

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

Л.Н. Подлегаева, Н.С. Звиденцова, Л.В. Колесников

В работе проведено исследование влияния условий получения серебряных и золотых золь на дисперсионные характеристики наночастиц этих металлов. Синтез металлических золь проводили методом жидкофазного химического осаждения из растворов соответствующих солей металлов. Полученные коллоидные растворы подвергались электронно-микроскопическому анализу и спектрофотометрическому исследованию.

ВВЕДЕНИЕ

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера [1].

Исследования физико-химических свойств наноразмерных частиц металлов создали основу их применения в катализе, микроэлектронике и других областях химии, физики, материаловедения и т.д.

Известным методом получения золь и порошков металлов является химическое осаждение, однако возможности регулирования дисперсности и других свойств золь металлов требуют детального изучения.

На кинетику образования и роста частиц металлов, а следовательно и дисперсность, оказывает влияние природа и концентрация восстановителя, температура раствора, присутствие комплексообразующих реагентов или поверхностно-активных веществ [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наночастицы серебра. С целью изучения влияния природы восстановителя на характеристики серебряных гидрозоль проведен ряд экспериментов, где в качестве восстановителей нитрата серебра в реакции химического осаждения использовались гидрохинон и танин. На основании анализа микрофотографий частиц серебра, а также результатов спектрофотометрического исследования пришли к выводу о том, что использование танина позволяет получить более стабильные гидрозоль со средним размером частиц 60 нм [3].

Исследовано влияние соотношения концентраций восстановителя и восстанавливаемых ионов серебра на конечные характе-

ристики получаемых дисперсионных систем. Методика получения гидрозоль серебра, основанная на восстановлении нитрата серебра танином, состояла в следующем. В реакционную емкость при комнатной температуре вводился буферный раствор ($\text{pH}=9,8$), раствор танина, затем, при непрерывном перемешивании, со скоростью 1,3 мл/мин вводился раствор AgNO_3 . В синтезе использовали водные растворы AgNO_3 и танина: 1) в эквимольных соотношениях; 2) в десятикратном избытке танина; 3) в десятикратном избытке нитрата серебра. После синтеза образцы подвергались электронно-микроскопическому исследованию. Анализ микрофотографий частиц серебра показал, что размеры частиц лежат в интервале: 70 – 150 нм для частиц, полученных из эквимольных растворов (рисунок 1); 30 – 90 нм – в избытке танина (рисунок 2).

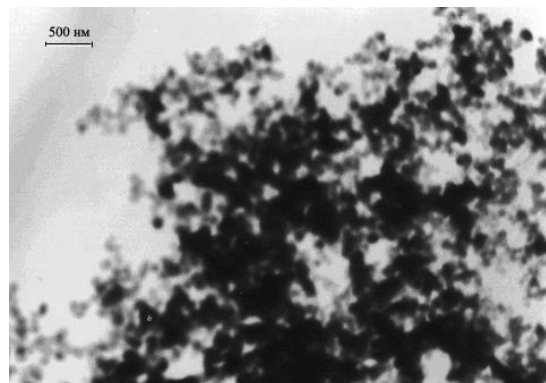


Рисунок 1. Микрофотографии частиц серебра, полученных в эквимольных соотношениях нитрата серебра и танина

Оптические спектры золь регистрировали на спектрофотометре СФ-46 в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм в диапазоне 350 – 600 нм. На кривых наблюдается формирование плеча, а в избытке серебра – четко выраженная полоса плазмонного поглощения наночастиц серебра при $\lambda = 420$ нм (рисунок 3).

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

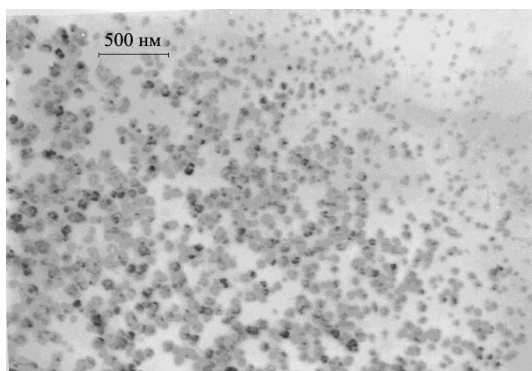


Рисунок 2. Микрофотографии частиц серебра, полученных в избытке танинна

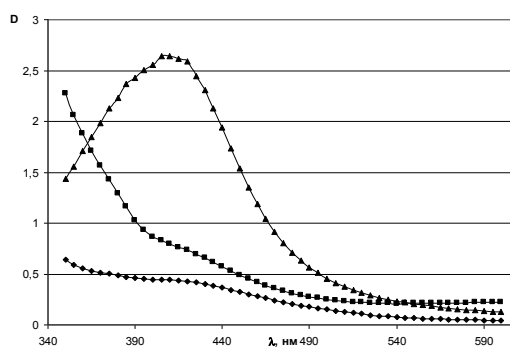


Рисунок 3. Оптические спектры гидрозолей серебра, полученных: \blacklozenge – в эквимольных соотношениях нитрата серебра и танинна; \blacksquare – в избытке танинна; \blacktriangle – в избытке серебра

С целью исследования влияния других параметров синтеза на характеристики серебряных наночастиц, золи получали по аналогичной методике при различной показателях pH и температурах. Из графиков видно (рисунки 4, 5), что наиболее эффективно процесс образования частиц проходит при комнатной температуре, pH 9,8.

Рост интенсивности полос в хранении, без смещения максимумов поглощения (рисунок 4), указывает, вероятно, на повышение концентрации коллоидных частиц того же размерного диапазона в растворе, что позволяет сделать вывод об устойчивости наноразмерных частиц к агрегации.

Наночастицы золота. Аналогично исследовались гидрозоли золота, полученные осаждением золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия [2]. В заданный объем раствора $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ вводился при интенсивном перемешивании водный раствор HAuCl_4 . Синтезы проводились при температуре 70°C и 90°C . Соотношение концентраций $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ и HAuCl_4 составляло: 1) 1:1; 2) 3:1, соответственно.

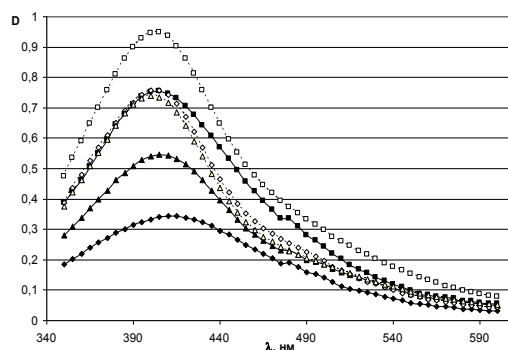


Рисунок 4. Оптические спектры гидрозолей серебра, полученных восстановлением AgNO_3 танином: \blacklozenge – при 11°C ; \blacksquare – при 22°C ; \blacktriangle – при 40°C (пунктиром выделены оптические спектры тех же растворов после недельного хранения)

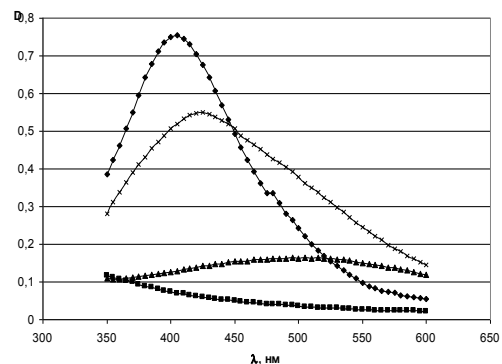


Рисунок 5. Оптические спектры гидрозолей серебра, полученных восстановлением AgNO_3 танином: \blacksquare – при pH 5,1; \blacktriangle – при pH 7,1; \times - при pH 8; \blacklozenge – при pH 9,8

Дополнительно проводились эксперименты по синтезу золотых гидрозолей с использованием в качестве восстановителя формальдегида, танинна.

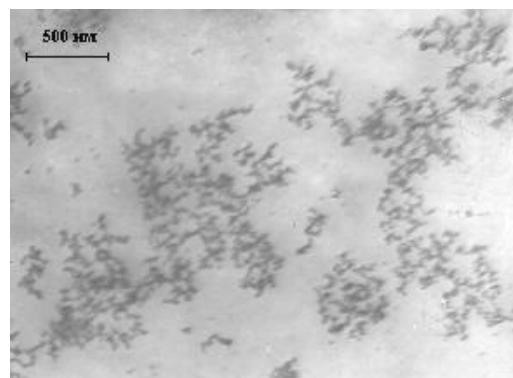


Рисунок 6. Микрофотографии частиц золота, полученных химическим осаждением цитратом натрия и танином

На микрофотографиях частиц золота, полученных с использованием цитрата натрия и танина, наблюдается наличие множества однородных сферических частиц серебра среднего размера 15 нм (рисунок 6). Частицы, полученные восстановлением HAuCl_4 формальдегидом имеют средний размер 30 нм, сферическую форму (рисунок 7).

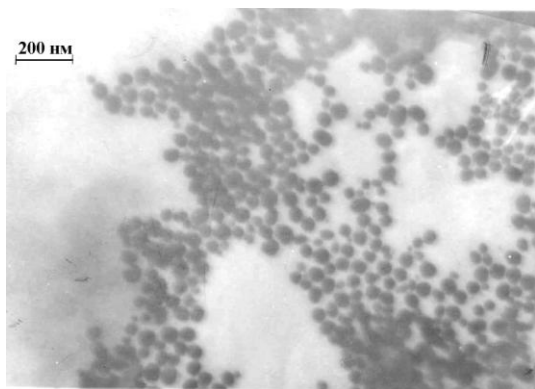


Рисунок 7. Микрофотографии частиц золота, полученных химическим осаждением формальдегидом

На графиках зависимости оптической плотности коллоидных растворов золота, полученных в разных условиях, от длины волны (рисунок 8) наблюдается полоса с максимумом 530 нм (кроме первой кривой), соответствующая плазмонному поглощению частиц золота размера 15-20 нм.

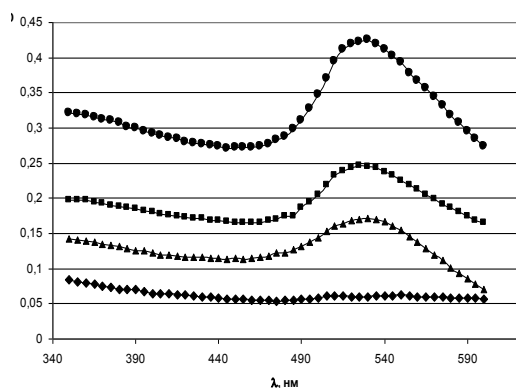


Рисунок 8. Оптические спектры гидрозолей золота, полученных: \blacklozenge - при трехкратном избытке цитрат-ионов, $T=70^\circ\text{C}$; \blacksquare - из эквимольных растворов, $T=70^\circ\text{C}$; \blacktriangle - при трехкратном избытке цитрат-ионов, $T=90^\circ\text{C}$; \bullet - из эквимольных растворов, $T=90^\circ\text{C}$

Рост интенсивности поглощения при изменении соотношения концентраций восстановителя и восстанавливаемых ионов и повышении температуры синтеза, не сопровождающийся смещением полосы, указывает на увеличение эффективности процесса восстановления и повышение концентрации наночастиц золота указанного размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе проведено исследование условий получения гидрозолей серебра и золота методом жидкофазного осаждения и показана возможность подбора оптимальных условий синтеза для получения наночастиц металлов, удовлетворяющих требованиям конкретной научно-практической задачи. Воспроизводимость оптических спектров коллоидных растворов серебра и золота в хранении позволяет сделать вывод о стабильности получаемых ультрадисперсных систем.

Установлению более подробных зависимостей будут посвящены дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 199 с.
2. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. – Минск: Издательство «Университетское», 1987. – 270 с.
3. Кузьмина Л.Н., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В., Получение наночастиц серебра методом химического восстановления // Материалы Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-10). – Кемерово: Кузбасвуиздат. – 2007. – Т. 2. – С. 321 – 324.