 суток	14 суток
ПП-контейнер	17	18	18	22	47
ПП-контейнер + золь	17	17	18	19	30

В пластиковом контейнере с покрытием, содержащим наночастицы серебра, кислотность молока нарастает медленнее, чем у контрольной пробы.

Выводы:

- определены основные параметры синтеза золь наночастиц серебра (температура, концентрация растворов нитрата серебра и глюкозы);
- синтезированы наночастицы серебра, полученные восстановлением раствора нитрата серебра глюкозой;
- проведены исследования состава золь. Установлено, что при восстановлении глюкозой образуются наночастицы серебра размером до 50 нм;
- проведены исследования по влиянию наночастиц серебра на срок хранения молока. Установлено, что в пластиковом контейнере с покрытием, содержащим наночастицы серебра, кислотность молока нарастает медленнее.

Список литературы

1. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 242–269.
3. Вегера А.В., Зимон А.Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных кислотным желатином // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, № 10. С. 1660–1663.
4. Получение композитных пленок с наночастицами серебра и их фрактальными агрегатами в полимерной матрице / Сайфуллина И.Р., Чиганова Г.А., Карпов С.В., Слабко В.В. // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, вып. 9. С. 1419–1422.
5. Получение наночастиц серебра из растворов / Кремлева Н.И., Коляда Л.Г., Тарасюк Е.В., Ефимова Ю.Ю. // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: материалы 70-й межрегион. науч.-техн. конференции. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2012. Т. 1. С. 199–202.
6. Синтез и исследования наночастиц серебра / Коляда Л.Г., Ершова О.В., Ефимова Ю.Ю., Тарасюк Е.В. // Альманах современной науки и образования. 2013. №10(77). С. 79–82.
7. Rhim J.-W., Hong S.-I., Park H.-M., P.K.W.Ng.J. Agric. Food Chem., 54,5814 (2006).
8. ГОСТ 3624-92. Молоко и молочные продукты. Титриметрические методы определения кислотности.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

SYNTHESIS AND RESEARCH ON SILVER NANOPARTICLES AND THEIR POSSIBLE APPLICATION IN FOOD PACKAGING

Kolyada Lyudmila Grigorievna – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. Phone: +7 (3519) 29-85-33. E-mail: chem@magtu.ru.

Medyanik Nadezhda Leonidovna – D.Sc. (Eng.), Professor, Head of the Chemistry Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: chem@magtu.ru.

Efimova Yuliya Yurievna – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Kremneva Anastasiya Vladislavovna – Assistant Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: a-kremneva@mail.ru.

Abstract. We researched conditions of synthesis of silver nanoparticle sols by chemical reduction of silver nitrate with glucose. Optical spectroscopy, electron spectroscopy, and synchronous thermal analysis were applied to conduct physical-chemical research on synthesized silver nanoparticle sols. An absorption spectrum recorded the expressed maximum, when the wavelength was 430 nanometers that corresponds to silver nanoparticle sizes of up to 50 nanometers. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis determined silver nanoparticles of up to 50 nanometers. Furthermore, larger aggregates of up to 160 nanometers were found. The TG/DSC curve showed no peak at 961°C (silver melting temperature), confirming that silver nanocrystalline (amorphous) structures were formed. The effect of silver nanoparticles on a shelf life of fresh milk was studied on the basis of milk acidity. It was found that in the packaging containing silver nanoparticles milk acidity grew slower.

Keywords: Silver nitrate, glucose, nanoparticles, optical absorption spectrum, packaging, shelf life.

References

1. Pomogailo A.D. *Nanochastitsy metallov v polimerakh* [Nanoparticles of metals in polymers]. Moscow: Chemistry, 2000, 672 p.
2. Krutyakov Yu.A., Kudrinsky A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Sintez i svoystva nanochastits serebra: dostizheniya i perspektivy. [Synthesis and properties of silver nanoparticles: achievements and prospects]. *Uspexhi khimii* [Achievements of chemistry], 2008, vol.77, pp. 242-269.
3. Vegera A.V., Zimon A.D. Sintez i fiziko-khimicheskie svoystva nanochastits serebra, stabilizirovannykh kislotnym zhelatinom. [Synthesis and physical-chemical properties of the silver nanoparticles stabilized by acid gelatin]. *Zhurnal prikladnoy khimii*. [Journal of applied chemistry], 2006, vol. 79, no. 10, pp. 1660-1663.
4. Saifullina I.R., Chiganova G.A., Karpov S.V., Slabko V.V. Poluchenie kompozitnykh plenok s nanochastitsami serebra i ikh fraktalnymi agregatami v polimeroy matritse. [Producing composite films with silver nanoparticles and their fractal aggregates in a polymeric matrix]. *Zhurnal prikladnoy khimii*. [Journal of applied chemistry], 2006, vol. 79, no. 9, pp. 1419-1422.
5. Kremleva N.I., Kolyada L.G., Tarasyuk E.V., Efimova Yu.Yu. Poluchenie nanochastits serebra iz rastvorov [Producing silver nanoparticles from solutions] *Aktualnye problemy sovremennoy nauki, tekhniki i obrazovaniya. Sb. dokl. mezhhregion. nauch.-tekhn. konferentsii* [Current problems of modern science, equipment and education. Collection of reports of the 70th interregional scientific and technical conference]. Magnitogorsk: Nosov Magnitogorsk State Technical University, 2012, vol. 1, pp. 199-202.
6. Kolyada L.G., Ershova O.V., Efimova Yu.Yu., Tarasyuk E.V. Sintez i issledovaniya nanochastits serebra. [Synthesis and research on silver nanoparticles]. *Almanakh sovremennoy nauki i obrazovaniya*. [Almanac of modern science and education], 2013, no 10(77), pp. 79-82.
7. Rhim J.-W., Hong S.-I., Park H.-M., W.Ng.J.P.K. Agric. Food Chem., 54, 5814 (2006).
8. GOST 3624-92. *Moloko i molochnye produkty. Titrimetricheskie metody opredeleniya kislotnosti* [State Standard 3624-92. Milk and dairy products. Titrimetric methods of acidity determination]. Moscow, Standartinform Publ., 1993. (In Russian).

Синтез и исследование наночастиц серебра и возможность их использования в пищевой упаковке / Коляда Л.Г., Медяник Н.Л., Ефимова Ю.Ю., Кремнева А.В. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2015. №2. С. 65–69.

Kolyada L.G., Medyanik N.L., Efimova Yu.Yu., Kremneva A.V. Synthesis and research on silver nanoparticles and their possible application in food packaging. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2015, no. 2, pp. 65–69.