

## Получение наночастиц серебра методом «зеленого» синтеза в присутствии редкоземельных ионов

С. И. Расмагин, Л. А. Апресян, В. И. Крыштоб, В. И. Красовский

*Функционализирование разными способами ионов редкоземельных металлов с наночастицами благородных металлов позволяет создавать материалы с новыми оптическими свойствами. В работе изучено влияние ионов редкоземельных элементов  $Dy^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  на характеристики наночастиц серебра, полученных методом "зеленого" синтеза с использованием экстракта мяты перечной. Отмечено возникновение оболочек, содержащих редкоземельные ионы, а также исследовано изменение характеристик получаемых наночастиц серебра в зависимости от концентрации экстракта мяты.*

*Ключевые слова:* наночастицы серебра, плазмонный резонанс, оптический спектр поглощения, спектры редкоземельных металлов.

### Введение

Известно, что в наночастицах серебра наблюдается локализованный поверхностный плазмонный резонанс, который приводит к значительному росту локальной напряженности поля и сопровождается новыми оптическими эффектами, такими как усиление люминесценции и поглощения света [1], усиление комбинационного рассеяния [2], ап-конверсия [3, 4] и др. аналогичные явления, относящиеся к «плазмонику» [5].

С другой стороны, исследование важного вопроса о влиянии плазмонных эффектов на оптические характеристики редкоземельных металлов в настоящее время еще только начинается (см. недавний обзор [6], в котором отражены прежде всего результаты по плазмонному усилению ап-конверсии в наночастицах  $NaYF_4$  допированных ионами  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ). При определенных условиях плазмонный резонанс может уменьшать порог накачки при получении ап-конверсии на частицах редкоземельных элементов [6, 7].

Известно множество различных химических и физических методов получения наночастиц серебра [8, 9], среди которых особое место занимают

методы «зеленого» синтеза, когда в качестве восстанавливающих соли металлов и стабилизирующих образующиеся наночастицы реагентов используются различные продукты метаболизма растений [10–12]. Такой подход отличается от «стандартных» методов синтеза наночастиц металлов простотой, дешевизной, легкой масштабируемостью и «экологичностью», т. е. безопасностью для окружающей среды и совместимостью с живыми тканями, что позволяет, в принципе, использовать полученные наночастицы благородных металлов для медицинских целей [13]. Недостатком метода «зеленого» синтеза является трудность интерпретации протекающих при этом процессов, связанная с большим разнообразием участвующих биохимических реагентов, а также проблемы, связанные с очисткой получаемых наночастиц металлов.

Целью данной работы было исследование влияния трехвалентных ионов редкоземельных элементов  $Dy^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  на характеристики наночастиц серебра, образующихся при «зеленом» синтезе с использованием водных экстрактов мяты перечной. Наличие указанных ионов приводит к изменению характеристик получаемых коллоидов, а также к возникновению у наночастиц оболочек, содержащих редкоземельные ионы. Отметим, что в недавней работе [14] изучалось влияние ионов европия на формирование кластеров и наночастиц серебра во фторфосфатных стеклах, происходящее в процессе низкотемпературного ионного обмена и последующей термообработки. Эти процессы существенно отличаются от «зеленого» синтеза наночастиц металлов в водной среде, для которых влияние редкоземельных ионов до сих пор, по видимому, не рассматривалось.

Расмагин Сергей Иосифович, н.с., к.ф.-м.н.  
Апресян Леон Арсенович, с.н.с., к.ф.-м.н.  
Крыштоб Виталий Ильич, с.н.с., к.х.н.  
Красовский Виталий Иванович, с.н.с., к.ф.-м.н.  
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,  
Россия, 119991, Москва, Россия, ул. Вавилова, 38.  
Тел. 8 (499) 503-87-22. E-mail: rasmag123@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 22 декабря 2017 г.

© Расмагин С. И., Апресян Л. А., Крыштоб В. И.,  
Красовский В. И., 2018

### Экспериментальная часть

Для приготовления водных растворов растительных экстрактов 6 г сушеных листьев мяты перечной заливали 100 мл деионизованной воды, нагретой до 60 °С. Растворы листьев мяты нагревали 15 минут в кипящей водяной бане, а затем охлаждали до комнатной температуры в течение 45 минут и фильтровали через бумажные фильтры. Полученный экстракт мяты имел желтовато-зеленый цвет.

Для изучения оптических свойств водных коллоидов серебра и ионов редких земель были приготовлены две группы растворов. В первой группе к 5 мл 6-миллимольного раствора  $\text{AgNO}_3$  добавлялись различные количества экстракта мяты перечной, что приводило к быстрому (в течение порядка 15 минут) образованию коллоидных растворов наночастиц серебра. Во второй группе для введения редкоземельных ионов в итоговый коллоид к раствору  $\text{AgNO}_3$  предварительно добавлялась соответствующая соль ( $\text{TmCl}_3$ ,  $\text{DyCl}_3$  и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ) с небольшим недостатком относительно стехиометрического количества в случае хлоридов. Образующийся при использовании хлоридов и выпадавший в осадок нерастворимый хлорид серебра отделялся от коллоида с помощью центрифугирования (6000 об/мин в течение 15 минут), и в полученную оставшуюся смесь растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Re}$ -редкоземельный элемент) добавлялись различные количества экстракта мяты, что снова приводило к образованию коллоидов серебра, но уже в присутствии ионов  $\text{Re}^{3+}$ .

В каждой группе количество экстракта мяты перечной, добавляемой к 5 мл исходного раствора, менялось следующим образом: раствор 1 – 0,04 мл экстракта, раствор 2 – 0,08 мл, раствор 3 – 0,16 мл, и раствор 4 – 0,32 мл. В результате были получены наборы коллоидных растворов серебра с различным содержанием наночастиц и редкоземельных ионов.

В контрольных экспериментах аналогичные первой группе (без редкоземельных ионов) результаты были получены при замене экстракта мяты на раствор ментола, составляющего один из основных химических компонентов мяты (1 г кристаллического ментола растворялся в 100 мл воды, нагретой на водяной бане до 60 °С). Однако количество образующихся наночастиц было значительно меньше, что отражалось в малом изменении цвета первоначального раствора. Это свидетельствует о важности в процессе «зеленого» синтеза других продуктов метаболизма, содержащихся в экстракте в малых количествах.

### Результаты и их обсуждение

Смешение водного раствора соли  $\text{AgNO}_3$  с водным раствором экстракта мяты перечной приводит к сильному изменению цвета раствора от практически прозрачного со слабой зеленоватой окраской до темно-коричневого. Окраска растворов изменяется с увеличением числа образующихся частиц серебра, размер которых, в свою очередь, увеличивается с ростом объема экстракта. Наблюдаемое изменение окраски смешанного раствора мяты перечной и  $\text{AgNO}_3$ , скорее всего, связано с появлением характерной для коллоидных наночастиц серебра плазмонной полосы поглощения с длиной волны от 400 до 500 нм. Замечено, что если при малых концентрациях экстракта мяты полученные коллоидные растворы наночастиц  $\text{Ag}$  остаются стабильными в течение долгого (порядка месяцев) времени, то с увеличением указанной концентрации стабильность получаемых коллоидов уменьшается, и по истечении 24 часов наночастицы серебра коагулируют с выпадением в осадок. При наличии редкоземельных ионов (для второй группы растворов) все получаемые коллоиды оказывались нестабильными и полностью коагулировали в течение суток.

Для более детального исследования смешанные растворы изучались оптическими методами и методами электронной микроскопии. Растворы первой группы исследовались на просвечивающем электронном микроскопе (англ. – ТЕМ) с целью оценки их формы и размеров (см. рис. 1). Отметим, что ТЕМ-изображение рис. 1 получено для раствора 1. Как хорошо видно, большинство наночастиц серебра имеют квазисферическую форму и размеры, варьирующиеся в пределах от 50 до 120 нм.

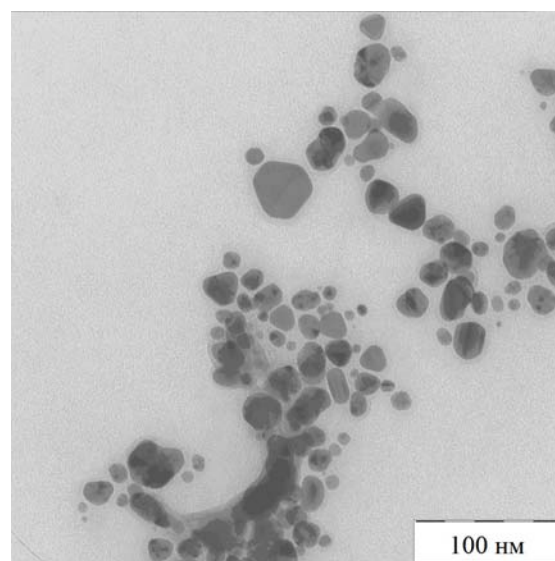


Рис. 1. ТЕМ-изображение наночастиц серебра.

Были измерены также спектры поглощения в зависимости от длины волны излучения с помощью спектрометра SpectraSuite и вольфрамовой лампы в качестве источника возбуждающего света. Погрешность измерений спектрометра составляла порядка 5 %. Диапазон спектра поглощения изменялся в пределах 300–1000 нм. Спектры поглощения для первой группы растворов (без редкоземельных ионов) показаны на рис. 2. Спектры поглощения были измерены при температуре  $t = 20^\circ\text{C}$ . Из рис. 2 видно, что спектры поглощения имеют характерные полосы поглощения с максимумами, соответствующими длинам волн 435, 440, 450 и 483 нм. Из рис. 2 видно также, что с увеличением объема водного раствора мяты происходит смещение в длинноволновую область спектра и увеличение максимумов пиков поглощения. При этом необходимо отметить, что линейный рост объема раствора мяты приводит к нелинейному увеличению максимумов поглощения и нелинейному смещению спектров в область более длинных волн. Смещение спектров в длинноволновую область можно объяснить увеличением размеров наночастиц серебра, а увеличение максимумов поглощения спектров связано с увеличением общего количества образующихся в коллоидном растворе наночастиц серебра. Отметим также, что полуширина  $\Delta\lambda$  спектров поглощения растворов 1–3 составляет порядка 100 нм, а для раствора 4 –  $\Delta\lambda = 120$  нм, т. е. происходит уширение спектра за счет более сильного влияния окружающей среды (химических элементов мяты) на плазмонный резонанс наночастиц серебра.

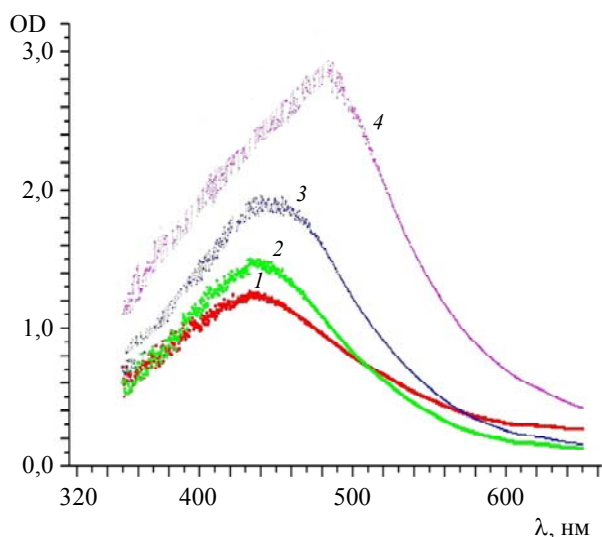
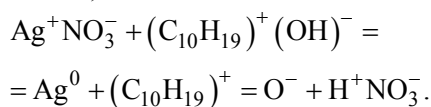


Рис. 2. Спектры оптического поглощения наночастиц в диапазоне 300–650 нм при разных количествах экстракта мяты, монотонно растущего от кривой 1 к кривой 4: раствор 1 – 0,04 мл экстракта, раствор 2 – 0,08 мл, раствор 3 – 0,16 мл, и раствор 4 – 0,32 мл. По осям графика отложены OD – оптическая плотность,  $\lambda$ , нм – длина волны излучения в нм.

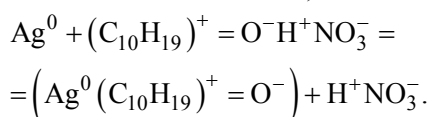
При анализе данных спектров поглощения рис. 2 были сделаны оценки размеров наночастиц серебра и их оболочки, а также дана оценка объемной доли серебра в коллоидном растворе  $f = 6 \times 10^{-5}$ . При этом использовалась классическая теоретическая модель металлических шаров [15, 16]. В этой модели спектр диэлектрической проницаемости коллоида может быть описан с помощью спектра диэлектрической проницаемости объемного металла и окружающей среды, а влияние размера частиц учитывается как увеличение частоты столкновений электронов в металле. Анализ спектров поглощения с применением данной модели дает следующие результаты: средний размер наночастиц серебра для раствора 1 – 70 нм, для раствора 2 – 75 нм, для раствора 3 – 82 нм и для раствора 4 – 100 нм. Полученные размеры для смешанных растворов 1–4 хорошо согласуются с данными просвечивающего электронного микроскопа.

Можно предположить, что физико-химический процесс создания наночастиц серебра состоит из следующих стадий, которые мы проиллюстрируем на примере использования в качестве окислителя ментола.

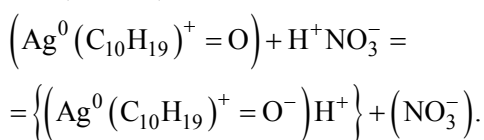
1) Восстановление атомов серебра (химическая реакция):



2) Образование зародышей (Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие)



3) Рост и образование наночастиц серебра (мицелл), состоящих из металлического ядра  $\text{Ag}^0$ , оболочки  $(\text{C}_{10}\text{H}_{19})^+ = \text{O}^-$  и противоионов  $\text{H}^+$ :



Рассмотрим и проанализируем коллоидные растворы второй группы, т. е. смешанные водные растворы мяты с  $\text{AgNO}_3$  в присутствии редкоземельных ионов. Результаты, полученные для указанных выше солей редких земель, оказываются качественно вполне аналогичными, отличаясь в основном количественно. Частицы, содержащиеся в растворах второй группы, исследовались на просвечивающем электронном микроскопе с целью оценки их формы и размеров.

На рис. 3 приведена ТЕМ-фотография частиц, полученных в случае ионов  $Tm^{3+}$ . Из рис. 3 видно, что наночастицы серебра имеют форму, близкую к сферической и размеры, изменяющиеся в пределах от 60 до 120 нм. Из рис. 3 также хорошо видно, что наночастицы серебра окружены оболочками, содержащими ионы тулия, с размерами менее 50 нм. С учетом того, что добавленные к коллоиду соли редких земель не участвовали в реакции восстановления коллоидных частиц серебра, трехвалентные ионы  $Re^{3+}$  могли фигурировать лишь в качестве противоионов при формировании внешней оболочки частиц Ag. В случае использования экстракта мяты помимо ментола в указанных процессах существенную роль могут играть и другие продукты метаболизма.

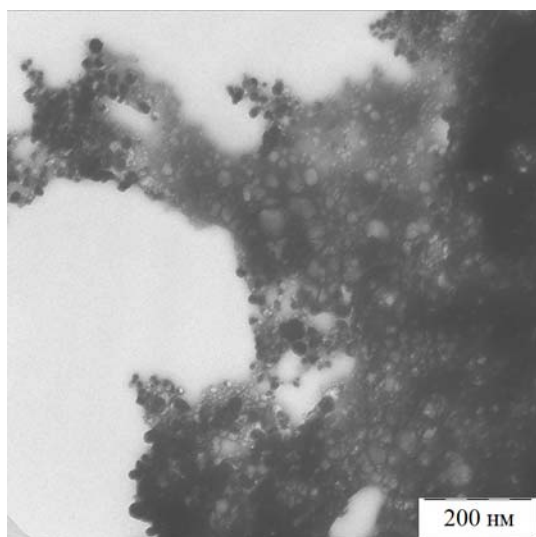


Рис. 3. ТЕМ-изображение конгломератов наночастиц Ag, полученных в присутствии ионов  $Tm^{3+}$ .

Были сняты спектры поглощения отдельно для ионов тулия и диспрозия (используя водные растворы соли  $TmCl_3$  и  $DyCl_3$ ). Эти спектры отражены на рис. 4. На рис. 5 приведены спектры поглощения первой группы растворов в присутствии ионов  $Tm^{3+}$ . Спектры поглощения были измерены при температуре  $t = 20$  °С. Из рис. 4 и 5 хорошо видно, что спектры поглощения имеют характерные полосы поглощения с максимумами, соответствующими длине волны 430 нм, связанной с плазмонным резонансом наночастиц серебра (см. рис. 5), и 456, 659, 685 и 782 нм, обусловленными электронными переходами в ионах тулия, и 450, 475, 753, 807 и 910 нм максимумы поглощения в ионах диспрозия.

Из рис. 4 и 5 можно отметить следующие экспериментальные факты.

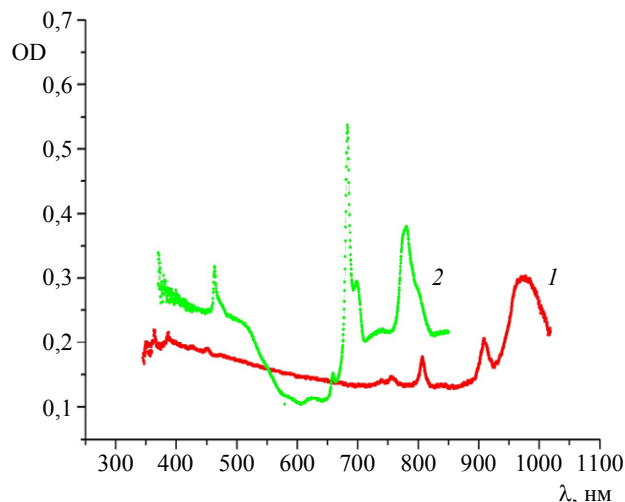


Рис. 4. Спектры поглощения раствора соли тулия (кривая 2) и соли диспрозия (кривая 1).

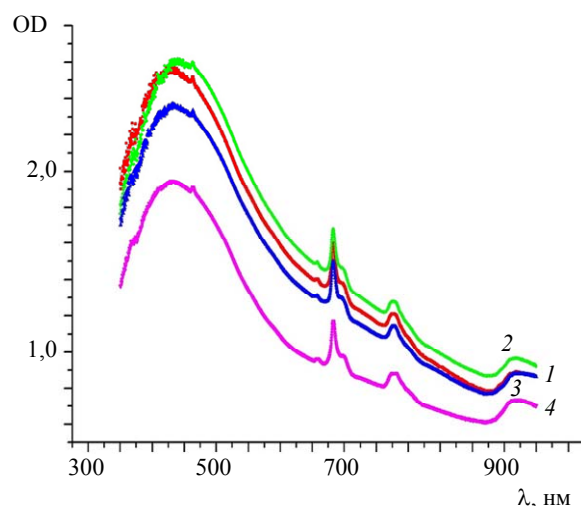


Рис. 5. Спектры поглощения наночастиц серебра в присутствии ионов тулия для разных растворов: раствор 1 – 0,04 мл экстракта, раствор 2 – 0,08 мл, раствор 3 – 0,16 мл, и раствор 4 – 0,32 мл

С увеличением количества экстракта мяты:

1. интенсивность максимума поглощения, связанного с наночастицами серебра, изменяется немонотонно, сначала возрастая, а затем уменьшаясь;
2. смещения максимума поглощения в наночастицах Ag в длинноволновую область спектра практически не происходит;
3. интенсивность максимумов спектров поглощения, связанных с ионами тулия  $Tm^{3+}$ , практически не изменяется;
4. смещения максимумов поглощения  $Tm^{3+}$  в длинноволновую область спектра не происходит.

Уменьшение интенсивности максимума поглощения наночастиц Ag связано с уменьшением количества образующихся наночастиц, а отсутствие смещения максимума спектра в длинновол-

новую область можно объяснить одинаковостью размера получаемых наночастиц Ag.

Итак, можно констатировать следующее: ионы тулия препятствуют росту размера наночастиц серебра с увеличением концентрации раствора мяты и создают условия для уменьшения общего количества образующихся наночастиц серебра.

### Заключение

В данной работе методом «зеленого» синтеза были получены наночастицы серебра, модифицированные редкоземельными ионами. Измерены и изучены спектры поглощения полученных коллоидов, а также данные электронной микроскопии синтезированных наночастиц Ag. Определены форма (в основном сферическая), размеры наночастиц серебра и их оболочки, оценена объемная доля серебра в коллоидном растворе. Обнаружено, что в коллоидных растворах в отсутствие редкоземельных ионов количество наночастиц серебра и их размеры растут с увеличением концентрации раствора мяты, а в растворах в присутствии ионов тулия размеры образующихся наночастиц Ag практически не изменяются, а их количество меняется немонотонно. Можно сделать заключение об опосредованном влиянии ионов тулия на размеры и количество образующихся наночастиц серебра, полученных методом «зеленого» синтеза.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Geddes Ch. D. Metal-enhanced fluorescence nanoparticles. Patent US 20090022766 A1.
2. Contreras-Caceres R., Sierra-Martin B., Fernandes-Barbero A. Ch. 7 in *Microsensors*. Ed I. Minin, 2011. Available at: <http://www.e-booksdirectory.com/details.php?ebook=6386>
3. Chen G. et al. // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15. P. 7400.
4. Zhang F. *Photon upconversion materials*. - Springer, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2015.
5. Di Bartolo B., Collins J., Silvestri L., et al. *Nano-Structures for Optics and Photonics* - Springer, 2015.
6. Park W., Lu D., Ahn S. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44. P. 2940.
7. Xu W. et al. // *Scientific Rep.* 2014. Vol. 4. P. 1.
8. Krutyakov Yu. A. et al. // *Russian Chem. Rev.* 2008. Vol. 77. P. 233. See: [http://www.turpion.org/php/paper.phtml?journal\\_id=rc&paper\\_id=3751](http://www.turpion.org/php/paper.phtml?journal_id=rc&paper_id=3751)
9. Eyanoff D. D., Chumanov G. // *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 6. P. 1221.
10. Ahmed S. et al. // *J. Adv. Res.* 2016. Vol. 7. P. 17.
11. Mittal A. K., Chisti Y., Banerjee U. C. // *Biotechnology Adv.* 2013. Vol. 31. P. 346.
12. Basiuk V. A., Basiuk E. V. *Green Processes for Nanotechnology*. - Springer, 2015.
13. Kumar-Parashar U. K., Saxena P. S., Srivastava A. // *J. Nanomater. Biostructures*. 2009. Vol. 4. P. 159. Available at: <http://www.chalcogen.ro/1Kumar-Parashar.pdf>
14. Pysh'ev R. O., Kolobkova E. V. // *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*. 2015. Vol. 15. No. 3. P. 443.
15. Хлебцов Н. Г. // *Квантовая электроника*. 2008. Т. 38. № 6. С. 504.
16. Amjad R. J. et al. // *Measurement*. 2015. Vol. 74. P. 87.

PACS: 78.20.Ci

## Preparation of silver nanoparticles by the "green" synthesis method in the presence of rare-earth ions

S. I. Rasmagin, L. A. Apresyan, V. I. Krysh Tob, and V. I. Krasovskii

Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences  
38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia  
E-mail: rasmus123@yandex.ru

Received December 22, 2017

*Functionalization of ions of rare-earth metals with noble metal nanoparticles by different methods makes possible to create materials with new optical properties. The effect of rare-earth element ions ( $Dy^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  and  $Eu^{3+}$ ) on the characteristics of silver nanoparticles obtained by the "green" synthesis method using the mint extract was studied. The appearance of shells containing rare-earth ions was noted, as well as the change in the characteristics of the silver nanoparticles obtained depending on the concentration of the mint extract.*

**Keywords:** silver nanoparticles, plasmon resonance, optical absorption spectrum, spectra of rare-earth metals.

## REFERENCES

1. Ch. D. Geddes, *Metal-enhanced fluorescence nanoparticles*. Patent US 20090022766 A1.
2. R. Contreras-Caceres, B. Sierra-Martin, and A. Fernandes-Barbero. *Ch. 7 in Microsensors*. Ed I. Minin, 2011. Available at: <http://www.e-booksdirectory.com/details.php?ebook=6386>
3. G. Chen et al., *Nano Lett.* **15**, 7400 (2015)
4. F. Zhang, *Photon upconversion materials* (Springer, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2015).
5. B. Di Bartolo, J. Collins, L. Silvestri, et al., *Nano-Structures for Optics and Photonics* (Springer, 2015).
6. W. Park, D. Lu, and S. Ahn. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2940 (2015).
7. W. Xu et al. *Scientific Rep.* **4**, 1 (2014).
8. Yu. A. Krutyakov et al., *Russian Chem. Rev.* **77**, 233 (2008).
9. D. D. Evanoff and G. Chumanov. *Chem. Phys. Lett.* **6**, 1221 (2005).
10. S. Ahmed et al., *J. Adv. Res.* **7**, 17 (2016).
11. A. K. Mittal, Y. Chisti, and U. C. Banerjee., *Biotechnology Adv.* **31**, 346 (2013).
12. V. A. Basiuk and E. V. Basiuk, *Green Processes for Nanotechnology* (Springer, 2015).
13. U. K. Kumar-Parashar, P. S. Saxena, and A. Srivastava, *J. Nanomater. Biostructures.* **4**, 159 (2009). Available at: <http://www.chalcogen.ro/1Kumar-Parashar.pdf>
14. R. O. Pysh'ev and E. V. Kolobkova, *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics.* **15** (3), 443 (2015).
15. N. G. Khlebtsov, *Quantum Electronics* **38** (6), 504 (2008).
16. R. J. Amjad et al., *Measurement.* **74**, 87 (2015).