

Жабаева С., Осмонканова Г.Н., Жунусов А.Б.

ИЗУЧЕНИЕ ЗОЛЯ НАНОРАЗМЕРНОГО СЕРЕБРА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Zhabaeva S., Osmonkanova G.N., Zhunusov A.B.

STUDY OF SOL OF NANO-SIZED SILVER BY ELECTRON SPECTROSCOPY METHOD

УДК 541.182.023.4+546.57

Методом химического восстановления с использованием в качестве восстановителя гидразина получены устойчивые золи наночастиц серебра в воде. Методом электронной спектроскопии установлено, что максимум поглощения зольей наносеребра зависит от природы поверхностно-активного вещества и кислотности реакционной среды.

By the method of chemical reduction using hydrazine as reducing agent was produced silver nanoparticles stable sols in water. Using electron spectroscopy method it was revealed that the maximum absorption of nanosilver sol depends on the nature of the surfactant and the pH of the reaction medium.

Синтез и изучение свойств металлических наночастиц представляют сегодня перспективное направление в химической науке. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что металлы в нанодисперсном состоянии обнаруживают такие необычные свойства, как высокую химическую активность, полупроводниковую проводимость, открывающие новые возможности их практического использования. Известно, что наночастицы металлов являются эффективными катализаторами в химических процессах [1]. Наночастицы серебра проявляют биологическую активность, поэтому может успешно применяться в медицине и сельском хозяйстве [2].

Фундаментальные исследования, проведенные в 1980-1990-х годов показали, что наночастицы серебра обладают редким сочетанием ценных качеств: уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом, высокоразвитой поверхностью, каталитической активностью, высокой емкостью двойного электрического слоя и др. Благодаря этому наночастицы серебра служат материалом для создания электронных, оптических, сенсорных устройств нового поколения [2], но не стабилизированные должным образом наночастицы серебра подвергаются быстрому окислению и легко агрегируют в растворах, что затрудняют их применение. Поэтому целью настоящей работы является получение устойчивых суспензий наноразмерного серебра методом химического восстановления и изучение их методом электронной спектроскопии.

Синтез наночастиц серебра проводился путем восстановления ионов серебра, находящихся в растворе нитрата серебра, с использованием в качестве восстановителя гидразина. Раствор, содержащий ионы серебра, был приготовлен из нитрата серебра марки «хч». Гидразин использовался в виде гидразин гидрата $N_2H_4 \cdot H_2O$ марки «хч». При использовании в качестве восстановителя гидразина

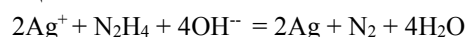
образуется чистый порошок серебра, т.к. продуктом окисления гидразина является молекулярный азот, который не загрязняет серебро. Поэтому нами изучены возможности получения наноразмерной меди при восстановлении ионов серебра гидразином в присутствии в качестве стабилизатора желатины и геллана.

Гидразин относится к сильным восстанавливающим реагентам и в зависимости от pH раствора его стандартный потенциал меняется от -0,5 В (при pH=3) до -1,15 В (при pH=14) [3]. Зависимость потенциала гидразина от pH рассчитывается по уравнению [4]:

$$\varphi^0 = -0,31 - 0,06 \cdot pH$$

Согласно этому уравнению, чем больше значение pH раствора, тем отрицательнее значение потенциала гидразина. Поэтому восстановление ионов серебра проводилось в нейтральной, щелочной и аммиачной средах.

Растворы готовились следующим образом. Из нитрата серебра $AgNO_3$ готовился исходный раствор с определенной концентрацией серебра. Из этого раствора были получены растворы для проведения восстановления серебра в различных средах. Для получения щелочного раствора в раствор $AgNO_3$ добавлялся концентрированный раствор гидроксида натрия до pH=11-12. Для восстановления серебра из аммиачного раствора в исходный раствор нитрата серебра добавлялся 10% раствор аммиака до pH=10-11. Восстановление серебра гидразином протекает по следующей схеме



Предварительными экспериментами установлено, что в зависимости от состава реакционной среды и природы стабилизатора происходит образование устойчивого или не устойчивого раствора наноразмерного серебра. Устойчивые растворы наноразмерных частиц серебра получаются при химическом восстановлении гидразином в присутствии желатины и геллана в нейтральных, щелочных и аммиачных средах.

Восстановление ионов серебра с получением наночастиц проводилось при следующих условиях: концентрация ионов серебра составляла 0,015 моль/л, концентрация стабилизаторов – 0,2%, температура – комнатная, при постоянном перемешивании магнитной мешалкой.

Синтезированные в жидкой среде наночастицы серебра образуют дисперсную систему, которая характеризуется определенной агрегативной, седиментационной устойчивостью.

Использованные нами стабилизаторы отличаются по химическому составу и строению. Желатин представляет собой белковое вещество. Геллан является гетерополисахаридом.

Устойчивость наночастиц в присутствии стабилизаторов можно объяснить образованием на поверхности наночастиц серебра защитного слоя в результате адсорбции молекул стабилизаторов [5].

Поэтому нами изучены устойчивые растворы наноразмерного серебра методом электронной спектроскопии. Электронные спектры растворов наночастиц серебра сняты на спектрофотометре Spereord 50 в области электромагнитного излучения 350-700 нм.

Электронные спектры зольей наночастиц серебра, полученные в присутствии различных стабилизаторов, приведены на рис.1, 2.

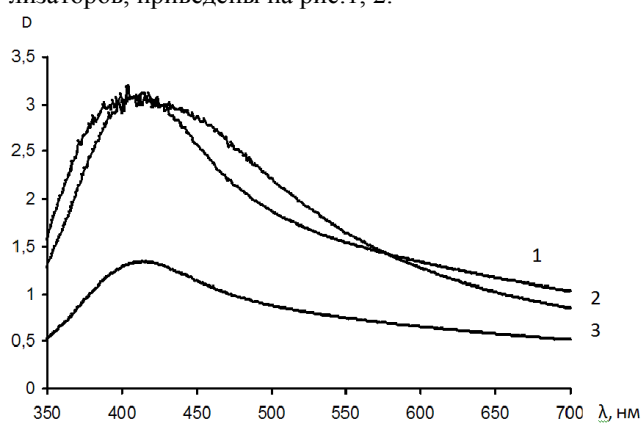


Рис.1. Электронные спектры зольей наночастиц серебра, полученные в присутствии геллана в аммиачной (1), щелочной (2) и нейтральной (3) средах.

Из рис.1 видно, что электронные спектры зольей нанодисперсного серебра, полученные в присутствии геллана, не зависят от кислотности реакционной среды, характеризуются достаточно интенсивным пиком.

Длина волны электромагнитного излучения этого максимума составляет 415 нм.

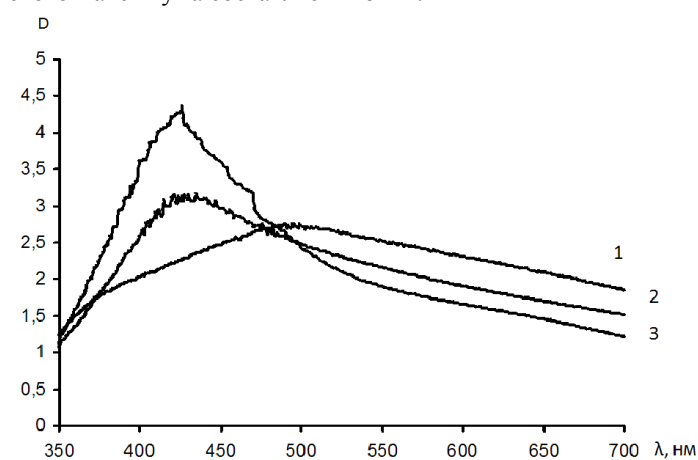


Рис.2. Электронные спектры зольей наночастиц серебра, полученные в присутствии желатины в щелочной (1), аммиачной (2) и нейтральной (3) средах.

Согласно литературным данным [2] характерной чертой наночастиц металлов является сильное и специфическое взаимодействие с электромагнитным излучением, поэтому спектры поглощения наночастиц имеют широкую полосу поверхностно-плазменного резонанса в видимой области или прилегающей к ней ближней УФ-области. Отмечается, что в спектре поглощения золя серебра максимум вблизи 400 нм соответствует поверхностно-плазменному резонансу изолированных и слабо взаимодействующих наночастиц серебра.

Максимумы поглощения электронных спектров зольей серебра, полученные в присутствии желатины, зависят от состава реакционной среды. Золи наночастиц серебра, синтезированные в нейтральной и аммиачной средах, имеют максимумы поглощения при длине волны электромагнитного излучения 425-430 нм, а золь серебра, полученная в щелочной среде, характеризуется широкой полосой с максимумом при 500 нм (рис.2).

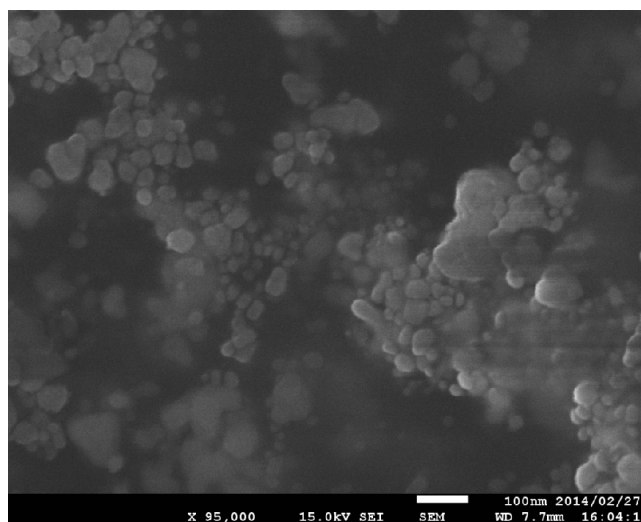


Рис.3. Микрофотография наночастиц серебра, полученных в щелочной среде в присутствии геллана.

На рис.3 представлена микрофотография наночастиц серебра, полученные в щелочной среде в присутствии геллана. Анализ дисперсности частиц показывают, что они являются полидисперсными. Есть частицы с размерами менее 20 нм и более крупные. Отсюда можно предположить о том, что при выделении наночастиц серебра из раствора происходит укрупнение, т.е. агрегация наночастиц. В работе [6] отмечается, что размеры частиц серебра в золе, полученной в присутствии поверхностно-активных веществ, составляет 3-9 нм.

Литература:

1. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства //Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева.– 2001.-Т. XLV, XLV, № 3.- С.5-9.

2. Крутиков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы //Успехи химии, 2008, т.77, №3. – С.242-269.
3. Помогайло А.Д. Розенберг А.С. Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах.- М: Химия, 2000.– 672
4. Свиридов В.В. Воробьева Т.Н. Гаевская Т.В. Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов.- Минск: Университетское, 1978.-392 с.
5. Патент 2115516 РФ.
6. Вегера А.В., Зимон А.Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином //Известия Томского политех. у-та, 2006, т.309, №5.-С.60-64.

Рецензент: к.х.н., доцент Муксумова З.С.
