

**ФИЗИКА**

УДК 54.056:[546.57:544.77.023], УДК 539.211:549.452

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА***Л. Н. Подлегаева, К. Н. Гуров, Н. С. Звиденцова, А. Л. Юдин, С. А. Созинов, Н. А. Яцына,  
Л. В. Колесников*

Наночастицы и кластеры металлов – важное состояние конденсированной фазы. Малые металлические частицы занимают промежуточное положение между отдельными атомами и «массивным» металлом. Экспериментально показано, что переход от макрообъектов к частицам наноразмерного диапазона приводит к качественным изменениям в их физико-химических свойствах и получаемых на их основе материалах. Благодаря ряду особенностей, связанных с их размерами и внутренним строением, они обладают уникальным сочетанием электрических, магнитных, оптических, каталитических и других свойств, не характерных для «массивных» металлов.

Исследования физико-химических свойств наноразмерных частиц металлов создали основу их применения в катализе, микроэлектронике и других областях химии, физики, материаловедения и т. д. Уникальность наночастиц серебра заключается в их бактерицидных свойствах, что находит применение в медицине, экологии.

Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза – от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. При этом одной из важнейших проблем является синтез достаточно стабильных наночастиц заданного размера, в течение длительного времени сохраняющих высокую химическую или биологическую активность, поэтому вопросы получения наночастиц и процессы их стабилизации необходимо рассматривать в комплексе.

К способам управления размерами наночастиц, применяемым в научной практике, относятся: использование полимерных матриц, позволяющих управлять размерами нанокластеров, полимерной защиты; физические методы управления размерами (обработка ультразвуком, облучение рентгеновским излучением и использование токов высокой чистоты). Изменения размера нанокластеров металлов добиваются также варьированием природы восстановителя. Так, использование гидрида натрия при восстановлении позволяет в большинстве случаев получить наночастицы серебра с узким распределением по размерам в пределах 2 – 8 нм. Восстановление более мягким восстановителем, таким как гидразин, приводит к образованию более крупных наночастиц металлов с размерами 15 – 30 нм. При варьировании условий восстановления возможно

получение практически монодисперсных наночастиц [1].

В работе проведено исследование условий получения ультрадисперсных частиц серебра методом химического восстановления. В первой группе экспериментов в качестве восстановителя использовался гидрохинон, во второй – таннин.

Электронное состояние серебряных частиц, изменяющееся в процессе роста, термической обработки и адсорбции на их поверхности кислорода, влияет на протекание каталитических реакций и требует изучения. В связи с этим было проведено исследование методом РФЭС химического состава поверхности и электронной структуры элементов дисперсных серебряных материалов первой группы до и после адсорбции кислорода и прогрева. Предполагается особое внимание уделить исследованию химической природы адсорбированного кислорода на серебре в процессе термообработки и вопросам взаимосвязи электронных свойств частиц с методикой их приготовления, условиями обработок, степенью дисперсности.

**Экспериментальная часть**

Методика восстановления соли серебра гидрохиноном состояла в следующем. При непрерывном перемешивании в раствор цитрата натрия (0,01 N), желатины (0,25 %) и гидрохинона (0,001 N) вводился раствор  $\text{AgNO}_3$  (1N) со скоростью 0,5 мл/мин, значения pH=9,8 раствора добивались введением буферного раствора. Другой метод основан на восстановлении нитрата серебра таннином в присутствии буферного раствора тетрабората натрия и гидроксида натрия (pH = 9,8). В качестве стабилизатора коллоидного серебра также использовали желатину. В реакционную емкость вводился 0,05 M буферный раствор (pH = 9,8), 0,1 %-й раствор таннина, 0,25 % раствор желатины, затем, при непрерывном перемешивании, 0,025 M раствор  $\text{AgNO}_3$ .

После синтеза гидрозоли серебра исследовались электронно-микроскопическим методом и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для РФЭС анализа образцы дисперсий серебра подвергались следующему алгоритму обработки:

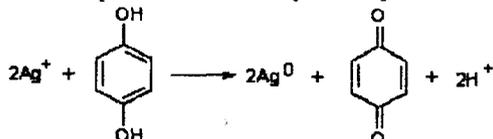
1. Адсорбция кислорода при атмосферном давлении, путем напуска газа в камеру спектрометра.
2. Нагрев образцов до 420 K в камере спектрометра.

3. Нагрев образцов в муфельной печи до 570 К. После каждого шага обработки проводилась запись РФЭ спектров. Данные РФЭ спектров для серебряных дисперсий сравнивались с данными для поликристаллической серебряной фольги и нанесенных кластеров серебра.

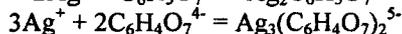
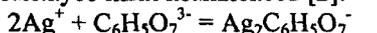
Оптические спектры Ag-гидрозоля регистрировали при комнатной температуре в области 300-700 нм на спектрофотометре СФ-26.

**Обсуждение полученных результатов**

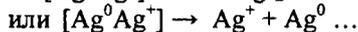
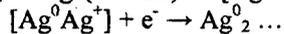
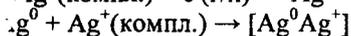
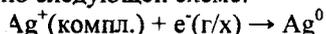
Процесс восстановления нитрата серебра гидрохиноном протекает по следующей реакции:



Присутствие в реакционной среде цитрата натрия обеспечивает протекание реакции через образование промежуточных комплексов [2]:



Введение буферного раствора тетрабората натрия и гидроксида натрия (pH = 9,8) увеличивает восстановительную способность гидрохинона. Предположительно образование серебряных частиц происходит по следующей схеме:



На рис. 1 представлены микрофотографии частиц серебра, полученных восстановлением гидрохиноном, по которым были определены дисперсионные характеристики системы. Средний размер частиц серебра составляет 60 нм, коэффициент вариации по размерам  $C_v = 51\%$ . Гистограмма распределения частиц по размерам приведена на рис. 2.

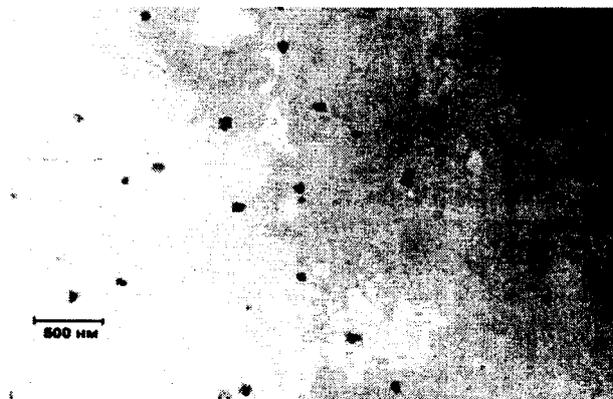


Рис. 1. Микрофотография частиц серебра, полученных восстановлением  $AgNO_3$  гидрохиноном.

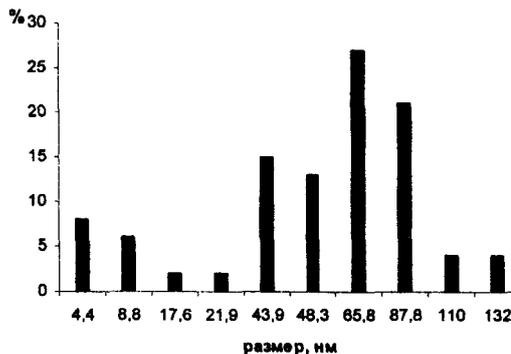


Рис. 2. Гистограммы распределения по размерам частиц серебра, полученных восстановлением  $AgNO_3$  гидрохиноном

Наночастицы серебра, синтезированные по второй методике, обладают сферической формой, средним размером около 67 нм, однако более однородны по размерам ( $C_v = 34\%$ ). На микрофотографиях образцов коллоидных частиц, полученных таким способом, наблюдается наличие цепочки частиц серебра, что свидетельствует об их меньшей стабильности (рис. 3). Гистограммы распределения частиц по размерам представлены на рис. 4.

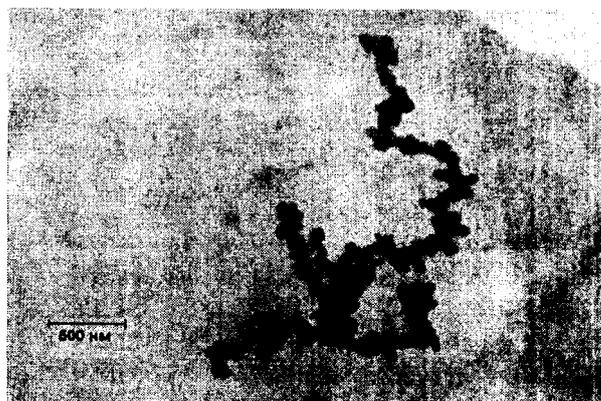


Рис. 3. Микрофотографии частиц серебра, полученных восстановлением  $AgNO_3$  таннином

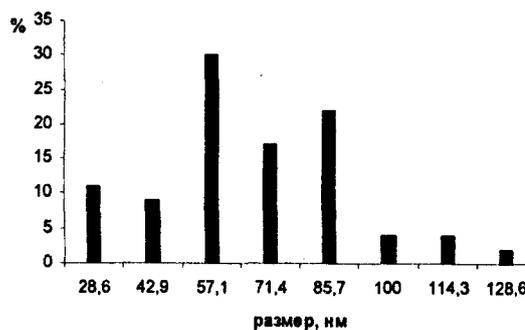


Рис. 4. Гистограммы распределения по размерам частиц серебра, полученных восстановлением  $AgNO_3$  таннином

В научной литературе имеются данные о свойствах кластеров и частиц серебра, позволяющих соотносить положение и форму полос в спектрах поглощения с размерами, концентрацией, степенью агрегации и формой металлических частиц [1, 3, 4, 5].

Изменение оптических спектров дисперсной системы при формировании частиц серебра показано на рис. 5. Максимум в спектре наблюдается на длине волны  $\lambda = 420$  нм. По литературным данным, это соответствует поглощению серебряных частиц размером несколько нанометров [3]. Быстрый рост максимума полосы свидетельствует о формировании в системе новых частиц серебра данного размера. Через 6 недель после синтеза гидрозоля серебра в спектре наблюдается снижение интенсивности в максимуме полосы с одновременным формированием плеча на длине волны  $\lambda > 450$  нм, что предположительно связано с образованием более крупных частиц и агрегатов.

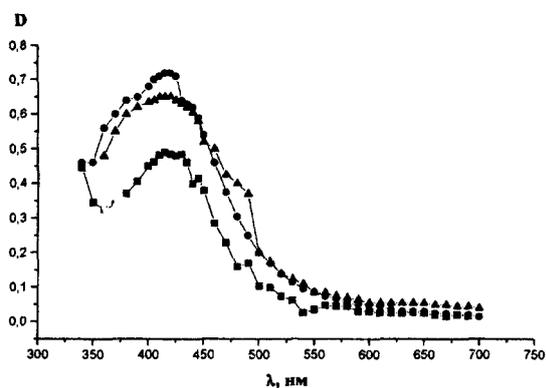


Рис. 5. Оптические спектры гидрозоля серебра, полученного восстановлением  $\text{AgNO}_3$  таннином: (■ – через 30 минут, ◆ – через неделю, ▲ – через 6 недель после синтеза)

Химическое восстановление является многофакторным процессом и зависит от подбора пары окислитель – восстановитель и их концентрации. В работе проведено исследование влияния концентрации восстановителя – таннина на свойства получаемых наночастиц серебра. О формировании металлических частиц серебра также судили по оптическим спектрам коллоидного раствора. Практически двукратный прирост интенсивности в максимуме полосы поглощения при увеличении концентрации таннина в два раза, по-видимому, связан с повышением эффективности процесса восстановления  $\text{Ag}^+$  (рис. 6). Полос, отвечающих, по литературным данным, более крупным частицам, в спектре зарегистрировано не было.

Проведен анализ химического состава полученных серебряных частиц. По энергии связи  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  уровня равной 368,4 эВ, серебряные частицы дисперсий идентифицируются как металлические. На основании результатов экспериментов для энергии связи уровня  $3d_{5/2}$  частиц серебра в области размеров 50-100 нм следует принять значение равное

368,4 эВ. Для низкоразмерных систем частиц металлов наблюдаемые сдвиги фотоэлектронных линий в сторону больших значений энергии связи, относительно массивного металла (368,1 эВ), носят название «размерного эффекта».

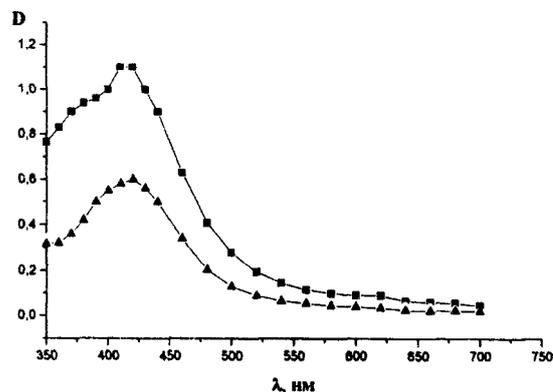


Рис. 6. Оптические спектры гидрозоля серебра, полученного восстановлением  $\text{AgNO}_3$  таннином: (■ – 0,2%, ▲ – 0,1% раствор таннина)

В процессе адсорбции кислорода и термообработки образцов дисперсий серебра наблюдается незначительное изменение энергии связи уровня  $\text{Ag } 3d_{5/2}$ . Если данные по энергии связи ( $E_{св}$ ) близки, это может означать частичную маскировку химического сдвига процессами релаксации, и тогда рекомендуется измерять химсдвиги Оже-линий  $\text{Ag } M_5VV$ , а также значения модифицированного параметра Вагнера  $\alpha'$  (1).

$$\alpha' = E_{св}(\text{Ag } M_5VV) + E_{св}(\text{Ag } 3d_{5/2}) \quad (1)$$

Ширина 3d-линий серебряных дисперсий превосходит ширину линий нанесенных металлических частиц серебра и массивного металла.  $\alpha'$ -параметр дисперсий серебра, полученных восстановлением из солей, также существенно не изменялся в процессе выбранного алгоритма обработки образцов и, следовательно, химическое состояние серебряных частиц не претерпевает изменений. Однако он указывает на не совсем металлический характер состояния атомов серебра. Проявление подобных качеств определяется в основном условиями получения дисперсий и существованием в растворе дисперсий нескольких фаз серебра, отличных по валентности.

Анализ структуры верхней заполненной валентной 4d зоны частиц серебра показывает изменение распределения плотности состояний 4d-электронов в процессе обработки образцов. Это может означать частичный перенос заряда (оттягивание электронной плотности) с серебра на адсорбированный кислород.

Обзорные РФЭ спектры также позволили выявить линии C 1s, N 1s, O 1s, Na 1s. РФЭ линии, имеющие многокомпонентную структуру, были разложены на элементарные гауссовы составляю-

щие и проведена идентификация пиков, соответствующих различным функциональным группам элементов. Так, в спектре углерода C 1s были выделены компоненты ароматических, алифатических, гидроксильных, фенольных групп. В результате адсорбции кислорода и термических воздействий образуются карбонильные и карбоксильные группы. При этом отмечается разложение соединений окислов углерода при повышении температуры отжига от 450 К, так как наблюдается вырождение пиков, отвечающих кислородсодержащим соединениям углерода, и одновременное уменьшение ширины линии C 1s.

В спектре растворов дисперсий серебра были выделены линии N 1s, отвечающие нитрогруппе NO<sub>3</sub>, и Na 1s. Это объясняется адсорбцией соединений цитратов и нитратов натрия из маточного раствора синтеза частиц серебра.

Также в работе проведено исследование состояния кислорода, адсорбированного на поверхности серебряных частиц. Кислород оказывает большое влияние на состояние поверхности, в том числе на состояние частиц серебряных катализаторов. Есть мнение, что хемосорбированный на поверхности металлических частиц кислород является реакционным центром многих каталитических реакций.

Широкая и сложная форма O 1s линии свидетельствует о существовании атомов кислорода в различных валентных состояниях и окружениях. Отношения интенсивностей компонент в спектре O 1s и химические сдвиги пиков кислородных групп для образцов серебряных дисперсий зависят от условий подготовки.

Полностью избавиться от вклада остаточного кислорода в камере спектрометра не удастся. Выбранные условия адсорбции O<sub>2</sub> были таковы (давление до 10<sup>5</sup> Па), что последующая откачка должна быть выполнена вначале форвакуумным насосом, что, как правило, приводит не только к удалению реакционноспособных адсорбированных частиц за счет их реакции с компонентами формасла, но и к возможности ухудшения состава поверхности. В спектрах исходных поверхностей дисперсий всегда наблюдался широкий интенсивный пик O 1s с E<sub>св</sub> ~ 532–533 эВ. По поводу природы этого кислорода можно высказать предположение о том, что он связан с органическими загрязнениями со стороны вакуумной системы и адсорбированными OH-группами. Таким образом, все спектры O 1s, относящиеся к серебряным частицам, рассматривались для анализа в разностном варианте, т. е. после вычитания спектра примесного (фонового) кислорода.

Анализ сигнала O 1s в области 529–530 эВ (рис. 7) свидетельствует об образовании на поверхности частиц серебра на начальных этапах адсорбции кислорода поверхностно адсорбированных форм молекулярного кислорода O<sub>2адс</sub> с E<sub>св</sub> 530 эВ. Адсорбция O<sub>2</sub> при повышенной температуре (до 100 °С) приводит к появлению пиков с E<sub>св</sub> 529 эВ,

отвечающих отрицательно заряженному иону O<sub>2</sub><sup>-</sup> или O<sup>-</sup>. При повышении температуры >400 К, как в условиях камеры спектрометра, так и в печи, указанные состояния кислорода вырождаются.

С ростом температуры на поверхности дисперсий образуются кислородсодержащие группы углерода (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные). Оксиды углерода могли образоваться по реакции кислорода с фоновыми газами, а также с поверхностным углеродом.

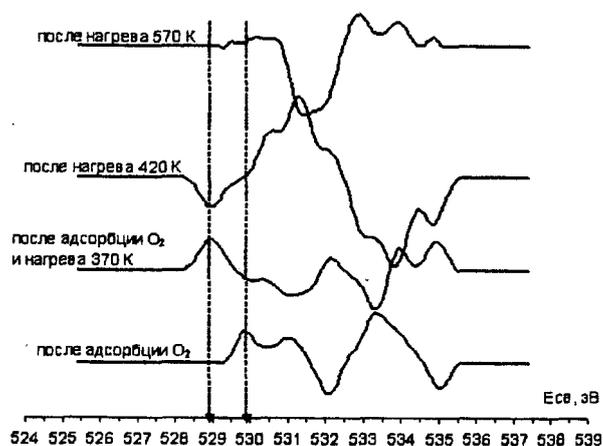


Рис. 7. Разностный спектр O 1s дисперсий серебра, полученных восстановлением AgNO<sub>3</sub> гидрохиноном

#### Выводы

В работе проведено сравнительное исследование получения наночастиц серебра в водных растворах методом химического восстановления с использованием двух видов восстановителей.

Методом РФЭС исследована химическая топография поверхности восстановленных частиц серебра. Установлено отклонение электронных свойств дисперсного серебра от свойств массивного металла в диапазоне размеров частиц (500 – 1000 Å), характеризующееся ухудшением проводимости, что проявляется в эффекте дифференциальной подзарядки, изменении структуры валентной 4d-зоны и Оже-параметра, а также смещением энергии связи 3d-уровня в сторону больших величин.

Установлена природа хемосорбированного на дисперсном серебре кислорода в диапазоне температур 300 – 570 К. Показано, что на поверхности средних и крупных серебряных частиц (> 500 Å) в условиях комнатных температур регистрируется молекулярно хемосорбированная форма кислорода O<sub>2адс</sub>. Нагрев до T = 370 К приводит к трансформации этой формы в атомарную O<sup>-</sup> с более ионным характером связи с атомами серебра, что характерно также для адсорбции кислорода на нанесенных частицах серебра.

## Литература

1. Сергеев, Г. Б. Нанохимия [Текст]: учеб. пособие / Г. Б. Сергеев. – М.: КДУ, 2006. – 336 с.
2. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия серебра [Текст] / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан / под общ. ред. А. П. Виноградова; акад. наук СССР, Инст. геохим. и аналит. хим. им. В. В. Вернадского, Сер. «Аналит. хим. элементов» – М.: Наука, 1975. – 264 с.
3. Сергеев, Б. М. Получение наночастиц серебра в водных растворах полиакриловой кислоты [Текст] / Б. М. Сергеев, М. В. Кирюхин, А. Н. Прусов, В. Г. Сергеев // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, «Химия». – 1999. – Т. 40. – № 2. – С. 129 – 133.
4. Егорова, Е. М. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах [Текст] / Е. М. Егорова, А. А. Ревина, Т. Н. Ростовщикова, О. И. Киселева // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, «Химия». – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 332 – 338.
5. Сергеев, Б. М. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбонных кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц [Текст] / Б. М. Сергеев, М. В. Кирюхин, Ф. Н. Бахов, В. Г. Сергеев // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, «Химия». – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 308 – 314.