

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОНАТ-ИОНЫ

А.А. Парсаев, студент, *Е.В. Абхалимов, младший научный сотрудник,
Е.Е. Якимова, доцент, *Б.Г. Ершов, член-корреспондент РАН
кафедра Неорганической химии им. А.Н. Реформатского
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им.
А.Н.Фрумкина Российская академия наук
e-mail: aleks-parsay@mail.ru

Получены наночастицы (НЧ) Ag в водных растворах, содержащих карбонат-ионы. Установлено, что CO_3^{2-} является эффективной стабилизирующей добавкой. Средний размер наночастиц составил (7.0 ± 2.5) нм. Наиболее стабильные НЧ получены при концентрации CO_3^{2-} 1×10^{-3} моль/л.
Ag nanoparticles (NPs) in water solutions of carbonate-ions (CO_3^{2-}) were obtained. It was found that CO_3^{2-} is an effective stabilizing additive. The most stable NPs were obtained at CO_3^{2-} concentration equal 1×10^{-3} mol/l.
Ключевые слова: серебро, наночастицы, стабилизация, карбонат-ион, двойной электрический слой, оптические спектры.

Key words: silver, nanoparticles, stabilization, carbonate-ions, double electrical layer, optical spectra.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени опубликовано значительное количество работ, посвященных получению наночастиц серебра в водных растворах в присутствии различных стабилизирующих добавок. Наиболее часто используют бис(2-этилгексил)сульфосукцинат, поливинилпирролидон, различные тиолы, полиэтиленгликоль [1–3]. Роль стабилизаторов в процессе формирования наночастиц металлов и влияние стабилизаторов на размеры и свойства наночастиц рассмотрены в обзоре [4]. При использовании подобных стабилизирующих добавок реализуется сольватный или комбинированный – включающий сольватный и электростатический – тип стабилизации. Однако работы, посвященные изучению стабилизации наночастиц, реализующих исключительно электростатический принцип защиты, практически отсутствуют. Преимущество подобного способа стабилизации наноагрегатов нам видится в том, что наночастицы не загрязнены органическими добавками, которые, в свою очередь, оказывают существенное влияние на свойства получаемых частиц.

Цель данной работы – синтез наночастиц серебра в водных растворах, содержащих карбонат-ионы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным служил водный раствор перхлората серебра AgClO_4 квалификации «осч», фирма Aldrich Chemical. Концентрация серебра в исследуемых растворах составляла обычно $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В качестве восстановителя использовали раствор боргидрида натрия (квалификация «осч», фирма Aldrich Chemical) с концентрацией NaBH_4 $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л: его готовили путем внесения соответствующей навески в охлажденную высокочистую деионизированную воду ($0.15 \cdot 10^6$ Ом) при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки. В качестве стабилизирующей добавки и источ-

ника карбонат-ионов брали карбонат натрия квалификации «хч» (ГОСТ 83 – 97), концентрацию карбонат-ионов варьировали в интервале от $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Реакцию восстановления серебра осуществляли в специальной ячейке, снабженной кварцевой кюветой для оптических измерений. Объем исследуемых растворов обычно составлял 25 мл. Реакцию проводили на воздухе.

Оптические измерения выполняли на спектрофотометре Varian Cary 50. Размеры металлических наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Philips EM 301 с ускоряющим напряжением 100 кЭв. Подложкой служила медная сетка, покрытая методом термического осаждения тонкой углеродной пленкой. На подложку наносили исследуемый раствор с наночастицами и высушивали его под вакуумом. Фотографии наночастиц, полученные с помощью ПЭМ, обрабатывали на персональном компьютере с использованием программы Origin 7.5 компании Originlab и программы ImageJ компании Broken Symmetry Software.

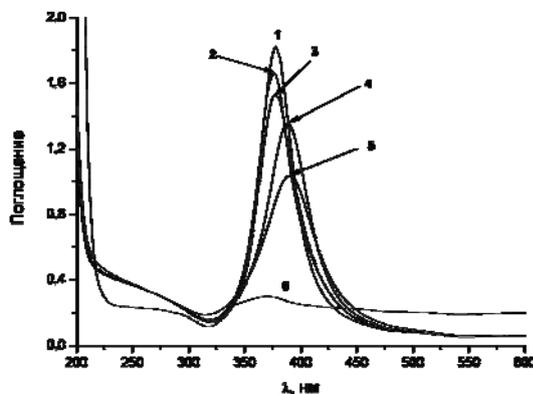
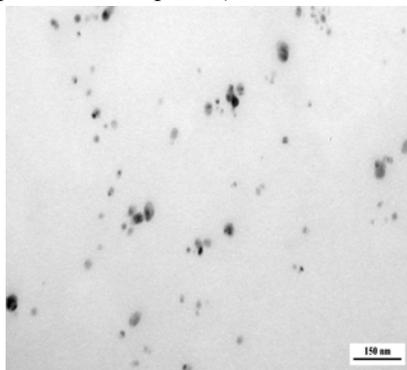


Рис. 1. Оптические спектры поглощения наночастиц серебра в водном растворе: 1 – после восстановления ионов Ag^+ боргидридом; 2 – 5 мин спустя; 3 – 10 мин; 4 – 20 мин; 5 – 30 мин; 6 – 60 мин. Раствор: $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л AgClO_4 , $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaBH_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что боргидрид восстанавливает ионы серебра с образованием наночастиц [5]. Практически сразу после добавления в раствор боргидрида ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в электронном спектре поглощения реакционной смеси фиксируется узкая полоса с максимумом при 380 нм, характерная для плазмонного поглощения наночастиц серебра [6] (рис. 1). При этом можно утверждать, что процесс завершается полным восстановлением присутствующих в растворе ионов Ag^+ , поскольку рассчитанное значение коэффициента экстинкции (ϵ) – $(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^4$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$ отвечает значению ϵ для наночастиц серебра размером примерно 3 – 6 нм.

Характер полученного спектра позволяет говорить об образовании сразу же после введения восстановителя монодисперсных наночастиц с размерами порядка 7 – 10 нм (данные ПЭМ приведены на рис. 2).



Образующиеся наночастицы не способны существовать продолжительное время. Как видно из рис. 1, уже спустя 5 мин после полного восстановления ионов серебра наблюдается уменьшение оптического поглощения. Снижение интенсивности поглощения и смещение максимума поглощения в область длинных волн (от 380 к 405 нм) свидетельствуют об укрупнении частиц. Таким образом, в отсутствие в растворе какой-либо стабилизирующей добавки происходит агрегация наночастиц серебра. Дальнейшие наблюдения за раствором показали, что время жизни наночастиц серебра в отсутствие стабилизирующей добавки составляет примерно 1 ч. При этом процесс агрегации завершается выпадением из раствора черного осадка металла. По-видимому, на начальном этапе образующиеся наночастицы металла стабилизируются ионами BH_4^- , последующее разложение которых в воде приводит к потере устойчивости.

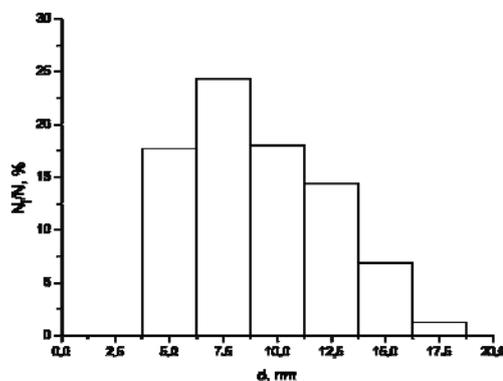


Рис. 2. Фотография ПЭМ и распределение по размерам наночастиц серебра, сформировавшихся спустя 30 мин после внесения в раствор $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л NaBH_4 . Раствор: $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л AgClO_4 , $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Na_2CO_3 .

На рис. 3 показаны оптические спектры поглощения наночастиц серебра, полученных в присутствии карбонат-ионов после последовательного добавления порций раствора NaBH_4 . Видно, что с увеличением концентрации боргидрида наблюдается рост поглощения и постепенный сдвиг полосы от 410 нм до 380 нм, а также уменьшение ее ширины. По нашему мнению, это объясняется тем, что на начальном этапе восстановления ионы серебра сорбируются на образующихся наночастицах. В результате на поверхности положительно заряженных наночастиц уменьшается плотность свободного электронного газа, и это приводит к сдвигу полосы поглощения в длинноволновую область и ее уширению. Дальнейшее добавление порций NaBH_4 сопровождается восстановлением ионов серебра в объеме раствора и на поверхности наночастиц. Интенсивность поглощения увеличивается, а полоса поглощения сдвигается в сторону коротких длин волн. В присутствии избытка NaBH_4 величина ϵ достигает предельного значения (порядка $2 \cdot 10^4$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$), а максимум – положение при 380 нм. Данный факт указывает на полное восстановление ионов серебра и «накачку» наночастиц электронами за счет разрядки на них ионов боргидрида, что

обеспечивает повышение электронной плотности на металлической частице, вызывает увеличение интенсивности полосы поглощения и ее «синее смещение». Ранее «накачка» электронов в наночастицы серебра была осуществлена путем разряда на них спиртовых радикалов, генерированных действием микросекундного импульса ускоренных электронов в растворе, содержащем спирт, при радиационно-химическом восстановлении ионов серебра в водном растворе в присутствии гетерополианионов $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ и $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ и при прямом зарядении наночастиц на катоде [7]. Она приводит к увеличению электронной плотности на частицах серебра на 6 – 9%.

Таким образом, в условиях избытка восстановителя при равномерном его распределении в объеме раствора происходит быстрое восстановление всех ионов серебра с образованием монодисперсной фазы наночастиц со средними размерами 7 – 10 нм (рис. 2). При этом агрегации наночастиц серебра препятствует снижение межфазного натяжения вследствие формирования двойного электрического слоя (ДЭС) на их поверхности. Появление электрического потенциала на межфазной поверхности обусловлено адсорбцией карбонат-ионов.

Исходя из выше изложенного, можно зак-

лючить, что присутствие в растворе карбонат-ионов позволяет реализовать электростати-

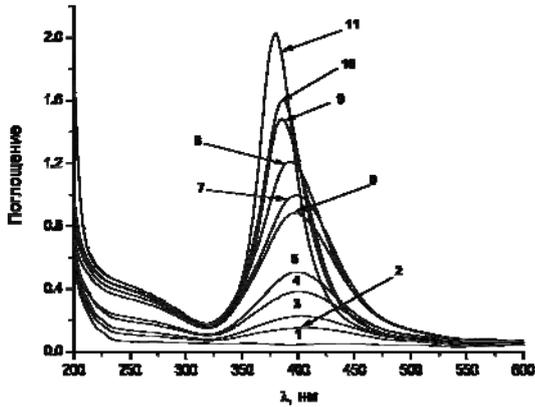


Рис. 3. Оптические спектры поглощения наночастиц серебра сразу после добавления в раствор NaBH_4 , (моль/л): 1 – 0; 2 – $2 \cdot 10^{-6}$; 3 – $4 \cdot 10^{-6}$; 4 – $8 \cdot 10^{-6}$; 5 – $1.2 \cdot 10^{-5}$; 6 – $2 \cdot 10^{-5}$; 7 – $2.8 \cdot 10^{-5}$; 8 – $1 \cdot 10^{-4}$; 9 – $1 \cdot 10^{-3}$; 10 – $5 \cdot 10^{-3}$ и 11 – $1 \cdot 10^{-2}$. Раствор: $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л AgClO_4 , $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Na_2CO_3 .

Следует отметить, что при концентрации в NaBH_4 растворе, равной $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, величина оптической плотности (поглощения) наночастиц серебра составляет примерно 1.0 (рис. 3), что указывает на восстановление примерно половины присутствующих ионов серебра ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Это значит, что один ион Ag^+ восстанавливается одним ионом BH_4^- . Полное восстановление ионов серебра достигается при существенном избытке восстановителя. Возможно, происходит изменение механизма восстановления ионов серебра в объеме раствора на менее эффективный механизм восстановления ионов серебра, сорбированных на наночастицах металла.

Изучение устойчивости полученных наночастиц серебра во времени при концентрации карбонат-ионов в пределах от $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л показало значительное увеличение времени их жизни до нескольких часов и даже суток по сравнению с наночастицами, полученными в отсутствие карбонат-ионов (рис. 4). Установлено, что наибольшей устойчивостью обладают наночастицы в присутствии примерно $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Na_2CO_3 . Снижение оптического поглощения наночастиц, особенно в первые сутки после их получения, скорее всего, свидетельствует не об агрегации частиц, а об изменении состояния их поверхности – разложении восстановителя сопровождается частичным окислением поверхностных атомов серебра и, как

ческий механизм защиты и тем самым предотвратит агрегацию наночастиц серебра.

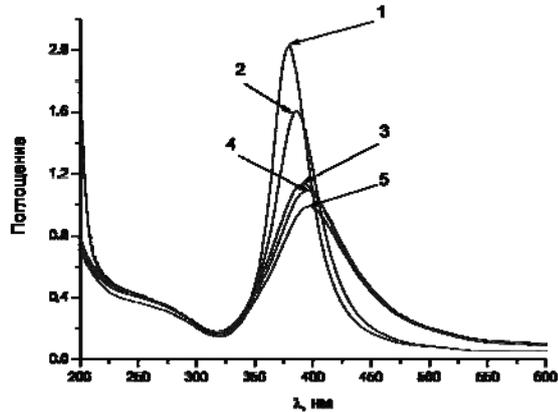


Рис. 4. Изменение спектров оптического поглощения наночастиц серебра при различном времени выдержки на воздухе: 1 – 2 ч; 2 – 1 сутки; 3 – 7 суток; 4 – 15 суток; 5 – 30 суток. Раствор: $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л AgClO_4 , $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Na_2CO_3 , $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л NaBH_4 .

следствие, уменьшением интенсивности поглощения, смещением оптической полосы в длинноволновую область и ее уширением. Фактически имеет место эффект, противоположный наблюдаемому при восстановлении ионов серебра боргидридом (сравните рис. 2 и рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сделан вывод, что эффективными стабилизаторами наноразмерных частиц могут выступать не только высокомолекулярные соединения (ВМС), но и неорганические анионы. Они формируют на поверхности синтезируемых наночастиц двойной электрический слой, приводящий к снижению межфазного натяжения и появлению электрического потенциала на межфазной поверхности, что, в свою очередь, ведет к повышению агрегативной устойчивости. Использование в нашей работе карбонат-ионов позволило реализовать электростатический тип стабилизации наночастиц. Важно подчеркнуть, что реализация подобного типа защиты важна в условиях, когда требуется получать наночастицы, не загрязненные ВМС. Присутствие карбонат-ионов не влияет на скорость восстановления ионов серебра, но существенно продлевает время их жизни. Максимальная устойчивость наночастиц серебра (месяц и более) наблюдается при концентрации карбонат-ионов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Cason, J. P. Supercritical Fluid and Compressed Solvent Effects on Metallic Nanoparticle Synthesis in Reverse Micelles / J. P. Cason, K. Khambaswadkar, C. B. Roberts // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – Vol. 39. – P. 4749–4755.
2. Formation of Silver Nanoparticles and Self-Assembled Two-Dimensional Ordered Superlattice / S. He [et al.] // *Langmuir.* – 2001. – Vol. 17. – P. 1571–1575.
3. Chen, D.-H. Spontaneous Formation of Ag Nanoparticles in Dimethylacetamide Solution of Poly(ethylene glycol) / D.-H. Chen, Y.-W. Huang // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – Vol. 255. – P. 299–302.
4. Губин, С. П. Наночастицы благородных металлов / С. П. Губин, Г. Ю. Юрков, Н. А. Катаева. – М.: ООО «Азбука-2000». – 2006. – 155 с.
5. Сергеев, Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – М.: Изд. МГУ, 2003. – 288 с.
6. Bohren, C. F. Absorption and Scattering of Light by Small Particles / C. F. Bohren, D. R. Huffman. – NY: Wiley, 1983. – 541 p.
7. Spectro- electrochemistry of Colloidal Silver / T. Ung [et al.] // *Langmuir.* – 1997. – Vol. 13. – P. 1773–1782.