

Рисунок 3. Изотермы сорбции водяного пара базальтоволокнистыми плитами: * – без гидрофобизатора; ▲ – “Пента – 814”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кауфман Б.Н. Теплопроводность строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1995. – 160 с.
2. Веялис С.А., Каминскас А.Ю., Гнип И.Я.,

- Кершулис В.И. // Строительные материалы. – 2002. – № 6. – С. 38-40.
3. Гурьев В.В., Непрошин Е.И. // В сб. статей: Базальтоволокнистые материалы. – М.: Информконверсия, 2001. – С. 129-125.
4. Каммерер И.С. Теплоизоляция в промышленности и строительстве / Пер. с нем. И.С. Утевского. М.: Стройиздат, 1965. – 378 с.
5. ГОСТ 24816-81. Материалы строительные. Метод определения сорбционной влажности. М.: Изд. стандартов, 1981. – 8 с.
6. ГОСТ 22950-95. Плиты минераловатные повышенной жесткости на синтетическом связующем. – М.: Изд. стандартов, 1996. – 8 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ AgI

Б.А. Сечкарев, Ф.В. Титов, Д.В. Дягилев, К.А. Бодак, А.А. Владимиров

В работе исследовано влияния температуры кристаллизации и концентрации галогенид ионов на размер получаемых наночастиц AgI, образованных в водно-желатиновом растворе, в процессе реакции растворов солей $AgNO_3$ и KI. Проведено сравнение размера, частиц измеренного электронной микроскопией, светорассеянием и рентгеновским малоугловым рассеянием. Изучено влияние размера частиц иодида серебра на положения экситонного пика оптического поглощения. Показано, что увеличение размера наночастиц приводит к постепенному сдвигу пика в длинноволновую область, вплоть до пика характерного для объемных кристаллов AgI, при размере свыше 150 нм.

ВВЕДЕНИЕ

Получение частиц в нанокристаллическом состоянии различных химических соединений и изучение физико-химических свойств – одна из основных задач современного материаловедения. Для этих целей в последнее время применяют способы получения в коллоидных системах, например химическое осаждение из водных растворов, обратные микроэмульсионные системы [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению влияния основных параметров кристаллизации на размер и оптические свойства получаемых частиц AgI из водных растворов. Среди галогенидов серебра AgI единственное полиморфное соединение. При осаждении из растворов в избытке ионов Ag^+ получают, преимущественно, кристаллы с гра-

нецентрированной кубической решеткой, а в избытке ионов I^- , преимущественно, с гексагональной решеткой. Кроме того, ряд экспериментальных данных свидетельствует, что существование той или иной решетки связано с наличием структурных фазовых переходов для малых частиц [3]. Так, в зависимости от размера частицы AgI имеют разную (гексагональную при $r < 20$ nm и кубическую при $r > 30$ nm) структуру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллические частицы AgI получали, вводя в реактор, содержащий водно-желатиновый раствор, эквимольные растворы реагентов $AgNO_3$ и KI при помощи перистальтического насоса. Постоянное перемешивание, с помощью мешалки с насадкой

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ БАЗАЛЬТОВОЛОКНИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

типа «беличье колесо», создает условия для максимально быстрого и однородного распределения поступающих реагентов в объем реактора. Температуру кристаллизации и значение pl реакционной смеси поддерживали в пределах заданной экспериментальной величины.

Размер частиц, определяли следующими методами:

электронно микроскопичеки, используя растровый электронный микроскоп (РЭМ) JEOL JSM-6390. Образцы для исследования готовили на графитовых подложках, нанесением и сушкой водной дисперсии частиц AgI. По полученным микрофотографиям определяли размер и коэффициент вариации размера частиц;

рентгеновским малоугловым рассеянием на установке KPM-1 в медном излучении (Cu K_{α} , Ni-фильтр) подсчетом импульсов в точках в интервале углов от 0.03° до 2° (по 2θ). Число импульсов, накапливаемых в каждой точке, не менее $4 \cdot 10^3$, что соответствует относительной погрешности не более 1.6%. Полученные кривые малоуглового рассеяния сглаживались и пересчитывались на точечную коллимацию согласно [4, 5].

спектрально-турбидиметрическим методом, снимая зависимость оптической плотности от длины волны относительно водно-желатинового раствора с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1700 в кюветках $L=1$ см в диапазоне длин волн 450–700 нм. Возможность использования подобного метода связано с рассеянием света при прохождении его через коллоидный раствор, содержащий малые непоглощающие свет частицы. Спектры оптического поглощения нанокристаллических частиц AgI регистрировались в области собственного поглощения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что размер, образующихся нанокристаллических частиц AgI в ходе кристаллизации, существенно зависит от температуры и концентрации ионов I^{-} (pl) в реакционной среде [6]. Зависимость связана с влиянием этих параметров на стадию зародышеобразования и последующий рост частиц AgI. Так в избытке ионов I^{-} в ходе кристаллизации возникает большая концентрация зародышей AgI, что обусловлено большой скоростью их нейтрализации, поступающими в систему ионами Ag^{+} . При повышении температуры происходит увеличение растворимости образующихся зародышей AgI. На рисунке 1. представлена зави-

симость размера частиц AgI от концентрации ионов I^{-} при различной температуре.

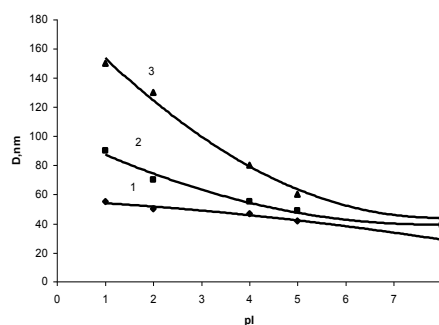


Рисунок 1. Зависимость размера частиц AgI от pl при различной температуре: 1-40 °C, 2-50 °C, 3-60 °C

Из рисунка 1. видно, что при температуре кристаллизации $T=60^{\circ}C$ (кривая 3) получаемые частицы AgI имеют достаточно широкий разброс размера от 45 нм до 150 нм в зависимости от концентрации иодид ионов (pl). В случае избыточной концентрации ионов I^{-} ($pl=1$) и $T=60^{\circ}C$ (кривая 3) происходит растворение части образовавшихся зародышей AgI и укрупнение оставшихся за счет растворенного вещества. При $T=40^{\circ}C$ (кривая 1) образовавшиеся зародыши AgI имеют минимальное произведение растворимости и соответственно при данной температуре получают нанокристаллические частицы наименьшего размера. Влияние избытка иодид ионов, в данном случае, на размер связано с агрегацией образовавшихся частиц AgI из-за их большой концентрации.

Для сравнения методик определения размера образующихся частиц образцы, содержащие частицы AgI, исследовали методом рентгеновского малоуглового рассеяния и растровой электронной микроскопии. Определение размера проводили для образцов, синтезированных при $pl=1$ и различной температуре. Результаты определения среднего диаметра частиц представлены в таблице 1.

Таблица 1

Средний диаметр частиц AgI.

| Метод определения размера частиц AgI | d , нм | | |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | $T=40^{\circ}C$ | $T=50^{\circ}C$ | $T=60^{\circ}C$ |
| СТМ | 55 | 90 | 150 |
| МУР | 48 | 86 | 100 |
| РЭМ | 52 | 90 | 152 |

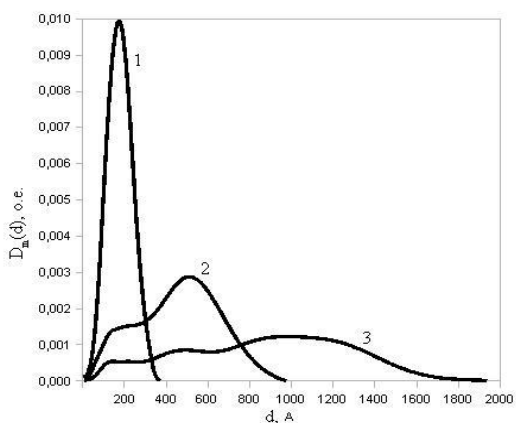


Рисунок 2. Массовые функции распределения частиц AgI по размерам, рассчитанные по кривым малоуглового рентгеновского рассеяния (1 – $pl=8$, $T=40^{\circ}C$; 2 – $pl=1$, $T=40^{\circ}C$; 3 – $pl=1$, $T=60^{\circ}C$)

Методом МУР (рисунок 2) обнаружено наличие характерных размерных групп частиц, подтверждающих механизм агрегационного роста частиц. На рисунке 2 также приведена кривая распределения для частиц наименьшего размера (кривая 1).

Методом электронно-микроскопического наблюдения также подтверждено увеличение коэффициента вариации размера с увеличением среднего диаметра частиц. Электронная микрофотография частиц AgI, полученных при условии $pl=1$, $T=50^{\circ}C$ представлена на рисунке 3.

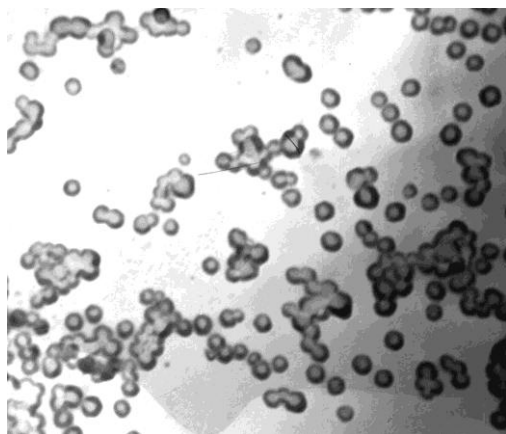


Рисунок 3. Микрофотография частиц AgI (средний эквивалентный диаметр $d=90$ nm)

Влияние размера наночастиц на спектры поглощения обнаружены для многих типов полупроводниковых кристаллов и связано с существованием размерного эффекта [7]. Оптическое возбуждение кристалла приводит к образованию слабосвязанной электрон-дырочной пары и появлению экситонного пи-

ка поглощения. Для полупроводниковых частиц AgI характерен экситонный пик в области 420 нм, положение которого зависит от размера частицы [3]. На рисунке 4 приведена зависимость максимума собственного поглощения от размера нанокристаллических частиц AgI.

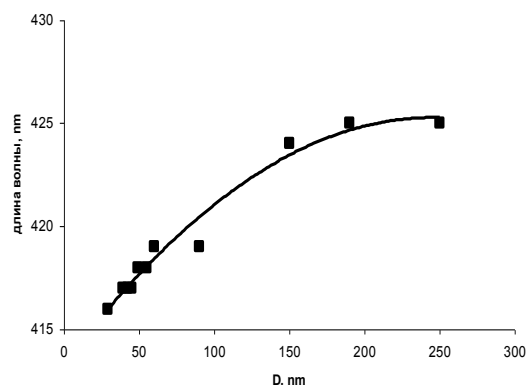


Рисунок 4. Зависимость максимума собственного поглощения (λ_{max}) от размера нанокристаллических частиц AgI

Из рисунка 4 следует, что увеличение размера наночастиц приводит к постепенному сдвигу этого пика в длинноволновую область. Для частиц с размером свыше 150 нм свойственен экситонный пик (425 нм) объемных кристаллов.

Таким образом, в работе показана возможность получения нанокристаллических частиц AgI из водных растворов их солей в присутствии желатины как защитного коллоида. Определен размер частиц различными методами. Показана зависимость оптического поглощения от размера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кожевникова Н.С., Курлов А.С., Урицкая А.А., Ремпель А.А. // Журн. структ. химии 2004. Т. 45. №3. С. 156-162.
2. Иванова Н. И., Руделев Д. С., Сумм Б. Д. // Вест. Моск. Ун-та, Сер. 2. химия. 2001. т. 42. № 6 С. 405-407.
3. Berry C.R. // Phys. Rev., 1967, v. 161, 3, p. 848-851.
4. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: «Наука» – 1986.
5. Ю.А. Рольбин, Д.И. Свергун, Б.М. Щедрин // Кристаллография, 1980. – Т.25. – В.2. – С. 231.
6. Б.А. Сечкарев, Ф.В. Титов, Д.В.Дягилев, У.В. Шараева, А.А. Владимиров // Ползуновский вестник №3. 2008. с.92-95.
7. Mittelman D.M., Schoenlein R.W., Shiang J.J., Colvin V.L. // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1994. 49. P. 14435-14447.