

ЗЕЛЕНый СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА. КОМПЛЕМЕНТАРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С.Д. Хижняк, А.И. Иванова, В.М. Волкова, Е.В. Барабанова, П.М. Пахомов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33

Ivanova.AI@tversu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.1059

Аннотация: В настоящей работе представлены результаты исследования зеленого или биосинтеза наночастиц серебра с использованием водных экстрактов листьев клена и дуба. Эффективность процесса синтеза, размер и форма образующихся наночастиц изучены с помощью методов спектроскопии УФ-видимого диапазона, динамического светорассеяния, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что образование наночастиц серебра сопровождается появлением в электронных спектрах водных экстрактов полосы плазмонного резонанса, максимум которой зависит от концентрации нитрата серебра и находится в диапазоне ~420-429 нм в спектрах листьев клена, а в спектрах экстрактов дуба наблюдается сдвиг в сторону больших длин волн ~425-435 нм, что соответствует формированию наночастиц большего размера. Согласно данным динамического светорассеяния размер наночастиц в экстрактах клена составляет ~60-68 нм, а в образцах дуба ~107 нм. Зафиксированные с помощью атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии различия в размерах и форме наночастиц, полученных в фитоэкстрактах клена и дуба, объясняются различным составом биоактивных веществ в растениях, участвующих в восстановлении ионов серебра и стабилизации поверхности наночастиц серебра.

Ключевые слова: *зеленый синтез, наночастицы серебра, полоса поверхностного плазмонного резонанса, сканирующая электронная микроскопия.*

1. Введение

Нанотехнологии и наночастицы активно применяются не только для получения новых конструкционных материалов и устройств в аэрокосмической и автомобильной промышленности, оптике, полупроводниковой технике, микроэлектронике, но и в микробиологии, медицине, фармацевтике, что способствует созданию новых лекарственных форм, средств доставки и методов диагностики [1-5].

Для синтеза наночастиц металлов используют различные физические и химические процессы, многие из которых являются дорогостоящими, трудоемкими и связаны с применением токсичных реагентов [6]. В последние годы получил развитие альтернативный и экологически безопасный метод – зеленый синтез наночастиц металлов с использованием водных экстрактов растений [7-10]. Зеленый синтез наночастиц серебра (НЧ Ag) с использованием экстрактов различных растений является перспективным, экономически выгодным методом, главное преимущество которого в простоте – водный экстракт растения смешивают с раствором соли металла при комнатной температуре. Синтез НЧ Ag в растительных экстрактах состоит из трех основных этапов:

восстановление ионов металла, образование и рост наночастиц, стабилизация процесса роста и формирование частиц с устойчивым распределением по размерам. При этом концентрация растительного экстракта и соли серебра, температура, длительность процесса и др. факторы влияют на кинетику образования НЧ Ag, их размер и форму. Следует отметить, что наночастицы, синтезированные в экстрактах растений, обладают функционализированной поверхностью, которая может содержать различные органические лиганды, белки, полисахариды, многоатомные спирты, дубильные вещества. Присутствие этих биологических компонентов способствует повышению стабильности частиц и определяет область их применения в фармакологии, биомедицине и др. [10-14].

Целью данной работы является зеленый синтез наночастиц серебра с использованием водных экстрактов листьев клена и дуба и их анализ с помощью комплекса физико-химических методов: спектроскопии УФ-видимого диапазона, динамического светорассеяния, атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

2. Объекты и методы исследования

В работе использованы серебро азотнокислое (ч.д.а.), вода бидистиллированная. Образцы листьев клёна и дуба из одного места сбора в г. Твери были тщательно промыты дистиллированной водой, высушены и измельчены. Для приготовления водного экстракта листьев к 0,1 г образца добавляли 5 мл воды. Полученные смеси помещали в автоматическую закрытую термобаню и выдерживали при температуре 70°C в течение 12 часов, после чего экстракты центрифугировали в течение 20 минут со скоростью 12000 оборот/мин.

Синтез НЧ Ag осуществляли при комнатной температуре по следующей методике: к 0,1 мл фитоэкстракта добавляли 1,5 мл бидистиллированной воды, а затем 0,1 мл раствор нитрата серебра с концентрацией 0,01 М, что соответствовало соотношению объем водного экстракта (V_{extract}) / объем $AgNO_3$ (V_{AgNO_3}) равным 1:1. Кроме того, были получены растворы НЧ Ag при соотношении $V_{\text{extract}} / V_{AgNO_3} - 1:0,5$ и 1:2 при условии, что общий объем образца составлял 1,7 мл. Растворы НЧ Ag хранили без доступа света.

Регистрацию электронных спектров водных растворов НЧ Ag на основе экстрактов листьев клёна и дуба проводили на спектрофотометре «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific» в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 0,5 см.

Для анализа размеров наночастиц использовали метод динамического рассеяния света (ДРС), который называют также методом

фотонной корреляционной спектроскопии или квазиупругого рассеяния света. Измерение интенсивности светорассеяния в исследуемых растворах проводили на анализаторе Zetasizer «Nano ZS» («Malvern») с He-Ne - лазером (633 нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществлялись при 25°C в конфигурации обратного рассеяния (173°), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора. Расчет распределений частиц по размерам производился по формуле Стокса-Эйнштейна:

$$D = kT / 6\pi\eta R, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость среды, R – радиус рассеивающих частиц.

СЭМ исследования проводились на микроскопе JEOL 6610LW с аналитической приставкой энергодисперсионного анализа Oxford INCA Energy 350. Визуализация наночастиц, полученных в экстрактах, осуществлялась в режиме вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ. Пробоподготовка образцов включала нанесение раствора наночастиц в фитоэкстракте на углеродный скотч, сушку в низком вакууме, напыление проводящего слоя платины на образцы.

Размер и форма наночастиц серебра были определены также с помощью атомно-силового микроскопа Наноэдюкатор II в полуконтактном режиме.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Добавление раствора соли серебра в фитоэкстракт приводило к изменению окраски образца от светлых до темно-коричневых оттенков в зависимости от концентрации $AgNO_3$, времени хранения образца и вида растения.

Электронные спектры водных растворов НЧ Ag, полученных на основе фитоэкстрактов листьев клена и дуба через 15 мин и 7 дней после добавления нитрата серебра при различном соотношении $V_{extract} / V_{AgNO_3}$, представлены на рис. 1. Известно, что синтез НЧ Ag сопровождается появлением в спектрах растворов полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в области 390-450 нм, возникновение которой связано с образованием поверхностных плазмонов – коллективных колебаний электронов проводимости металла вблизи границы раздела металл/диэлектрик [15]. Присутствие полосы ППР в спектрах дает возможность анализировать кинетику образования НЧ Ag, изменение концентрации наночастиц и их устойчивость во времени [16]. Как видно из рис. 1 а, 1 в скорость образования НЧ Ag в фитоэкстрактах клена и дуба разная, так, через 15 мин после добавления раствора $AgNO_3$ в спектрах

листьев клена наблюдается полоса поглощения с максимумом ~ 420 нм, свидетельствующая о формировании наночастиц, при соотношениях $V_{\text{extract}} / V_{\text{AgNO}_3}$ равным 1:1 и 1:2.

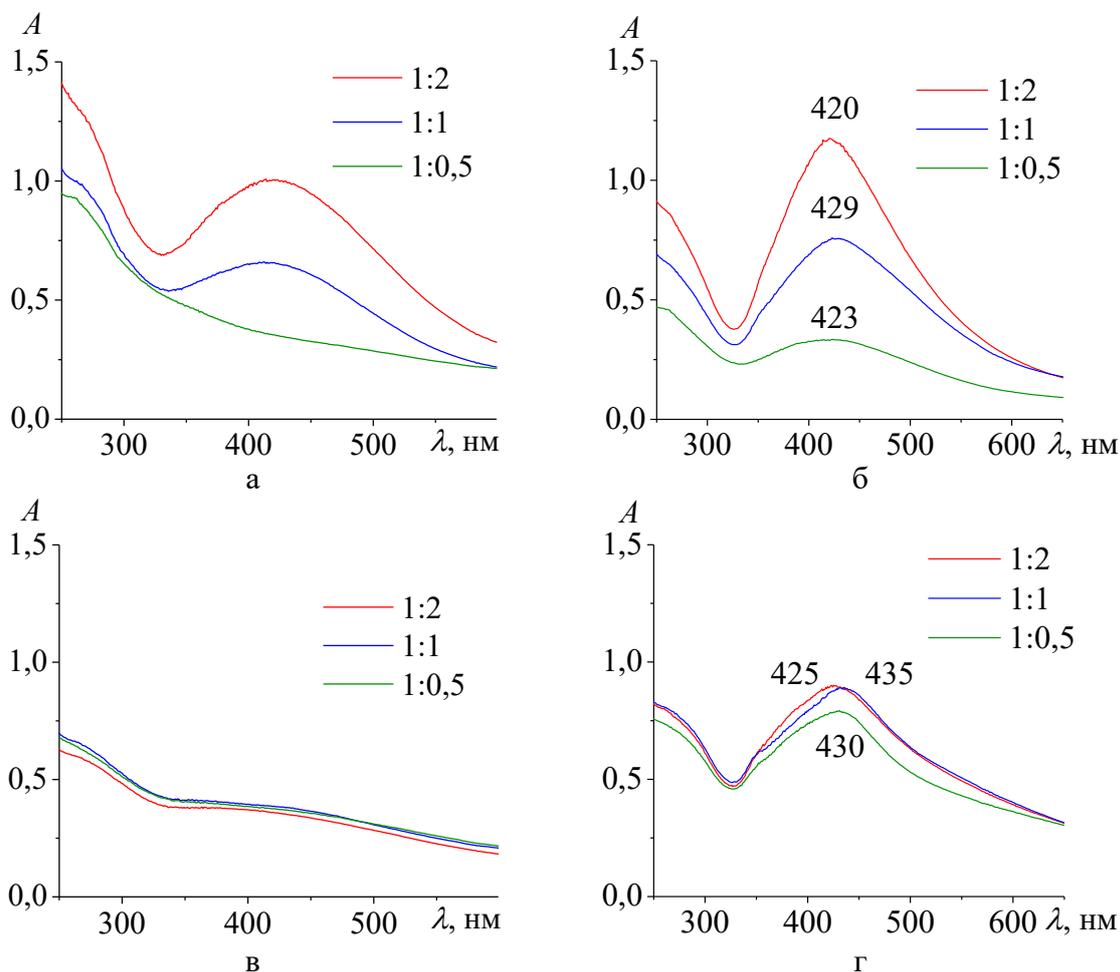


Рис. 1. Электронные спектры водных растворов НЧ Ag на основе экстрактов листьев клена (а, б) и дуба (в, г) при различных соотношениях $V_{\text{extract}} / V_{\text{AgNO}_3}$: 1:0,5; 1:1; 1:2 – через 15 мин (а, в) и 7 дней (б, г) после добавления раствора AgNO_3 .

В электронных спектрах образцов дуба за это время мы не видим никаких изменений независимо от концентрации нитрата серебра (см. рис. 1 в). Через 7 дней в спектрах всех образцов наблюдается полоса поглощения различной интенсивности с максимумом в диапазоне ~ 420 -435 нм (см. рис. 1 б, 1 г). Такие различия связаны с концентрацией, размером, формой и полидисперсностью – узким или широким распределением образующихся наночастиц по размерам, т.к. на ППР главным образом влияют характеристики индивидуальных частиц [17, 18]. Кроме того, проявляется большая разница в восстановительной способности листьев клена и дуба, используемых для синтеза наночастиц.

Так, на рис. 1а для образца клена прослеживается определенная зависимость между величиной поглощения (A) и соотношением $V_{\text{extract}} / V_{\text{AgNO}_3}$. Очевидно, что увеличение объема раствора соли серебра, добавленной в фитоэкстракт, приводит к заметному росту ППР, т.е. концентрации наночастиц, образовавшихся под воздействием биоактивных веществ растения – вторичных метаболитов. В спектрах образца дуба (см. рис. 1 г) мы фиксируем сдвиг ППР в сторону больших длин волн, что свидетельствует о большем размере НЧ Ag , и небольшой разброс по величине поглощения (A) для образцов с разным содержанием нитрата серебра.

Таким образом, спектроскопия УФ-видимого диапазона является удобным, не разрушающим способом анализа НЧ Ag , поскольку сильное поглощение в области поверхностного плазмонного резонанса в электронных спектрах можно использовать для контроля синтеза наночастиц, их агрегации, стабильности во времени.

На рис. 2 показаны распределения НЧ Ag по размерам в водных экстрактах листьев клёна (см. рис. 2 а) и дуба (см. рис. 2 б) через 7 дней после добавления $AgNO_3$, полученные методом динамического светорассеяния. Из рисунка видно, что размеры наночастиц в экстрактах растений существенно различаются: клену соответствуют частицы с размером 60-68 нм, дубу ~ 107 нм, что коррелирует с данными спектроскопии УФ-видимого диапазона. Следует отметить, что наночастицы в каждом экстракте однородны по своим размерам – наблюдается мономодальное, достаточно узкое распределение, и стабильны – кривые распределения, соответствующие разным сериям измерения, разделенным по времени 30 минутами, почти полностью совпадают, можно заметить лишь небольшой сдвиг максимума на кривых распределения. Таким образом, метод ДСР, анализирующий «живые» системы, позволяет определять размеры наночастиц, контролировать процессы агрегации.

С помощью сканирующей электронной микроскопии наночастицы серебра, полученные в фитоэкстрактах, были визуализированы и изучена их морфология. Необходимо отметить, что методы электронной и атомно-силовой микроскопии эффективно используются в исследовании различных нанообъектов, в том числе наночастиц, синтезированных по зеленой технологии [19-20]. СЭМ имеет большую глубину фокуса, что делает возможным наблюдать объемное изображение изучаемых объектов с возможностью их количественной оценки. Наличие энергетического дисперсионного спектрометра (ЭДС) позволяет, кроме того, провести качественный и количественный химический анализ, что представляется особенно ценным для определения веществ, стабилизирующих

поверхность НЧ *Ag*. Метод энергодисперсионного микроанализа заключается в регистрации интенсивности рентгеновского характеристического излучения, возникающего при бомбардировке образца пучком ускоренных электронов, что позволяет определять химический (элементный) состав в точке взаимодействия электронов с веществом. Полученный характеристический спектр представляет линии участвующих в анализе элементов, измеряется их интенсивность, и, соответственно, осуществляется количественный анализ элементов.

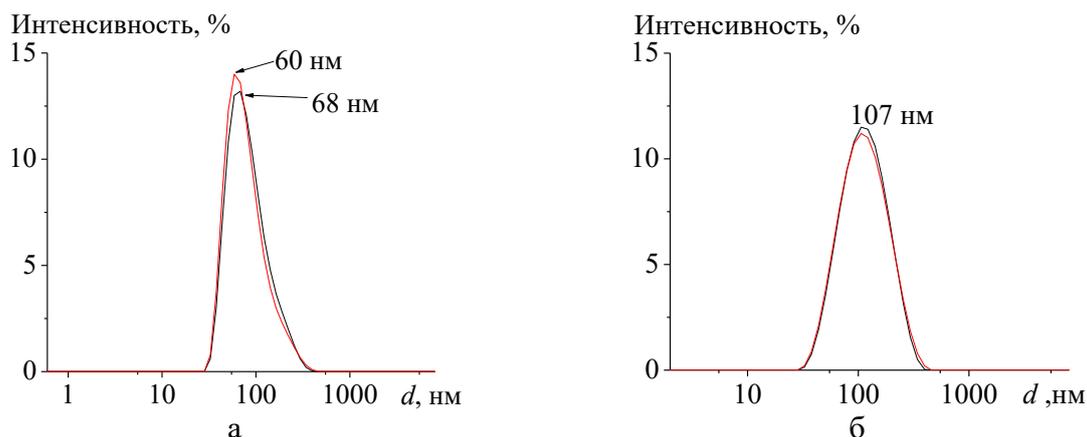


Рис. 2. Распределение наночастиц серебра по размерам в водном экстракте листьев клёна (а) и дуба (б) через 7 дней после добавления $AgNO_3$ при соотношении $V_{extract} / V_{AgNO_3}$ равном 1:1.

На рис. 3 представлены СЭМ изображения образцов НЧ *Ag*, полученных в экстрактах листьев клена (см. рис. 3 а) и дуба (см. рис. 3 б) при соотношении $V_{extract} / V_{AgNO_3}$ равном 1:2. Как мы видим, в образцах формируются частицы, размеры и форма которых имеют большие различия, поскольку процесс синтеза НЧ *Ag* в фитоэкстрактах клена и дуба имеет разный характер, как следует из результатов спектральных методов, показанных выше.

В образце клена (см. рис. 3 а) присутствуют мелкие частицы и крупные агрегаты разной формы. В образце дуба (см. рис. 3 б) в основном наблюдаются вытянутые, анизодиаметричные структуры, состоящие из более мелких частиц. Таким образом, мы получаем подтверждение, что на формирование наночастиц за счет нуклеации и роста большое влияние оказывает способность растительного экстракта не только восстанавливать ионы серебра, но и стабилизировать поверхность металлических наночастиц, что фактически определяет их агрегативную устойчивость, размер и форму.

Использование энергодисперсионного микроанализа подтвердило участие тиолсодержащих соединений (белков и др.) в стабилизации НЧ *Ag*.

В таблице приведен состав элементов, входящих в НЧ Ag в водном экстракте клена, в весовых процентах. Если анализировать содержание серебра (Ag) и серы (S), то можно проследить некоторую корреляцию.

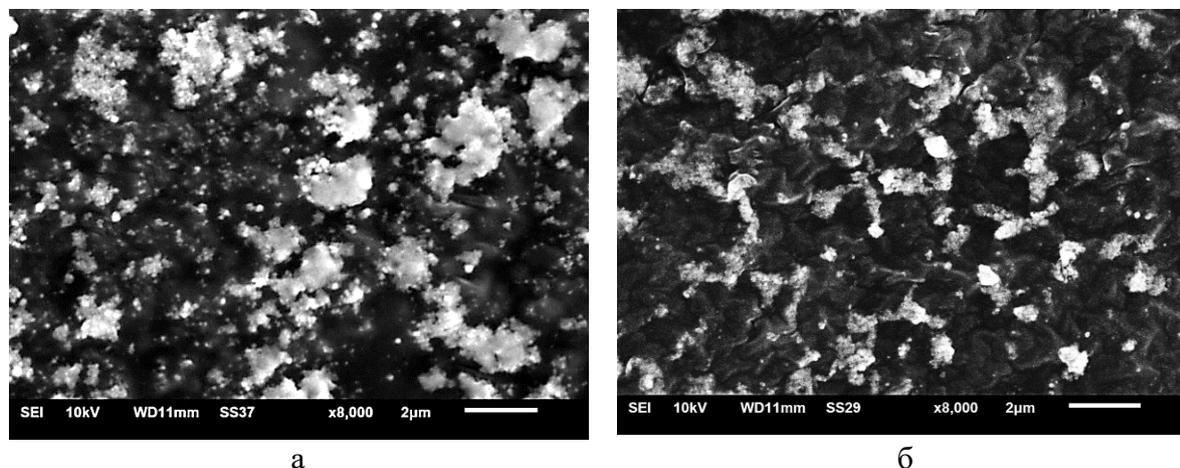


Рис. 3. СЭМ изображения НЧ Ag , полученных в экстрактах листьев клена (а) и дуба (б) при соотношении $V_{extract} / V_{AgNO_3}$ равном 1:2.

Атомно-силовая микроскопия – это метод сканирования поверхности с нанометровым разрешением. Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. Из возможных трех способов детектирования взаимодействия поверхности и образцов (контактного, бесконтактного и полуконтактного) был выбран полуконтактный режим, что обусловлено некоторыми его преимуществами: кратковременность контакта, отсутствие сдвиговой составляющей силы воздействия на исследуемую поверхность, что уменьшает искажения получаемых изображений.

Таблица 1. Весовые проценты элементов, входящих в состав НЧ Ag в водном экстракте клена при соотношении $V_{extract} / V_{AgNO_3} = 1:2$.

Спектр	C	N	O	Si	S	Cl	Ag	Итог
Спектр 1	48,9	5,3	20,7		3,1		22,0	100,00
Спектр 2	15,8	7,9	14,2		8,4	1,4	52,3	100,00
Спектр 3	15,4	5,5	46,3	1,2	5,2		26,4	100,00
Макс.	48,9	7,9	46,3	1,2	8,4	1,4	52,3	
Мин.	15,4	5,3	14,2	1,2	3,1	1,4	22,0	

Данные АСМ (см. рис. 4) подтверждают наличие наночастиц серебра, размеры которых находятся преимущественно в диапазоне $\sim 20-50$ нм в экстракте клена и $\sim 30-65$ нм в экстракте дуба. При этом значительная часть НЧ Ag имеют форму близкую к сферической.

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными, полученными СЭМ.

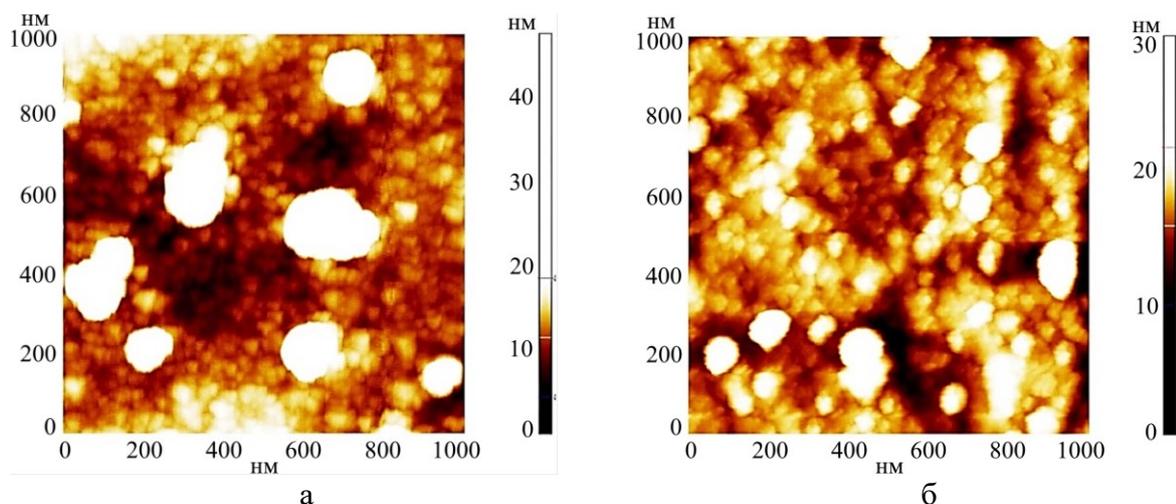


Рис. 4. АСМ изображения НЧ Ag, полученных в экстрактах листьев клена (а) и дуба (б) при соотношении $V_{extract} / V_{AgNO_3}$ равном 1:2.

4. Заключение

В статье рассмотрено применение различных физико-химических методов для исследования растворов наночастиц серебра, полученных зеленым синтезом с использованием водных экстрактов листьев клена и дуба. Образование НЧ Ag в экстрактах после добавления раствора нитрата серебра сопровождается появлением в электронных спектрах образцов полосы плазмонного резонанса, положение максимума, форма и интенсивность которой характеризует размер и концентрацию наночастиц. Методом УФ-видимой спектроскопии установлено, что скорость формирования НЧ Ag в экстрактах листьев клена и дуба существенно различается. В спектрах листьев клена через 15 мин после добавления раствора $AgNO_3$ наблюдается ППР с максимумом ~ 420 нм, свидетельствующая о формировании наночастиц при соотношениях $V_{extract} / V_{AgNO_3}$ равных 1:1 и 1:2. В электронных спектрах образцов дуба за это время не фиксируется никаких изменений независимо от концентрации нитрата серебра, что можно объяснить различным содержанием биоактивных веществ, участвующих в восстановлении ионов серебра. Кроме того, в образце клена больше проявляется влияние концентрации нитрата серебра – соотношения $V_{extract} / V_{AgNO_3}$ – на формирование наночастиц, о чем свидетельствует значительный разброс по интенсивности ППР в спектрах. Размеры наночастиц в экстрактах растений, определенные с помощью метода динамического светорассеяния, существенно различаются: клену соответствуют частицы с размером 60-68 нм, дубу

~107 нм, что коррелирует с данными спектроскопии УФ-видимого диапазона. Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии подтверждается образование более мелких частиц в экстрактах листьев клена и различный характер агрегации НЧ Ag в экстрактах растений. Результаты рентгеновского энергодисперсионного анализа позволяют предположить, что стабилизация наночастиц проходит не только с помощью полифенольных соединений, а также с участием серосодержащих аминокислот, белков.

Данная работа выполнена на оборудовании научно-исследовательских лабораторий электронной микроскопии и спектроскопии ЦКП ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

Библиографический список:

1. **Гусев, А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.
2. **Roco, M.C.** Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine / M.C. Roco // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2003. – V. 14. – I. 3. – P. 337-346. DOI: 10.1016/S0958-1669(03)00068-5.
3. **Okitsu, K.** Sonochemical synthesis of gold nanoparticles on chitosan / K. Okitsu, Y. Mizukoshi, T.A. Yamamoto et al. // *Materials Letters*. – 2007. – V. 61. – I. 16. – P. 3429-3431. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.090.
4. **Lee, S.H.** Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine / S.H. Lee, B.H. Jun // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2019. – V. 20. – I. 4. – Art. № 865. – 24 p. DOI: 10.3390/ijms20040865.
5. **Wang, L.** The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future / L. Wang, C. Hu, L. Shao // *International journal of nanomedicine*. – 2017. – V. 12. – P. 1227-1249. DOI: 10.2147/IJN.S121956.
6. **Оленин, А.Ю.** Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах / А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80. – Вып. 7. – С. 635-662. DOI: 10.1070/RC2011v080n07ABEH004201.
7. **Макаров, В.В.** «Зеленые» нанотехнологии: синтез металлических наночастиц с использованием растений / В.В. Макаров, А. Лав, О.В. Синицина и др. // *Acta Naturae*. – 2014. – Т. 6. – № 1. – С. 37-47. DOI: 10.32607/20758251-2014-6-1-35-44.
8. **Iravani, S.** Green synthesis of metal nanoparticles using plants / S. Iravani // *Green Chemistry*. – 2011. – V. 13. – I. 10. – P. 2638-2650. DOI: 10.1039/c1gc15386b.
9. **Kamran, U.** Green synthesis of metal nanoparticles and their applications in different fields: a review / U. Kamran, H.N. Bhatti, M. Iqbal, A. Nazir // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2019. – V. 233. – I. 9. – P. 1325-1349. DOI: 10.1515/zpch-2018-1238.
10. **Sharma, N.K.** Green route synthesis and characterization techniques of silver nanoparticles and their biological adeptness / N.K. Sharma, J. Vishwakarma, S. Rai et al // *ACS Omega*. – 2022. – V.7. – I. 31. – P. 27004-27020. DOI: 10.1021/acsomega.2c01400.
11. **Ahmed, S.** A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise / S. Ahmed, M. Ahmad, B.L. Swami, S. Ikram // *Journal of Advanced Research*. – 2016. – V. 7. – I. 1. – P. 17-28. DOI: 10.1016/j.jare.2015.02.007.
12. **Srikar, S.K.** Green synthesis of silver nanoparticles: a review / S.K. Srikar, D.D. Giri, D.B. Pal et al. // *Green and Sustainable Chemistry*. – 2016. – V. 6. – I. 1. – P. 34-56. DOI: 10.4236/gsc.2016.61004.
13. **Kováčová, M.** Sustainable one-step solid-state synthesis of antibacterially active silver nanoparticles using mechanochemistry / M. Kováčová, N. Daneu, E. Tkáčiková et al // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10. – I. 11. – Art. № 2119. – 17 p. DOI: 10.3390/nano10112119.
14. **Ahsan, T.** Lichen-based nano-particles, an emerging antibacterial approach / T. Ahsan, L. He, Y. Miao, B. Li, Y. Wu // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. – 2021. – V. 9. – I. 8. – P. 10-20. DOI: 10.4236/msce.2021.98002.

15. **Maier, S.A.** Plasmonics: fundamentals and applications / S.A. Maier. – New York: Springer, 2007. – xxvi, 224 p. DOI: 10.1007/0-387-37825-1.
16. **Kerker, M.J.** The optics of colloidal silver: something old and something new / M.J. Kerker // *Journal of Colloid and interface Science.* – 1985. – V. 105. – I. 2. – P. 297-314. DOI: 10.1016/0021-9797(85)90304-2.
17. **Kelly, K.L.** The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment / K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2003. – V. 107. – I. 3. – P. 668-677. DOI: 10.1021/jp026731y.
18. **Расмагин, С.И.** Анализ оптических свойств наночастиц серебра / С.И. Расмагин, Л.А. Апресян // *Оптика и спектроскопия.* – 2020. – Т. 128. – №. 3. – С. 339-342. DOI: 10.21883/OS.2020.03.49061.315-19.
19. **Yashtulov, N.A.** Synthesis and electrocatalytic activity of platinum/porous silicon nanoparticles / N.A. Yashtulov, V.O. Zenchenko, N.V. Kuleshov, V.R. Flid // *Russian Chemistry Bulletin.* – 2016. – V. 65. – I. 1. – P. 2369-2374. DOI: 10.1007/s11172-016-1275-5.
20. **Шмелев, А.Г.** Синтез и апробация наночастиц $YVO_4:Yb,Er$ на виноградных улитках для задач биовизуализации / А.Г. Шмелев, В.Г. Никифоров, Д.К. Жарков и др. // *Известия РАН. Серия Физическая.* – 2020. – Т. 84. – № 12. – С. 1696-1701. DOI: 10.31857/S0367676520120352.

References:

1. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009, 416 p. (In Russian).
2. Roco M.C. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine, *Current Opinion in Biotechnology*, 2003, vol. 14, issue 3, pp. 337-346. DOI: 10.1016/S0958-1669(03)00068-5.
3. Okitsu K., Mizukoshi Y., Yamamoto T.A. et al. Sonochemical synthesis of gold nanoparticles on chitosan, *Materials Letters*, 2007, vol. 61, issue 16, pp. 3429-3431. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.090.
4. Lee S.H., Jun B.H. Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine, *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, vol. 20, issue 4, art. no. 865, 24 p. DOI: 10.3390/ijms20040865.
5. Wang L., Hu C., Shao L. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future, *International Journal of Nanomedicine*, 2017, vol. 12, pp. 1227-1249. DOI: 10.2147/IJN.S121956.
6. Olenin A.Yu., Lisichkin V.G. Metal nanoparticles in condensed media: preparation and the bulk and surface structural dynamics, *Russian Chemical Reviews*, 2011, vol. 80, issue 7, pp. 605-630. DOI: 10.1070/RC2011v080n07ABEH004201.
7. Makarov V.V., Lav A., Sinicina O.V. et al. «Green» nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants, *Acta Naturae*, 2014, vol. 6, no. 1, pp. 35-44. DOI: 10.32607/20758251-2014-6-1-35-44.
8. Iravani S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Green Chemistry*, 2011, vol. 13, issue 10, pp. 2638-2650. DOI: 10.1039/c1gc15386b.
9. Kamran U. Bhatti H.N., Iqbal M., Nazir A. Green synthesis of metal nanoparticles and their applications in different fields: a review, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2019, vol. 233, issue 9, pp. 1325-1349. DOI: 10.1515/zpch-2018-1238.
10. Sharma N.K. Vishwakarma N.J., Rai S. et al. Green route synthesis and characterization techniques of silver nanoparticles and their biological adeptness, *ACS Omega*, 2022, vol. 7, issue 31, pp. 27004-27020. DOI: 10.1021/acsomega.2c01400.
11. Ahmed S. Ahmad M., Swami B.L., Ikram S. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise, *Journal of advanced research*, 2016, vol. 7, issue 1, pp. 17-28. DOI: 10.1016/j.jare.2015.02.007.
12. Srikar S.K., Giri D.D., Pal D.B et al. Green synthesis of silver nanoparticles: a review, *Green and Sustainable Chemistry*, 2016, vol. 6, issue 1, pp. 34-56. DOI: 10.4236/gsc.2016.61004.
13. Kováčová M., Daneu N., Tkáčiková E. et al. Sustainable one-step solid-state synthesis of antibacterially active silver nanoparticles using mechanochemistry, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, issue 11, art. no. 2119, 17 p. DOI: 10.3390/nano10112119.
14. Ahsan, T., He L., Miao Y., Li B., Wu Y. Lichen-based nano-particles, an emerging antibacterial approach, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2021, vol. 9, issue 8, pp. 10-20. DOI: 10.4236/msce.2021.98002.
15. Maier S.A. *Plasmonics: fundamentals and applications.* New York, Springer, 2007, xxvi, 224 p. DOI: 10.1007/0-387-37825-1.
16. Kerker M.J. The optics of colloidal silver: something old and something new, *Journal of Colloid and interface Science*, 1985, vol.105, issue 2, pp. 297-314. DOI: 10.1016/0021-9797(85)90304-2.
17. Kelly K., Coronado L.E., Zhao L.L., Schatz G.C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *The Journal of Physical Chemistry B.* 2003, vol. 107, issue 3, pp. 668-

677. DOI: 10.1021/jp026731y.

18. Rasmagin S.I., Apresyan L.A. Analysis of the optical properties of silver nanoparticles, *Optics and Spectroscopy*, 2020, vol. 128, issue 3, pp. 327-330. DOI: 10.1134/S0030400X20030169.

19. Yashtulov N.A., Zenchenko V.O., Kuleshov N.V., Flid V.R. Synthesis and electrocatalytic activity of platinum/porous silicon nanoparticles *Russian Chemistry Bulletin*. 2016, vol. 65, issue 1, pp. 2369-2374. DOI: 10.1007/s11172-016-1275-5.

20. Shmelev A. G., Nikiforov V.G., Zharkov D.K. et al. YVO₄:Yb,Er upconversion nanoparticles for biovisualization: a biocompatible probe in grape snails, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2020, vol. 84, issue 12, pp. 1439-1443. DOI: 10.3103/S1062873820120357.

Original paper

GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES. COMPLEMENTARY TECHNIQUES FOR CHARACTERIZATION

S.D. Khizhnyak, A.I. Ivanova, V.M. Volkova, E.V. Barabanova, P.M. Pakhomov

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.1059

Abstract: The work presents the results of green synthesis (biosynthesis) of silver nanoparticles using aqueous extracts of maple and oak leaves. The efficiency of the synthesis, size and shape of the formed nanoparticles were studied using UV-visible spectroscopy, dynamic light scattering, atomic force microscopy and scanning electron microscopy techniques. It was found that the formation of silver nanoparticles is accompanied by the appearance of a plasmon resonance band in the electronic spectra of aqueous extracts, the maximum of which depends on the concentration of silver nitrate and is in the range of ~420-429 nm in the spectra of maple leaves, and in the spectra of oak extracts there is a shift towards longer wavelengths ~425-435 nm, which correspond to the formation of nanoparticles of larger size. According to the dynamic light scattering data, the size of nanoparticles in the maple extracts is of about 60-68 nm and in the oak samples of ~107 nm. The differences in the size and shape of nanoparticles obtained in the maple and oak phytoextracts detected by atomic force microscopy and scanning electron microscopy are explained by the different composition of bioactive substances in the plants involved in the reduction of silver ions and stabilization or modification of the surface of silver nanoparticles.

Keywords: *green synthesis, silver nanoparticles, surface plasmon resonance, scanning electron microscopy.*

Хижняк Светлана Дмитриевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Волкова Валерия Максимовна – магистрант 2 года обучения кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Барабанова Екатерина Владимировна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Пахомов Павел Михайлович – д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Svetlana D. Khizhnyak – Ph. D., Docent, Physical Chemistry Department, Tver State University

Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent, Applied Physic Department, Tver State University

Valeria M. Volkova – master's student, Physical Chemistry Department, Tver State University

Ekaterina V. Barabanova – Ph. D., Docent, Applied Physic Department, Tver State University

Pavel M. Pakhomov – Ph. D., Professor, Physical Chemistry Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 19.07.2023; после рецензирования/revise: 16.08.2023; принята/accepted: 18.08.2023.