

*I wonder what's down there? – asked Alice, peering down the rabbit-hole.
There's plenty of room at the bottom, – answered Richard Feynman from the abyss.*

Дорогие друзья!

Ещё в прошлом веке обладатель самой престижной награды Национальной академии наук США Public Welfare Medal физик Нил Лейн сказал: «Если бы меня спросили, какая область науки может обеспечить нам прорыв в будущее, я бы назвал нанотехнологии». В наши дни общий экономический эффект от внедрения нанотехнологий достигает сотен миллиардов долларов, а сфера применения наноматериалов охватывает самые разные области.

Развитие новых направлений в науке и технике требует притока высококвалифицированных кадров, и сегодня элементы курса нанотехнологий вводятся в школьную программу, а многие вузы готовят профильных специалистов. При этом учебной литературы в области постановки нанотехнологического эксперимента выпускается явно недостаточно. Настоящая книга – одна из первых попыток систематизации наиболее интересных, по мнению авторов, и изложенных в научно-популярной форме методик получения наноматериалов (от самых простых до имеющих реальное прикладное значение).

Большинство методик полностью авторские, остальные скрупулёзно отобраны, тщательно проверены, частью усовершенствованы. Они не требуют длительного времени и соблюдения особо жёстких условий. При этом подразумевается, что читатели обладают опытом в проведении химического эксперимента и определенными знаниями в области химии и физики. Не огорчайтесь, если эксперимент не удаётся с первого раза: в материаловедении поведение систем бывает непредсказуемым; возможно, надо уточнить параметры процесса или запастись более качественными реактивами; кроме того, крайне важна чистота лабораторной посуды.

Все методики неоднократно испытаны авторами и их коллегами, аспирантами и студентами; особая благодарность – к. х. н. А. Е. Баранчикову, к. х. н. О. С. Ивановой, Т. О. Шекуновой, М. А. Теплоноговой. Рекомендуемые реактивы перечислены в Приложении; в каждой главе приведены пиктограммы опасности СГС, соответствующие используемым реактивам. «Практикум» рассчитан на несложную экспериментальную базу, но для детального анализа наноматериалов потребуется современное оборудование, что предполагает сотрудничество с соответствующей лабораторией вуза или научно-исследовательского института. Отметим, что помимо перечисленной лабораторной посуды вам могут понадобиться вспомогательные ёмкости из базового набора, имеющегося в каждой химической лаборатории.

Авторы с благодарностью рассмотрят предложения по новым задачам и объектам исследования, будут признательны за указание на возможные неточности и опечатки: seroform@gmail.com (А. Б. Щербakov), vk.ivanov@gmail.com (В. К. Иванов).

Книга предназначена для школьников старших классов и студентов, а также преподавателей химии и материаловедения.

ГЛАВА

1

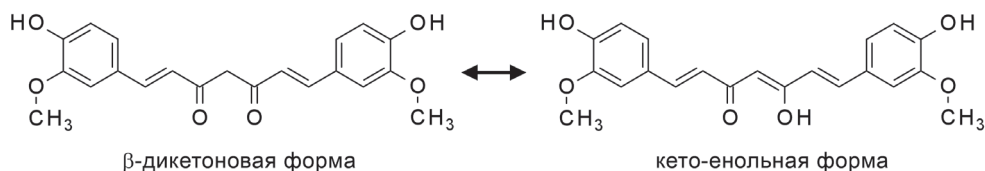
ЗЕЛЁНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КУРКУМИНА

Описание объекта исследований



Куркумин – биологически активный компонент корневища куркумы (*Curcuma longa* L.), растения семейства имбирных [1]. Куркумин представляет собой липофильный полифенол, он практически нерастворим в воде при кислых и нейтральных значениях pH. Куркумин – β-дикетон, который находится в равновесном состоянии со своей енольной формой, его соли в водных щелочных растворах растворимы, но быстро

(в течение нескольких часов) разрушаются. Наличие в молекуле двух фенольных колец с гидроксильными группами и сопряжённой системы двойных связей придаёт куркумину мощные антиоксидантные свойства [2]. Куркумин обладает противовоспалительным действием, угнетает развитие грибков, амёб, бактерий и вирусов. Современные исследования подтверждают терапевтический эффект куркумина против



некоторых форм рака [3]. Однако клинический результат лимитируется низкой растворимостью и биодоступностью куркумина. Таким образом, куркумин – перспективный объект для исследований с целью создания наноразмерных готовых лекарственных форм и нанофармацевтических препаратов [4, 5].

Описание задачи

Получение золя наночастиц куркумина методом замены растворителя. Использование в качестве основного вещества и вспомогательных реактивов натуральных продуктов («зелёные» объект и метод синтеза). Оценка влияния стабилизаторов на размер частиц и внешний вид получаемого золя (опционально).

Реактивы, необходимые для работы

1. Куркума, порошок (можно приобрести в отделе специй гастрономического магазина).
2. Этиловый спирт, C_2H_5OH .
3. Вода дистиллированная.
4. Гексан, C_6H_{14} (опционально).
5. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(C_6H_9NO)_n$ (опционально).
6. Мальтодекстрин, декстрозный эквивалент DE 10–12 (опционально).



Оборудование, необходимое для работы*

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.
2. Стекланная палочка – 1 шт.
3. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
4. Стекланная воронка – 1 шт.
5. Чашка Петри (опционально) – 1 шт.

*Посуда для дозирования (мерные цилиндры) и для приготовления исходных растворов в перечнях, как правило, не указана.

6. Фильтр «синяя лента».
7. Весы электронные лабораторные.
8. Магнитная мешалка (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр (например, Perkin Elmer Lambda).
2. Анализатор размеров частиц методом динамического светорассеяния (например, Malvern Instruments Zetasizer Nano).
3. Ультрафиолетовая лампа «чёрного света» (лампа Вуда).

Описание эксперимента

1. Получение экстракта куркумина

30 г порошкообразной куркумы заливают 100 мл гексана, тщательно перемешивают, выдерживают 10–15 минут и фильтруют (промывка от жирорастворимых примесей, опционально). Остаток на фильтре сушат, порошок заливают 100 мл спирта, выдерживают при периодическом перемешивании 24 часа, экстракт отделяют фильтрованием. Осадок снова заливают 50 мл спирта, выдерживают 12 часов, фильтруют. Для полноты экстракции процесс повторяют четыре раза, до соломенно-жёлтого цвета фильтрата. Отфильтрованные растворы объединяют, в результате получается 200 мл спиртового раствора куркумина. Спиртовой экстракт куркумина желательно хранить в тёмном прохладном месте.

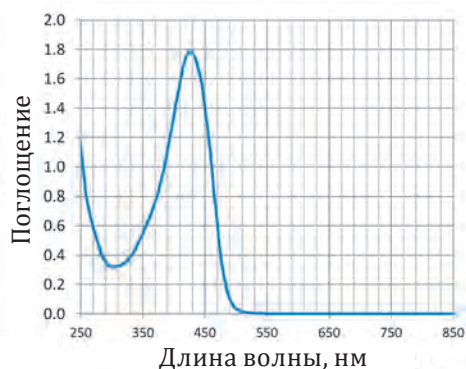
Анализируют раствор куркумина в спирте (опционально). Отбирают 0.1 мл полученного спиртового экстракта и разводят в 10 мл спирта. Снимают спектр поглощения раствора (или измеряют оптическую плотность на длине волны 430 нм) в кювете толщиной 1 см. Концентрация куркумина в спиртовом экстракте рассчитывается по формуле: $C = D/\varepsilon \cdot M \cdot 100$, где C – концентрация куркумина в экстракте, мг/мл; D – оптическая плотность спиртового раствора при 430 нм; ε – молярный коэффициент экстинкции спиртового раствора кур-

кумина, $\varepsilon = 27470 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [6]; M – молекулярная масса куркумина, $M = 368.4 \text{ г/моль}$. Как правило, коммерческая куркума содержит не более 1–2% куркумина. Следовательно, полученный раствор будет содержать примерно 2 мг/мл куркумина.

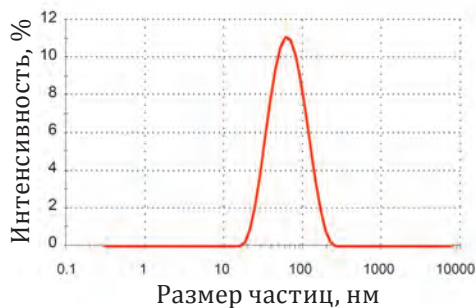
2. Получение золя наночастиц куркумина

Метод замены растворителя состоит в том, что истинный раствор какого-либо вещества добавляют в большой объём другой жидкости, которая является для этого вещества плохим растворителем, но хорошо смешивается с исходным растворителем.

В стакан наливают 50 мл дистиллированной воды и приливают 1 мл спиртового раствора куркумина при быстром перемешивании с помощью магнитной мешалки или стеклянной палочки. Образуется прозрачный опалесцирующий раствор наночастиц (золь). Раствор можно проанализировать на содержание куркумина, размер и дзета-потенциал (заряд) коллоидных частиц (опционально). Содержание курку-



мина лучше определять спектрофотометрически, а размер частиц и дзета-потенциал – методом динамического светорассеяния. На рисунках приведены спектр поглощения и распределение по размеру частиц куркумина в золе с концентрацией 25 мг/л (размер частиц в среднем 70 нм, дзета-потенциал около -10 мВ).



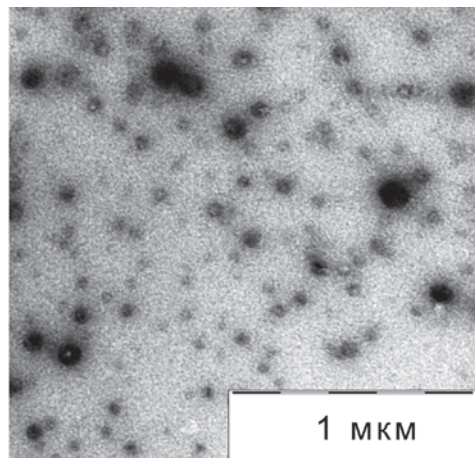
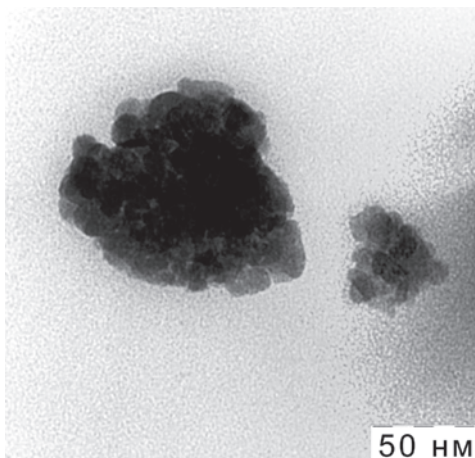
При повышении концентрации куркумина (например, при добавлении ещё 9 мл исходного спиртового раствора) водный золь мутнеет из-за роста наночастиц и увеличения степени их агрегированности.



Чтобы ограничить размер частиц в золе при смене растворителя и уменьшить их агрегированность, в раствор можно ввести стабилизатор (опционально). Хорошим «экологическим» стабилизатором куркумина являются

природные полисахариды, например мальтодекстрин (патока) – низкомолекулярный продукт ферментативного расщепления крахмала. Введение в полученный раствор 200 мг мальтодекстрина стабилизирует частицы куркумина, и раствор становится более прозрачным. Ещё более эффективным стабилизатором является поливинилпирролидон. Добавление 200 мг ПВП позволяет сделать золь куркумина совершенно прозрачным. На фотографии показаны соответствующие системы (слева направо): без стабилизатора, с добавлением мальтодекстрина, с добавлением ПВП.

Используя ПВП, можно получить готовую препаративную форму куркумина в виде сухого порошка (опционально). К 10 мл исходного спиртового раствора куркумина, содержащего примерно 20 мг основно-



го вещества, добавляют 400 мг ПВП, перемешивают до растворения, выливают в чашку Петри и высушивают при нормальных условиях в тёмном месте. Полученный коричневый порошок может храниться длительное время без разложения в тёмном прохладном месте и легко редуспергируется в воде с образованием прозрачного золя наночастиц куркумина. На микрофотографиях с разным увеличением показаны агрегаты наночастиц куркумина, стабилизированных ПВП.

Дальнейший текст рекомендуется к прочтению только совершеннолетним нанотехнологам, поскольку речь в нём идёт о слабоалкогольном напитке.

Вот его возможные компоненты:

- сок красного яблока (сладкий) – 150 мл;
- долька лайма;
- кружок апельсина;
- спиртовой экстракт куркумина – 10 мл;
- лёд.

Вам также потребуются ложка и трубочка.

Как приготовить:

- наполнить стакан (хайбол) кубиками льда доверху;
- налить яблочный сок;
- выдавить дольку лайма;
- добавить спиртовой экстракт куркумина;
- размешать коктейльной ложкой;
- вставить трубочку, украсить стакан кружком апельсина.

В яблочном соке содержатся пектины – полисахариды, которые, так же как мальтодекстрин, стабилизируют наночастицы куркумина, а лайм создаёт кислую среду, в которой куркумин длительное время устойчив. Внимание! Куркумин имеет жгучий привкус, из-за чего крепость напитка кажется выше, чем есть на самом деле. В качестве рабочего названия предлагается вариант «нанококтейль» – а разве нет?

Примечание

Специально для тех, кто уже понял, что речь в этой главе идёт о «съедобных» наночастицах и экологически чистом («зелёном») способе их синтеза, но задаётся вопросом, почему в заглавии слово «зелёный» не взято в кавычки. Посмотрите на полученный куркуминовый золь (или стакан с коктейлем) в свете УФ-лампы. Наночастицы куркумина действительно зелёные – им присуща люминесценция (правда, не очень яркая: квантовый выход в спирте меньше 10%) на длине волны $\lambda = 549$ нм. Так что с точки зрения знаков препинания здесь всё правильно, наночастицы зелёные во всех смыслах.

Дополнительные факты

Помимо фармацевтики и медицины куркумин применяется в пищевой промышленности в качестве красителя, его номер в международном классификаторе пищевых добавок E100.

Полезная литература

1. Chainani-Wu N. Safety and anti-inflammatory activity of curcumin: a component of tumeric (*Curcuma longa*) // *Journal of Alternative & Complementary Medicine*. 2003. V. 9 (1). P. 161–168.
2. Menon V.P., Sudheer A.R. Antioxidant and anti-inflammatory properties of curcumin // *The molecular targets and therapeutic uses of curcumin in health and disease*. Springer US, 2007. P. 105–125.
3. Kuttan R., Bhanumathy P., Nirmala K., George M.C. Potential anticancer activity of turmeric (*Curcuma longa*) // *Cancer Letters*. 1985. V. 29 (2). P. 197–202.
4. Tsai Y.M., Chien C.F., Lin L.C., Tsai T.H. Curcumin and its nano-formulation: the kinetics of tissue distribution and blood-brain barrier penetration // *International Journal of Pharmaceutics*. 2011. V. 416 (1). P. 331–338.
5. Yallapu M.M., Jaggi M., Chauhan S.C. Curcumin nanoformulations: a future nanomedicine for cancer // *Drug Discovery Today*. 2012. V. 17 (1). P. 71–80.
6. Chignell C.F., Bilski P., Reszka K.J. et al. Spectral and photochemical properties of curcumin // *Photochemistry and Photobiology*. 1994. V. 59 (3). P. 295–302.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА: СИНТЕЗ БОРГИДРИДНЫМ МЕТОДОМ

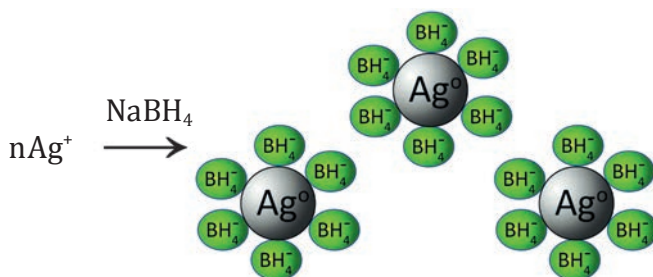
Описание объекта исследований

Наночастицы серебра (наряду с золотом) являются сегодня одним из самых исследуемых нанообъектов. Поиск на сайте Google Scholar по ключевой фразе «silver nanoparticles» даёт более 300 тысяч ссылок на научные работы и книги. Наиболее изучены водные золи, содержащие сферические наночастицы серебра размером 10–80 нм. Методы получения таких зольей описаны во многих источниках [1–4]; самыми распространёнными являются методы восстановления ионов Ag^+ боргидридом или органическими соединениями (в том числе цитратный метод и многочисленные «зелёные» подходы).

Реакция химического восстановления ионов серебра легко протекает в присутствии боргидрида натрия [5]:



при этом образуются металлические наночастицы размером 12 ± 2 нм. Максимум полосы плазмонного поглощения таких наночастиц расположен около 400 нм, полная ширина полосы на уровне половинной ампли-



туды составляет 50–70 нм. При этом боргидрид выступает в роли и восстановителя, и стабилизатора наночастиц.

Если боргидрид взят в недостатке, это приводит не только к неполному восстановлению ионов серебра, но и к снижению стабильности золя. Боргидрид-ион сорбируется на поверхности наночастиц непрочно, стабильность золя серебра, полученного восстановлением NaBH_4 , можно нарушить даже механическим воздействием.

Описание задачи

Освоение методики синтеза ультрамалых наночастиц серебра боргидридным способом и изучение свойств золя.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Серебро азотнокислое, AgNO_3 .
3. Боргидрид натрия, NaBH_4 .
4. Моющее средство для посуды.
5. Хромовая смесь.
6. Спирт (или спиртовой раствор КОН) для промывки.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 2 шт.
2. Стекланная пипетка объёмом 10 мл – 1 шт.
3. Стекланный кристаллизатор (или низкий широкий стакан) – 1 шт.
4. Лёд колотый (или кубиками).
5. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
6. Магнитная мешалка.

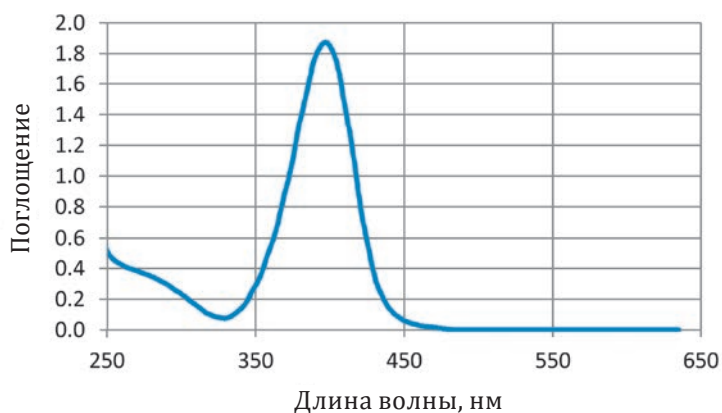
Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

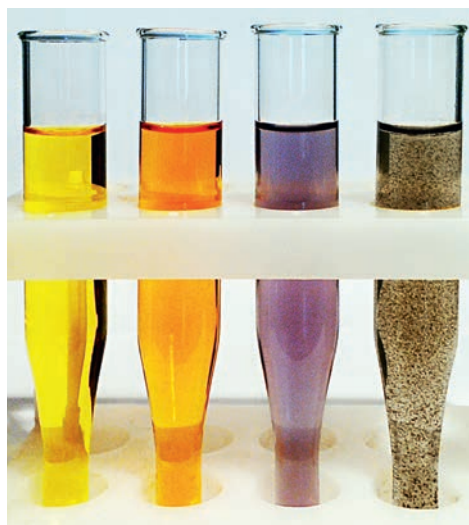
Описание эксперимента

Тщательно промывают всю стеклянную посуду любым моющим средством, затем хромовой смесью, спиртом (лучше спиртовым раствором КОН) и дистиллированной водой. Готовят базовые растворы боргидрида натрия (2.0 мМ) и нитрата серебра (1.0 мМ). В стеклянный стаканчик объёмом 50 мл наливают 30 мл раствора NaBH_4 и охлаждают на ледяной бане (в стеклянном кристаллизаторе, наполненном смесью колотого льда и воды). Стаканчик устанавливают на магнитную мешалку и при интенсивном перемешивании по каплям добавляют в него 10 мл раствора AgNO_3 (примерно 1 капля в секунду). Процесс прикапывания должен закончиться приблизительно за 3 минуты, после добавления всего количества соли серебра раствор приобретает ярко-жёлтую окраску; мешалку останавливают. Данный раствор достаточно устойчив – в соответствующих условиях может храниться многие месяцы без признаков седиментации.

Изучают полученный золь серебра с помощью доступного аналитического оборудования (электронный микроскоп, спектрофотометр).



Сразу после завершения синтеза (остановки мешалки) отбирают аликвоту в пробирку, затем снова включают мешалку и продолжают перемешивание жёлтого раствора, отбирая последующие аликвоты. При перемешивании наблюдаются агрегация наночастиц серебра и изменение цвета: сначала золь становится оранжевым, затем грязно-фиолетовым и, наконец, в нём образуются чёрные хлопья, выпадающие в осадок (см. фотографию).



Примечания

1. Боргидрид натрия в растворе неустойчив и быстро теряет активность; используйте только свежеприготовленные растворы. Раствор нитрата серебра нельзя держать на свету; если не предполагается его немедленно использовать, храните в склянке из тёмного стекла в прохладном месте в стороне от солнечных лучей.
2. В базовых растворах мольная концентрация боргидрида натрия превосходит концентрацию нитрата серебра ровно в два раза, получаемый при этом золь стабилен при хранении. Если исходная концентрация NaBH_4 больше или (особенно) меньше удвоенной концентрации серебра (1.0 мМ), образующийся золь серебра неустойчив [5]:

$[\text{NaBH}_4] / [\text{AgNO}_3]$	Время до разрушения коллоидного раствора, мин
2.0	Стабилен
2.1	~30
1.9	~20
1.8	~5

3. Наночастицы серебра являются светочувствительными и способны испытывать трансформации при освещении. Так, если жёлтый золь экспонировать под яркой натриевой лампой (OSRAM NAV-T70-W, $\lambda = 589$ нм) в течение нескольких часов, его окраска станет синей за счёт изменения габитуса частиц – сферы превратятся в треугольники [6].
4. Хромовая смесь представляет собой 5% раствор триоксида хрома CrO_3 в концентрированной серной кислоте (по массе). Растирают в фарфоровой чашке ~10 г дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до состояния порошка, приливают 100 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревают на водяной бане при помешивании стеклянной палочкой до полного растворения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Хромовой смесью обрабатывают посуду на протяжении 2–3 минут.

Полезная литература

1. El-Nour K.M. A., Eftaiha A.A., Al-Warthan A., Ammar R.A. Synthesis and applications of silver nanoparticles // *Arabian Journal of Chemistry*. 2010. V. 3 (3). P. 135–140.
2. Panáček A., Kvítek L., Pucek R. et al. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V. 110 (33). P. 16248–16253.
3. Nair L.S., Laurencin C.T. Silver nanoparticles: synthesis and therapeutic applications // *Journal of Biomedical Nanotechnology*. 2007. V. 3 (4). P. 301–316.
4. Tran Q.H., Le A.T. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2013. V. 4 (3). P. 033001.
5. Mulfinger L., Solomon S.D., Bahadory M. et al. Synthesis and study of silver nanoparticles // *Journal of Chemical Education*. 2007. V. 84 (2). P. 322–325.
6. Jia H., Xu W., An J. et al. A simple method to synthesize triangular silver nanoparticles by light irradiation // *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2006. V. 64 (4). P. 956–960.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА НА ТКАНИ: ТЕРАПИЯ РАН И... «НАНОСЕРЕБРЯНЫЕ» НОСКИ

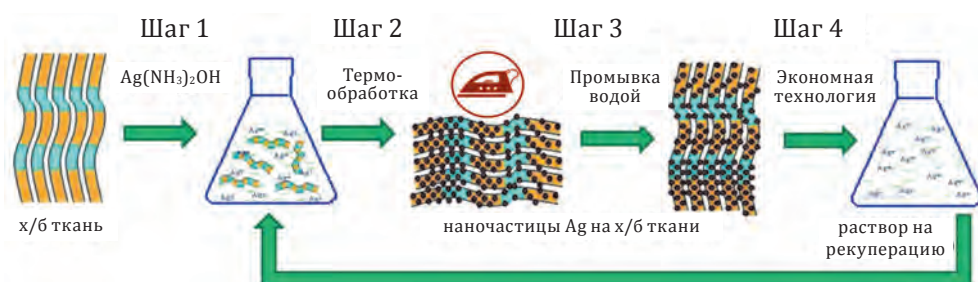
Описание объекта исследований

В последнее время всё больший интерес привлекает использование наночастиц серебра в качестве антимикробного компонента перевязочных материалов для лечения ран (wound dressing) [1–5]. Известно много способов нанесения наночастиц серебра на различные натуральные и синтетические ткани – от простой пропитки до использования ионной пушки. Первоначально чаще всего использовали метод вымачивания ткани в готовом коллоидном растворе серебра; сегодня наиболее распространёнными являются методы восстановления серебра непосредственно на поверхности ткани в растворе (водном или органическом). Полученные таким образом наночастицы Ag гораздо прочнее держатся на волокне, чем нанесённые пропиткой. В состав ванны входят разнообразные восстановители, в том числе и «зелёные» реагенты (например, в работе [6] в этом качестве используют экстракт листьев эвкалипта и фикуса):



Для усиления адгезии частиц применяют дополнительные связующие или используют механические приёмы: например, хлопчатобумажную ткань в растворе нитрата серебра в смеси вода/этиленгликоль подвергают ультразвуковому воздействию [7]. К недостаткам методов нанесения

из раствора относится то, что часть серебра восстанавливается не на ткани (в объёме раствора) и теряется. В то же время восстановление ионов серебра можно проводить непосредственно на ткани – в том объёме растворителя (воды), который она может впитать. Таким образом, регулируя концентрацию раствора и степень влажности ткани (отжим), можно регулировать количество наночастиц на поверхности. В этом случае исходный раствор соли серебра можно использовать многократно – до полной выработки. Для восстановления на поверхности ткани лучше всего подходит аммиачный комплекс серебра, изготовленный способом, описанным в главе 8; такой комплекс легко подвергается термодеструкции при умеренных температурах, например, в термошкафу или при локальном нагреве (при проглаживании обработанной ткани утюгом):



Описание задачи

Освоение методики нанесения наночастиц серебра на поверхность ткани.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Серебро азотнокислое, AgNO_3 .
3. Аммиак водный, NH_4OH .
4. Гидроксид натрия, NaOH .



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянная колба с притёртой крышкой объёмом 150 мл – 1 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 50 мл – 1 шт.
3. Стеклянная пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
4. Стеклянная палочка – 1 шт.
5. Лакмусовая бумага.
6. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
7. Электроутюг с отпаривателем.
8. Лоскут белой хлопчатобумажной ткани.
9. Моющее средство для белья (стиральный порошок).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

1. *Получение раствора аммиаката серебра – см. главу 8*
2. *Нанесение наноструктурированного покрытия серебра*

Лоскут белой х/б ткани тщательно стирают моющим средством для белья, прополаскивают несколько раз в проточной воде, затем в 0.1 М растворе гидроксида натрия и несколько раз в дистиллированной воде (пока лакмус не перестанет окрашиваться на щёлочь). Тщательно отжимают ткань и полностью погружают в раствор аммиаката серебра. Перемешивают стеклянной палочкой 3–5 минут, следя, чтобы вся ткань находилась ниже уровня жидкости. Извлекают ткань из раствора, слегка отжимают (чтобы не капало) и раскладывают на горизонтальной поверхности (стекле, пластике, полиэтиленовой плёнке). Когда ткань немного подсохнет, её переносят на гладильную доску. Проглаживают горячим утюгом при температуре 160–200°C (режим «шерсть, хлопок, лён с лавсаном, лён») в течение 5–7 минут. За счёт образования нано-

частиц металла ткань должна изменить окраску (см. фотографию: слева – ткань до обработки, справа – после нанесения наночастиц серебра):

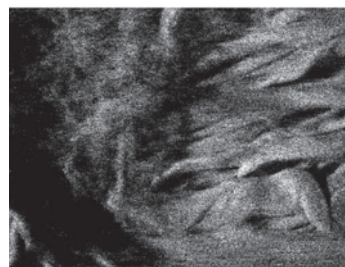
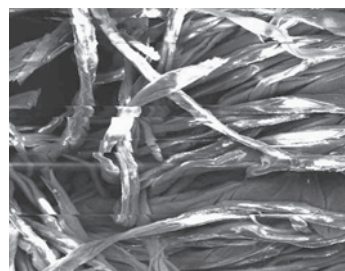
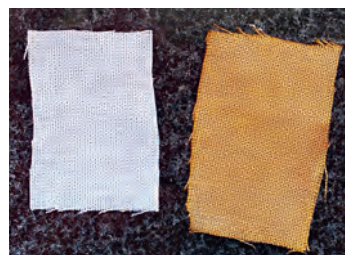


Опционально: затем ткань прополаскивают в проточной воде для удаления остатков продуктов реакции и не связанных с волокнами наночастиц, сушат и проглаживают в обычном режиме. Исследуют полученную ткань визуально или с помощью вспомогательного оборудования (микроскоп, спектрофотометр). На выполненных с различным увеличением микрофотографиях видно, что наночастицы серебра распределены равномерно по волокнам (светлые точки).

Постановку антибактериальных опытов продумайте самостоятельно.

Примечания

1. Хлопок, обработанный аммиаком серебра, начинает темнеть уже при сушке (ещё до термообработки). Это связано с тем, что целлюлоза (как высокомолекулярный $\beta[1\rightarrow4]$ полиглюкан) является восстановителем для солей и оксидов серебра (см. главу 6).
2. Во избежание неравномерного нанесения наночастиц серебра на ткань (появления пятен и разводов) (см. п. 1) не допускайте полного высыхания ткани перед началом термообработки (проглаживайте утюгом ещё влажную ткань).



3. Во избежание окрашивания кожи рук все работы с аммиаком серебра необходимо проводить в резиновых перчатках.
4. При проглаживании ткани выделяется аммиак, поэтому работы необходимо проводить в хорошо проветриваемом помещении.
5. Следует помнить, что при проглаживании обработанной ткани тёмные следы могут остаться на гладильной поверхности и на подошве утюга.
6. В раствор аммиака серебра можно добавить немного аммиака меди. Тогда при замачивании хлопчатобумажное волокно немного размягчится (целлюлоза растворяется в медноаммиачном растворе), а затем, после термообработки, вновь затвердеет – это обеспечит дополнительную фиксацию наночастиц. Более того, медь повысит противогрибковую (фунгицидную) активность наночастиц серебра.
7. Ткань (даже синтетическая), содержащая наночастицы серебра, никогда не будет электризоваться. Почему? Подсказка: измерьте электропроводность сухой и слегка влажной ткани до и после обработки наночастицами.

Дополнительные факты

- Для количественной оценки антимикробной активности текстиля широко распространён метод, разработанный American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC 100 method) [8]; обычно в тестах используют золотистый стафилококк (*Staphylococcus aureus*) и клебсиеллу пневмонии (*Klebsiella pneumoniae*).
- Осаждение коллоидного серебра из аммиачного комплекса на ткань известно уже давно, этот приём использовали для нанесения на ткань несмываемых меток. Например, в словаре Брокгауза и Ефрона читаем: *«Для метки белья требуются невыводимые чернила. Надёжнее других содержащие серебро: 1 грамм ляписа* растворяют в малом количестве воды, прибавляют нашатырного спирта понемногу, пока образовавшийся осадок не растворится. В другом сосуде растворяют 2 грамма соды и 2,5 грамма гуммиарабика в небольшом количестве воды, смешивают оба раствора и нагревают в водяной бане,*

*пока образовавшийся осадок растворится и получится бурая жидкость... Для закрепления надо держать на солнце или прогладить горячим утюгом» [9] (*ляпис – устаревшее название нитрата серебра).*

- Любая потенциально полезная для практического применения научная разработка быстро становится коммерческой. Не является исключением и сфера перевязочных материалов: сегодня изделия из ткани, содержащей наночастицы серебра, активно продвигаются на массовый рынок. В ряде случаев применение подобных изделий вполне оправданно: например, «наносеребряные» носки актуальны там, где велик риск кожных инфекций, особенно грибковой этиологии (например, в условиях казармы). Освоив методику нанесения наночастиц серебра на ткань, самостоятельно изготовить такие носки не составит труда.

Полезная литература

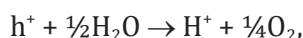
1. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials // *Biotechnology Advances*. 2009. V. 27 (1). P. 76–83.
2. Cooper R. A review of the evidence for the use of topical antimicrobial agents in wound care // *World Wide Wounds*. 2004. February: 1–11.
3. Leaper D. Appropriate use of silver dressings in wounds: international consensus document // *International Wound Journal*. 2012. V. 9 (5). P. 461–464.
4. Leaper D. J. Silver dressings: their role in wound management // *International Wound Journal*. 2006. V. 3 (4). P. 282–294.
5. Bergin S., Wraight P. Silver based wound dressings and topical agents for treating diabetic foot ulcers. The Cochrane Library, 2006.
6. Ravindra S., Mohan Y. M., Reddy N. N., Raju K. M. Fabrication of antibacterial cotton fibres loaded with silver nanoparticles via “Green Approach” // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. V. 367 (1). P. 31–40.
7. Perelshtein I., Applerot G., Perkas N. et al. Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity // *Nanotechnology*. 2008. V. 19 (24). P. 245705.
8. <https://www.aatcc.org/test/methods/>
9. Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона. В 82 т. и 4 доп. т. М.: Терра, 2001. 40726 стр.

ФОТОХРОМНЫЙ ЗОЛЬ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Описание объекта исследований

Фотохромизм – явление обратимого изменения окраски вещества под действием света (ИК, видимого, УФ). Различают физический и химический фотохромизм: физический фотохромизм возникает в результате перехода атомов или молекул из основного состояния в возбуждённое, при этом изменение окраски обусловлено изменением заселённости электронных уровней; химический фотохромизм обусловлен внутри- и межмолекулярными обратимыми фотохимическими реакциями.

Триоксид вольфрама – полупроводник с химическим типом фотохромизма [1, 2]. Стехиометрический WO_3 (соединение лимонно-жёлтого цвета) под действием света обратимо восстанавливается с образованием яркоокрашенных продуктов [3]:



Жёлтый ↔ Серо-голубой ↔ Голубой ↔ Синий ↔ Фиолетовый ↔ Коричневый

С уменьшением размера частиц скорость и полнота протекания фотохимических реакций WO_3 увеличиваются, особенно легко данный процесс идёт в водных золях (гидратированные наночастицы WO_3).

Описание задачи

Синтез и исследование свойств прозрачного фотохромного золя триоксида вольфрама, стабилизированного поливинилпирролидоном.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Вольфрамат натрия дигидрат, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$.
3. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(C_6H_9NO)_n$.
4. Катионообменная смола в Н-форме (например, Amberlite IR120).
5. Соляная кислота, HCl , 1 М раствор (опционально).
6. Индигокармин, $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.
2. Цилиндрическая делительная воронка объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Штатив лабораторный.
4. Стекланная палочка – 1 шт.
5. Мерный цилиндр объёмом 250 мл – 1 шт.
6. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
7. рН-индикаторная бумага.
8. Магнитная мешалка с нагревом.
9. Сушильный шкаф (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Электронный микроскоп.
2. Спектрофотометр.
3. Лазерная указка УФ-диапазона.

Описание эксперимента

Используем метод, описанный в работе [4].

1. Получение золя триоксида вольфрама

Делительную воронку закрепляют на штативе в вертикальном положении, на дно воронки помещают кусочек неплотной ткани (чтобы шарики ионообменной смолы не проходили через сливное отверстие) и загружают катионообменную смолу в объёме 200 мл. Опционально: если смола находится не в Н-форме, её необходимо сначала обработать соляной кислотой и тщательно промыть до нейтральной реакции выходящей промывной воды. Далее заполняют делительную воронку дистиллированной водой и закрывают сливной кран.

1.65 г вольфрамата натрия (0.005 моля) растворяют в 150 мл дистиллированной воды. Подставляют под делительную воронку стакан. Открывают сливной кран воронки таким образом, чтобы расход воды составлял не более 1–2 капель в секунду. По мере вытекания воды через верхнее отверстие делительной воронки понемногу добавляют раствор $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. С помощью индикаторной бумаги периодически контролируют значение pH раствора, вытекающего из воронки. Как только бумага начнёт окрашиваться в оранжевый цвет



(рН раствора снизится до значения <5), меняют стакан под делительной воронкой и начинают отбор элюата. Когда раствор вольфрамата натрия закончится, в воронку начинают добавлять дистиллированную воду. При этом продолжают контролировать значение рН выходящего из воронки раствора; как только индикаторная бумага перестаёт окрашиваться (рН раствора повышается до значения >6), кран делительной воронки закрывают и отбор прекращают.

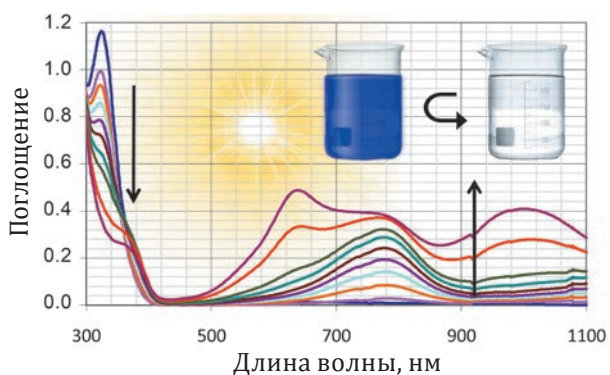
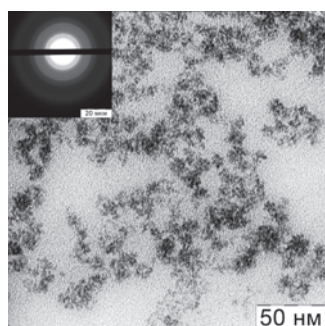
В результате образуется около 200 мл раствора, содержащего примерно 1 г WO_3 в виде вольфрамовой кислоты.

В стаканчик с полученным раствором добавляют 4 г поливинилпирролидона, устанавливают его на магнитную мешалку и перемешивают до полного растворения полимера. После этого включают нагрев и продолжают перемешивание раствора (не доводя до кипения) в течение 2–3 часов, в результате чего раствор частично упаривается (до $\sim 1/2$ первоначального объёма), а из вольфрамовой кислоты формируется золь гидратированного триоксида вольфрама, стабилизированный ПВП.

Полученный золь охлаждают и переносят в ёмкость для дальнейшего хранения. Исследуют свойства золя с помощью доступного оборудования (спектрофотометр, электронный микроскоп).

2. Наблюдение фотохромных свойств золя триоксида вольфрама

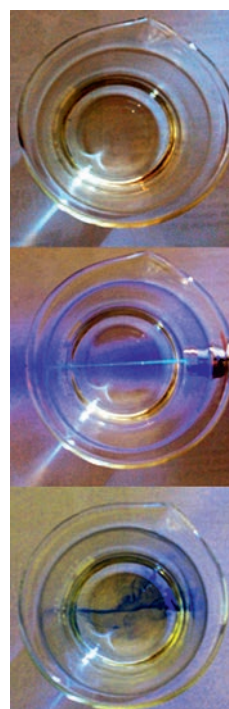
5–10 мл полученного золя помещают в стеклянный стаканчик и разбавляют дистиллированной водой до 100–200 мл, отмечают прозрачность и бесцветность раствора. Устанавливают стаканчик вблизи источника



яркого света (например, на освещённый солнцем подоконник). В течение нескольких минут жидкость в стакане последовательно становится голубой, ярко-синей, а потом и тёмно-синей. Если убрать стаканчик с подоконника в слабоосвещённое место, в течение нескольких минут золь обесцветится, и содержимое стаканчика будет опять напоминать обычную воду. Данный процесс обесцвечивания/окрашивания золя можно повторять многократно.

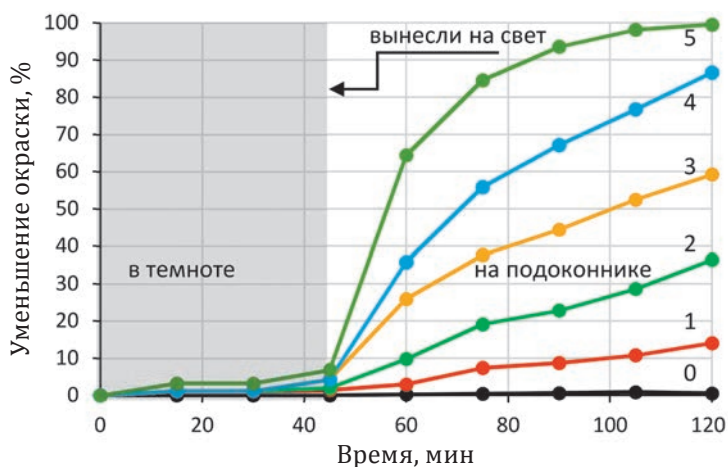
Примечания

1. Поливинилпирролидон выполняет функцию регулятора роста и стабилизатора наночастиц триоксида вольфрама. Если не использовать полимер, примерно через сутки прозрачное бесцветное содержимое стаканчика (золь) приобретёт бело-жёлтый непрозрачный вид (перейдёт в гель или выпадет в осадок).
2. С течением времени даже в присутствии ПВП полученный золь стареет: наночастицы WO_3 объединяются и укрупняются. При этом фотохромные свойства частиц ухудшаются.
3. Вместо Amberlite IR120 можно использовать любую доступную смолу сильнокатионного типа. Например, такую смолу можно извлечь из бытового фильтра для умягчения воды. При этом смола должна быть переведена в Н-форму обработкой раствором сильной (соляной) кислоты (с последующей промывкой).
4. Если под рукой имеется лазерная указка, работающая в УФ-диапазоне (405 нм), с полученным золем WO_3 можно провести ещё несколько любопытных экспериментов. Например, при пропускании лазерного луча через бесцветный золь после выключения лазера в растворе остаётся синяя полоса, которая в результате диффузионных процессов постепенно расплывается. На листке фильтровальной бумаги, предварительно



смоченном полученным золем и высушенном, можно писать, используя в качестве «ручки» тот же УФ-лазер. Тёмно-синие буквы остаются видимыми в течение нескольких часов, а потом исчезают. Такую фотохромную бумагу можно использовать многократно.

5. Полученный золь можно упарить и полностью высушить в сушильном шкафу при температуре не выше 80°C. Образовавшийся прозрачный композит наночастиц и полимера также обладает фотохромными свойствами, при этом скорость обесцвечивания композита «в блоке» гораздо меньше, чем в виде тонкой плёнки или золя.
6. Полученный золь можно зарядить в пустой картридж струйного принтера и наносить фотохромные изображения на любые подходящие поверхности. Такое изображение будет проявляться каждый раз, когда надпись будет подвергнута воздействию прямых солнечных лучей. (Внимание! Это может привести к поломке принтера!)
7. Полученный золь обладает фотокаталитическими свойствами, т.е. способен ускорять разложение под действием света различных соединений – например, органических красителей. Можно провести несложный эксперимент: в два стаканчика налить раствор красителя индигокармина, в один добавить несколько капель золя оксида вольфрама и поставить оба стаканчика на освещаемый солнцем подоконник. Через несколько минут краситель в стаканчике с золем полностью обесцветится. На рисунке показана динамика разло-



жения красителя (0.25 мМ) в темноте и на свету в присутствии WO_3 в разной концентрации: 0 – 0 мМ (контроль), 1 – 0.015 мМ, 2 – 0.03 мМ, 3 – 0.06 мМ, 4 – 0.09 мМ, 5 – 0.18 мМ [4].

Дополнительные факты

Окраска нестехиометрического триоксида вольфрама – пример поверхностного плазмонного резонанса [5], вызванного появлением носителей заряда в полупроводнике (как и в случае нестехиометрического сульфида меди, см. главу 16).

Полезная литература

1. He T., Yao J. Photochromic materials based on tungsten oxide // Journal of Materials Chemistry. 2007. V. 17 (43). P. 4547–4557.
2. Guo C., Yin S., Sato T. Tungsten oxide-based nanomaterials: morphological-control, properties, and novel applications // Reviews in Advanced Sciences and Engineering. 2012. V. 1 (3). P. 235–263.
3. Weil M., Schubert W.D. The beautiful colours of tungsten oxides // Newsletter. 2013. June. P. 1–9.
4. Popov A. L., Zholobak N. M., Balko O. I. et al. Photo-induced toxicity of tungsten oxide photochromic nanoparticles // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 2018. V. 178. P. 395–403.
5. Manthiram K., Alivisatos A. P. Tunable localized surface plasmon resonances in tungsten oxide nanocrystals // Journal of the American Chemical Society. 2012. V. 134 (9). P. 3995–3998.

НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

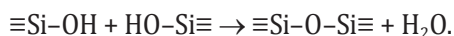
Описание объекта исследований

Коллоидные растворы диоксида кремния с узким распределением наночастиц по размеру являются «базовыми» для конструирования всевозможных наноструктур. Например, наночастицы SiO_2 используются в качестве основы для формирования полых нанооболочек (nanoshells), прежде всего, благородных металлов [1-3]; для получения опалоподобных структур – фотонных кристаллов (в виде плёнок и объёмных образцов) [4]; в качестве носителей для капиллярной хроматографии [5] и пр.

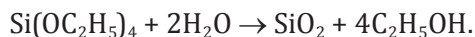
Для получения монодисперсных коллоидных микрочастиц SiO_2 в настоящее время широко используется метод Штобера (Stöber method) [6, 7], основанный на гидролизе алкоголятов кремния в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора. Метод Штобера позволяет проводить синтез частиц SiO_2 практически идеальной сферической формы в широком диапазоне диаметров – от десятков нанометров до нескольких микрометров. При синтезе по методу Штобера протекает реакция гидролиза:



за которой следует реакция конденсации:



Совокупная реакция имеет вид:



Описание задачи

Освоение методики получения монодисперсных золей диоксида кремния заданного размера.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Тетраэтоксисилан (ТЭОС), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.
3. Аммиак водный, NH_4OH .
4. Этиловый спирт безводный (этанол), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
5. Сульфат меди безводный, CuSO_4 (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 100 мл – 1 шт.
2. Стекланная пипетка объёмом 1 мл – 1 шт.
3. Стекланная пипетка объёмом 2 мл – 1 шт.
4. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
5. Магнитная мешалка.
6. Центрифуга (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

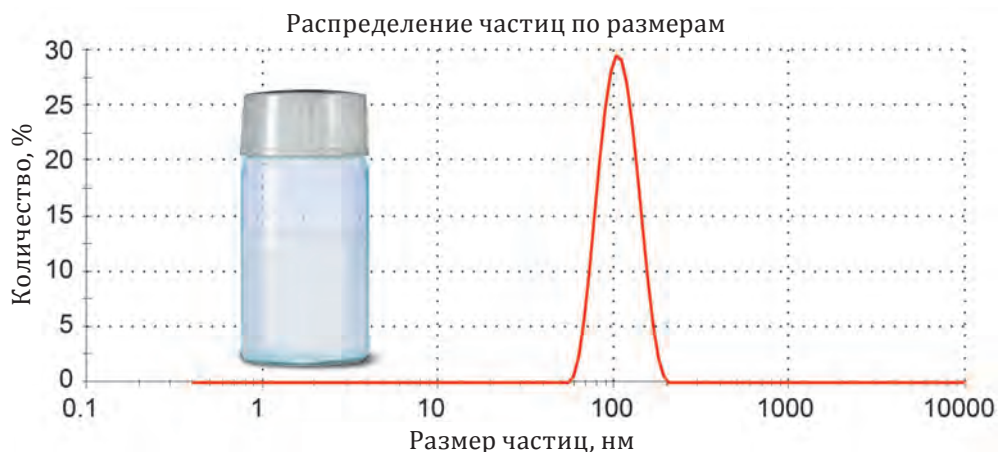
1. Прибор для определения размера частиц методом динамического светорассеяния.
2. Электронный микроскоп.

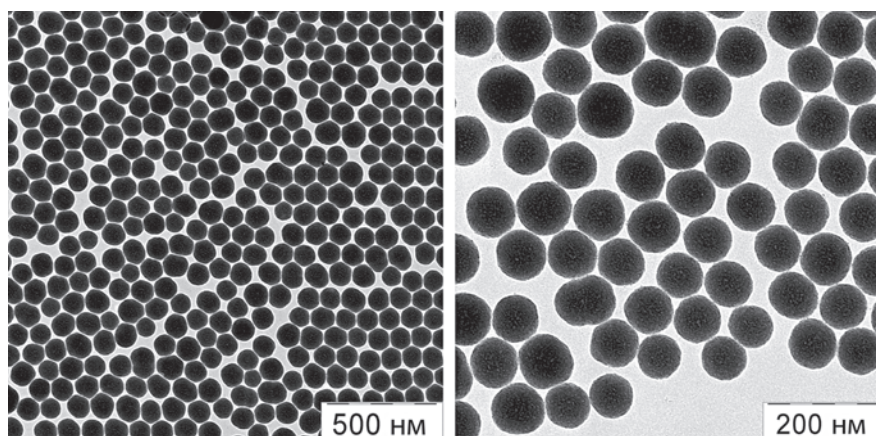
Описание эксперимента

Для синтеза наночастиц диоксида кремния со средним диаметром ~100 нм в стеклянный стакан объёмом 100 мл наливают 50 мл безводного (абсолютированного) этанола и добавляют 3 мл 30% (в пересчёте на NH_3) раствора аммиака. Устанавливают стакан на магнитную мешалку и интенсивно перемешивают (500 об/мин) при комнатной температуре 5–10 минут. Затем также при интенсивном перемешивании в стакан по каплям добавляют 1.5 мл (6.7 ммоль) ТЭОС, перемешивают содержимое стакана ещё 1 час и выдерживают при комнатной температуре без перемешивания в течение 12 часов. В результате образуется коллоидный раствор наночастиц SiO_2 размером около 100 нм с концентрацией 7×10^{12} частиц/мл.

Изначально прозрачный раствор приобретает вид белёсой суспензии, что свидетельствует об окончании процесса. Наночастицы диоксида кремния можно отделить центрифугированием и промыть несколько раз этанолом для удаления нежелательных примесей (опционально). Далее частицы можно повторно суспендировать в этаноле или в воде.

Исследуют полученные наночастицы визуально или с помощью соответствующего оборудования (прибор для определения размера частиц методом динамического светорассеяния, электронный микроскоп).





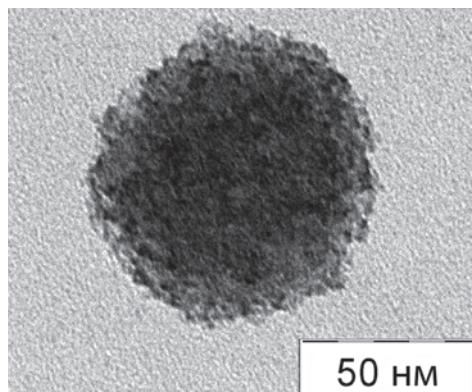
Примечания

1. Для получения частиц других размеров (от 50 до 250 нм) в раствор добавляют разное количество аммиака (от 1.0 до 5.0 мл).
2. Также управлять размерами наночастиц SiO_2 в широких пределах можно посредством изменения концентрации спирта и ТЭОС [7].
3. Если абсолютный этанол недоступен, исходный спирт можно осушить с помощью безводного сульфата меди из расчёта 100 г CuSO_4 на 500 мл 96% азеотропа $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$.
4. Помните, что безводный этанол очень гигроскопичен и хранить его нужно в плотно закупоренной таре. Рекомендуется положить в ёмкость с абсолютным этанолом немного безводного (бесцветного) сульфата меди; голубая окраска медного купороса свидетельствует об образовании кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и значит, спирт требует повторной осушки.

Дополнительные факты

- На основе наносфер SiO_2 можно синтезировать нанооболочки гидроксидов (оксидов) других металлов. Для этого в золь диоксида кремния необходимо добавить соль соответствующего металла и, после адсорбции катионов на поверхности наночастиц, ввести избыток гидроксида натрия. При этом произойдёт гидролиз металла

с образованием слоя гидроксида (оксида) на поверхности наночастицы SiO_2 , а сама частица кремнезёма растворится с образованием силиката натрия. На фотографии показана полученная таким способом оболочка, состоящая из наночастиц диоксида церия (CeO_2).



- Помимо метода Штобера существует много других способов получения сравнительно монодисперсных золь наночастиц SiO_2 сферической формы. Например, в отсутствие ТЭОС самым доступным исходным веществом является силикат натрия. В работе [8] описан простой способ получения таких золь с использованием раствора силиката натрия (другие названия: жидкое стекло, силикатный клей), содержащего примерно 7.5–8.5% Na_2O и 25.5–28.5% SiO_2 (рН 11.0–11.5). В стакане объёмом 100 мл смешивали 30 мл водного раствора аммиака и 30 мл этилового спирта. Отдельно 0.5 мл раствора силиката натрия разбавляли дистиллированной водой до 7.5 мл и при интенсивном перемешивании вводили по каплям в аммиачно-спиртовую смесь. Перемешивание продолжали ещё 1 час, после чего наночастицы SiO_2 отделяли с помощью центрифуги и промывали дистиллированной водой. Диаметр образующихся наночастиц диоксида кремния зависел от соотношения спирта и аммиака.

Полезная литература

1. Kim J.H., Bryan W.W., Lee T.R. Preparation, characterization, and optical properties of gold, silver, and gold-silver alloy nanoshells having silica cores // *Langmuir*. 2008. V. 24 (19). P. 11147–11152.
2. Pham T., Jackson J.B., Halas N.J., Lee T.R. Preparation and characterization of gold nanoshells coated with self-assembled monolayers // *Langmuir*. 2002. V. 18 (12). P. 4915–4920.

3. Дыкман Л. А., Богатырев В. А., Щеголев С. Ю., Хлебцов Н. Г. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. М.: Наука, 2008. 318 с.
4. Масалов В. М., Сухинина Н. С., Емельченко Г. А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // Физика твердого тела. 2011. Т. 53 (6). С. 1072–1076.
5. Kirkland J. J., Truszkowski F. A., Dilks C. H., Engel G. S. Superficially porous silica microspheres for fast high-performance liquid chromatography of macromolecules // Journal of Chromatography A. 2000. V. 890 (1). P. 3–13.
6. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // Journal of Colloid and Interface Science. 1968. V. 26 (1). P. 62–69.
7. Ibrahim I. A., Zikry A. A. F., Sharaf M. A. Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica // Journal of American Science. 2010. V. 6 (11). P. 985–989.
8. Zulfiqar U., Subhani T., Husain S. W. Synthesis of silica nanoparticles from sodium silicate under alkaline conditions // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2016. V. 77 (3). P. 753–758.