

УДК 544.77:546.57

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА,
ПОЛУЧЕННЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ
И ТЕРМИЧЕСКИМ НАПЫЛЕНИЕМ В ВАКУУМЕ**

*Л. Н. Подлегаева, Д. М. Руссаков, С. А. Созинов, Т. В. Морозова,
И. Л. Швайко, Н. С. Звиденцова, Л. В. Колесников*

Получены наночастицы и нанослои серебра методом восстановления из раствора и методом термического напыления. Наночастицы и нанослои Ag исследованы методами фотометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Спектры оптического поглощения и пропускания проанализированы в рамках теории Ми и теории плазморезонансных колебаний. Вычислены значения N_e – эффективной концентрации электронов проводимости, γ – коэффициента затухания плазменных колебаний, NV – значения величины объема наночастиц в единице объема системы; из спектров оптического поглощения и пропускания получены значения λ_{max} – длин волн в максимуме поглощения и пропускания полос плазмонного резонанса. Методом просвечивающей электронной микроскопии исследован фазовый состав и морфология частиц серебра.

Nanoparticles and silver layers have been obtained from the solution by restoration method as well as thermal coating one. Nanoparticles and silver layers have been studied by photometry and x-rayed electron microscopy methods. The spectra of optic adsorption and passing have been analyzed in the framework of Mie theory and the theory of plasma resonance oscillation values: N_e – effective concentration of electron conductivity, γ – attenuation coefficient of plasma oscillations, NV – values of the bulk amount of nanoparticles in the unit volume of the system have been calculated. Values λ_{max} – wave lengths in adsorption maximum and passing of plasma resonance strips have been received from the spectra of optic adsorption and passing. Phase constitution and morphology of silver particles have been investigated by X-rayed electron microscopy method.

Ключевые слова: наночастицы, нанослои серебра, получение, метод спектрофотометрии.

Введение

Наночастицы серебра обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом (ППР) [1], и каталитической активностью. Особый интерес представляет исследование оптических свойств кластеров и наночастиц в зависимости от их формы, размеров, состава и окружения. Это накладывает жесткие требования к методам получения и последующей их стабилизации. Оптимальным по возможностям представляется метод термического испарения металлов в вакууме в различных средах.

Оптические свойства нанокластеров металлов зависят как от характеристик индивидуальных частиц – их размера, формы, состава, наличия и структуры адсорбционных слоев, так и от их окружения, в том числе и от способа пространственного упорядочения частиц. В связи с этим возникают трудности в интерпретации оптических аномалий, обусловленных размерным эффектом, и коллективными возбуждениями взаимодействующих частиц.

В настоящей работе были поставлены задачи: исследовать влияние условий получения на размер наночастиц; оптическими методами исследовать свойства наночастиц серебра и их изменения в процессе хранения.

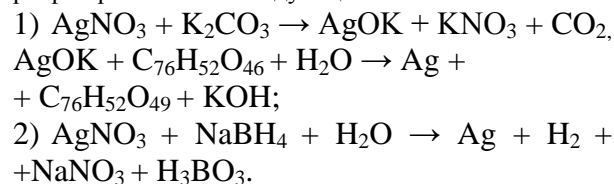
Экспериментальная часть

Тонкие слои серебра были получены методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5. Полученные слои можно характеризовать эффективной толщиной (d), которая рассчитывалась по формуле:

$$d = \frac{M \sin \theta}{\rho 2 \pi R^2},$$

а также средним размером наночастиц, определяемым по данным электронной микроскопии (d_{cp}). Осаждение слоев серебра проводилось на чистую кварцевую подложку, на кварцевую подложку с нанесенными слоями углеродной пленки и пленки NaCl.

Синтез дисперсий серебра в водном растворе осуществлялся методом контролируемой струйной кристаллизации. Метод основан на восстановлении нитрата серебра восстановителями, в качестве которых использовались таннин (1), борогидрид натрия (2) и цитрат натрия в присутствии буферных растворов. Реакция восстановления серебра протекает по следующим схемам:



Полученные слои и осадки серебряных частиц исследовались в электронном микроскопе ЭМ-100А. Разрешение прибора было не хуже 5 Å. По данным дифракции электронов определялся фазовый состав образцов.

Спектральные зависимости оптической плотности (D), коэффициента поглощения (α) и пропускания гидрозолей серебра и напыленных слоев регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в спектральном диапазоне от 190 до 1100 нм:

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \alpha x.$$

Размер и форму частиц серебра определяли с помощью электронной микроскопии. По результатам измерений определялся средний размер наночастиц:

$$\bar{d} = \sum_i d_i \cdot n_i / \sum_i n_i,$$

где n_i – число частиц серебра данного размера; d_i – размер частиц серебра; $\sum_i n_i = N$ – общее число наночастиц серебра.

Результаты и обсуждение

Восстановление нитрата серебра борогидридом натрия: в реакционную ёмкость, содержащую охлажденный раствор борогидрида натрия ($2 \cdot 10^{-3} \text{M}$), добавляли при интенсивном перемешивании $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ раствор AgNO_3 . Подача исходных растворов осуществлялась при постоянном перемешивании, температура синтеза составляла 20°C . При последовательном введении реагентов наблюдалось окрашивание раствора в желтый цвет. Полученные частицы серебра характеризуются интенсивным оптическим поглощением в области $\lambda = 390 \text{ nm}$ (рис. 1), отвечающим плазмонному пику серебра [2]. По данным электронно-микроскопического анализа, средний размер полученных частиц составляет 15 nm . Через сутки значительная часть крупных частиц коагулировала с образованием осадка.

Восстановление нитрата серебра цитратом натрия: в 500 ml дистиллированной воды растворили 90 mg AgNO_3 . Раствор доводили до кипения при интенсивном перемешивании, после чего быстро по каплям добавили 9 ml 1% раствора цитрата натрия. Кипячение реакционной смеси продолжали 1 час с отбором проб, которые охлаждали для прекращения реакции восстановления. Сразу после введения восстановителя раствор приобрел желто-зеленую окраску.

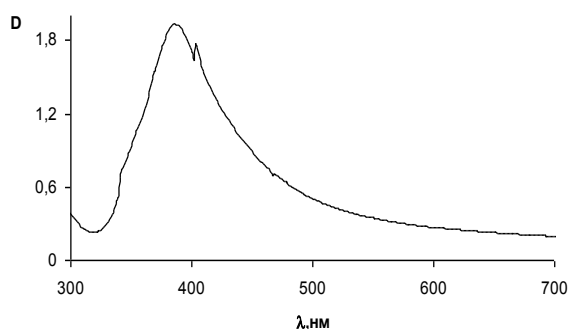


Рис. 1. Спектральная зависимость оптической плотности раствора наночастиц серебра

Спектрофотометрический анализ проб, отобранных в процессе синтеза, показал, что уже на первом этапе в спектре появляется полоса поглощения вблизи 420 nm (рис. 2). Это указывает на присутствие в растворе металлических наночастиц [3]. Средний размер полученных частиц серебра составляет $45\text{-}50 \text{ nm}$. Увеличение интенсивности поглощения в максимуме полосы связано с продолже-

нием процесса восстановления серебра и увеличением числа частиц.

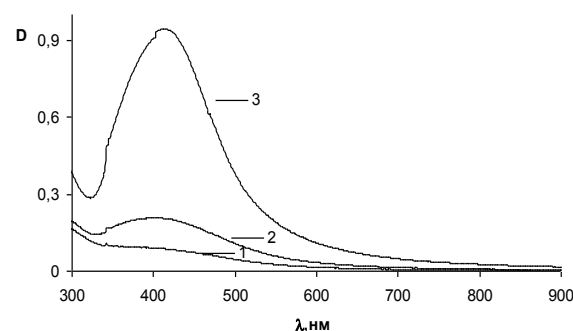


Рис. 2. Спектры поглощения проб золя, отобранных после кипячения реакционной смеси в течение 2 мин. (1), 5 мин. (2), 7 мин. (3)

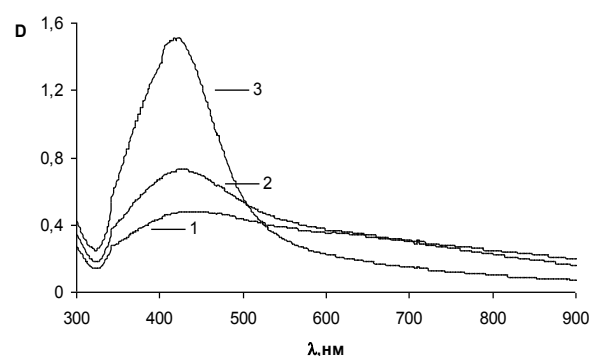


Рис. 3. Спектры поглощения проб золя, отобранных после кипячения реакционной смеси в течение 2 мин. (1), 5 мин. (2), 7 мин. (3), после 4 дней хранения

На рис. 3 представлены спектры оптического поглощения гидрозолей серебра после 4 дней хранения. Смещение максимума поглощения не произошло, интенсивность пика возросла примерно в два раза. В области $500\text{-}700 \text{ nm}$ наблюдается появление длинноволнового крыла, что возможно связано с укрупнением или агрегацией частиц.

Восстановление нитрата серебра танином: в основу была взята методика получения наночастиц серебра по Кери-Ли [1]. К 100 ml дистиллированной воды последовательно добавляли $0,1\%$ раствор танина, буферный раствор до $\text{pH} = 9,8$, затем, при интенсивном перемешивании, вводили $0,025 \text{M}$ раствор AgNO_3 . Температура проведения синтеза 20°C . При последовательном введении реагентов наблюдалось окрашивание раствора в оранжевый цвет. В оптическом спектре гидрозоля серебра сразу после синтеза наблюдается четко выраженная полоса поглощения наночастиц серебра при $\lambda \approx 410 \text{ nm}$ (рис. 4, кривая 1). Электронно-микроскопический анализ полученных систем показал, что частицы серебра имеют сферическую форму. Средний размер полученных частиц составляет 25 nm .

Неизменность оптических спектров коллоидного раствора серебра при длительном хранении (рис. 4,

кривая 2) позволяет сделать вывод об устойчивости полученных систем к агрегации.

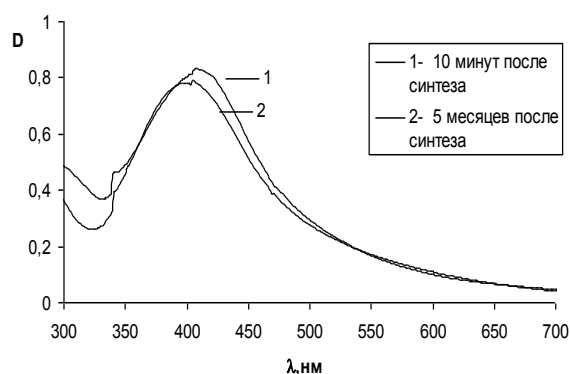


Рис. 4. Оптические спектры гидрозоля серебра, полученных методом восстановления танином

Влияния температуры синтеза на характеристики гидрозолей серебра, полученные восстановлением танином. Синтез проводился в интервале температур от $+4^{\circ}\text{C}$ до $+70^{\circ}\text{C}$. В оптических спектрах наблюдается характерная для коллоидного серебра плазменная полоса поглощения с $\lambda \approx 410$ нм (рис. 5). При повышении температуры наблюдается увеличение оптической плотности, что, возможно, связано с увеличением числа частиц. Микрофотография наночастиц серебра приведена на рис. 6. Анализ распределения частиц по размерам показал, что средний размер частиц серебра равен 13 нм. В процессе хранения полученных образцов величина максимума оптической плотности оставалась практически неизменной, что свидетельствует о стабильности частиц серебра.

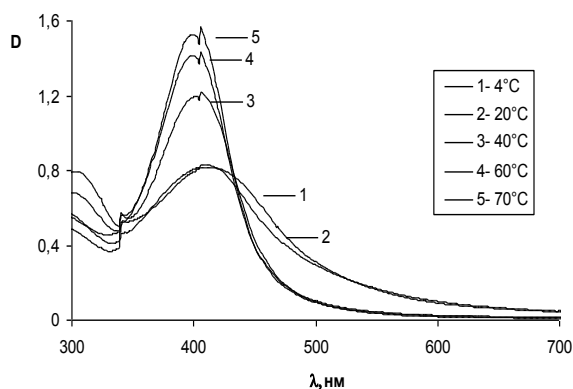


Рис. 5. Оптические спектры золей серебра, полученных при различных температурах

Аналогичные зависимости наблюдались для гидрозолей серебра, полученных при других температурах. Из анализа спектров поглощения золей серебра в рамках теории Ми и плазморезонансного поглощения рассчитан ряд характеристик частиц серебра.

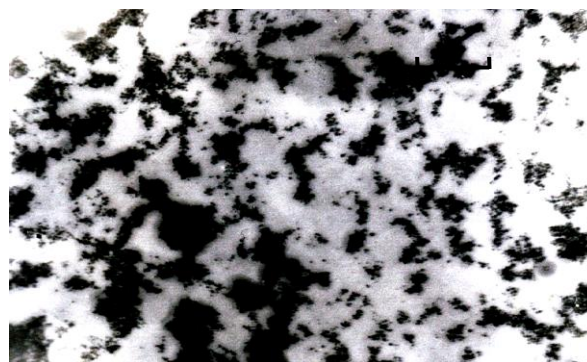


Рис. 6. Микрофотография наночастиц серебра, полученных при $T = 20^{\circ}\text{C}$ ($\times 38500$)

Поскольку размеры частиц металла $d < \lambda$ (λ – длина волны падающего излучения), то, согласно [4], справедлива следующая линейная зависимость для коэффициента поглощения K :

$$\frac{1}{K} = \frac{\theta_2}{\theta_1} + \frac{1}{\theta_1} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda} - \lambda \right)^2, \quad (1)$$

где λ_m – длина волны в максимуме плазморезонансного поглощения. В качестве примера на рис. 7 показана соответствующая зависимость в координатах уравнения (1).

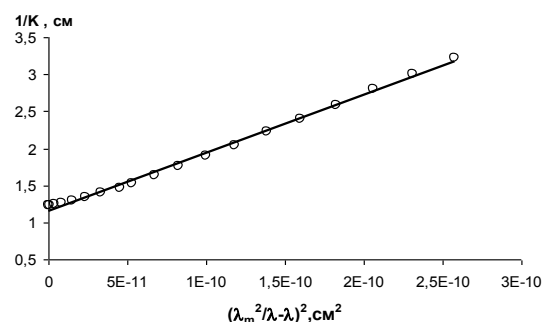


Рис. 7. Зависимость коэффициента поглощения K от λ в координатах уравнения (1) для гидрозоля серебра, полученного при $T = 4^{\circ}\text{C}$.

Видно, что в указанных координатах наблюдается хорошее спрямление, что свидетельствует о применимости данного приближения к изучаемой системе. Коэффициенты линейной зависимости θ_1 и θ_2 определяли с помощью метода наименьших квадратов, величину λ_m получали из экспериментального спектра поглощения. Величины θ_1 и θ_2 связаны с эффективной концентрацией электронов проводимости N_e , коэффициентом затухания плазменных колебаний γ и объемом NV , который занимают частицы металла в единице объема, соотношениями [4]:

$$N_e = \frac{\pi m_e c^2 (\epsilon_0 + 2n^2)}{e^2 \lambda_m^2}, \quad \gamma = \frac{2\pi c \theta_2^{1/2}}{\lambda_m^2}, \quad (2)$$

$$NV = \frac{N_e e^2 \theta_1}{9\pi n^3 m_e c \gamma},$$

где e – заряд электрона;

c – скорость света;

$m_e = 9,1 \cdot 10^{-28}$ г – масса электрона;

$n = 1,33$ – показатель преломления среды, окружающей частицы серебра;

$\varepsilon_0 = 4,9$ – коэффициент диэлектрической проницаемости, не зависящий от длины волны;

N и V – число и объем частиц.

По соотношениям (2) рассчитывали величины N_e , γ , NV , а также массу серебряных частиц.

В таблице 1 приведены результаты расчетов значений N_e , γ , NV , массы серебряных частиц $M = \rho_{Ag} NV$ ($\rho_{Ag} = 10,5$ г/см³) при различных температурах. Можно предположить, что с увеличением температуры степень несовершенства кристаллической структуры и адсорбционный слой на поверхности частиц серебра уменьшаются. Этому соответствует наблюдаемое уменьшение значения γ и увеличение N_e .

Таблица 1

Влияние температуры синтеза на характеристики частиц серебра

Свойства наночастиц серебра, полученных методом термического испарения в вакууме

На рис. 8 представлены спектральные зависимости значений D , на рис. 9 – микрофотография наночастиц серебра в пленке толщиной $d = 3,8$ Å. В отличие от результатов, полученных для наночастиц серебра в растворах, в оптическом спектре пленок наблюдаются максимумы при $\lambda_{\max} = 443$ нм – для пленки толщиной 3,8 Å, и $\lambda_{\max} = 476$ нм – 5,4 Å соответственно.

Увеличение интенсивности пика и сдвиг максимума полосы ППР вероятнее всего связаны с увеличением средних размеров наночастиц при увеличении толщины пленки. На микрофотографии (рис. 9) видно, что кроме частиц сферической формы, в напыленном слое присутствуют плоские шестигранники, частицы октаэдрической формы и стержни.

Анализ гистограммы частиц по размерам для слоя толщиной $d = 3,8$ Å показывает преобладание частиц с размерами 30-60 нм. Этим объясняется схожесть спектров $D(\lambda)$ для напыленных частиц серебра и их золей. Таким образом, на аморфной кварцевой подложке можно получить частицы различной формы и размеров.

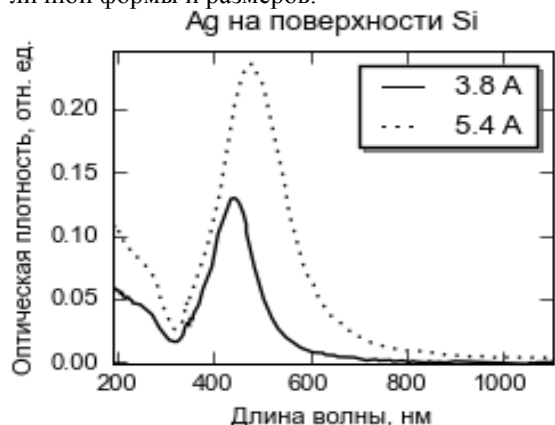


Рис. 8. Спектральная зависимость оптической плотности тонких слоев серебра толщиной 5,4 Å и 3,8 Å.

№	$T, ^\circ C$	Время хранения	$\gamma \cdot 10^1, c^{-1}$	$N_e \cdot 10^2, cm^{-3}$	$NV \cdot 10^{-7}$	$M \cdot 10^{-6}, g/cm^3$
1	4	1 час	1,50	5,55	7,2	7,5
		1 сутки	1,52	5,47	7,8	8,2
2	20	1 час	1,34	5,63	6,2	6,5
		1 сутки	1,42	5,68	7,6	7,9
3	40	1 час	0,65	5,72	4,9	5,2
		1 сутки	0,92	5,72	7,4	7,8
4	60	1 час	0,56	5,72	4,9	5,2
		1 сутки	0,70	5,77	6,7	7,1
5	70	1 час	0,51	5,72	4,8	5,0
		1 сутки	0,82	5,77	6,6	7,0

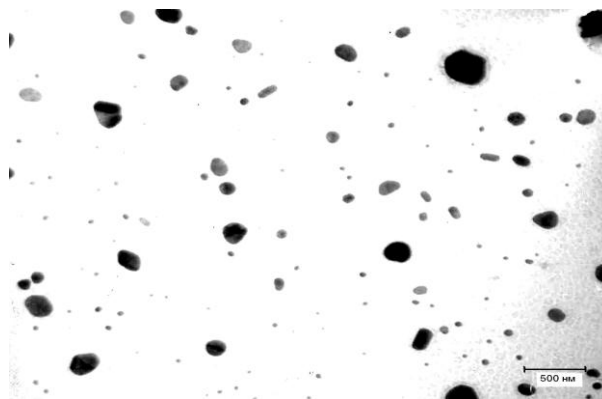


Рис. 9. Микрофотография наночастиц серебра в слое $d = 3,8$ Å ($d_{\min} = 30$ нм, $d_{\max} = 213$ нм, $d_{cp} = 79$ нм)

Электроннографический анализ фазового состава исследуемых образцов показал, что дифракционная картина соответствует дисперсным частицам серебра. Для исследования влияния подложки на оптические спектры напыленных слоев серебра были приготовлены образцы, нанесенные на угольную и NaCl пленки, которые были предварительно нанесены на кварцевые пластины. В оптическом спектре пленки серебра толщиной 5,4 Å на кварцевой подложке наблюдается полоса при $\lambda_{\max} = 476$ нм, на угольной подложке наблюдается полоса при $\lambda_{\max} = 477$ нм, на подложке NaCl – при $\lambda_{\max} = 434$ нм (рис.10). Изменение интенсивности и положения спектра для частиц, нанесенных на подложку NaCl, возможно, связано с диполь-дипольным взаимодействием Ag_n -частиц на подложке NaCl. Результаты анализа спектров $D(\lambda)$ по соотношениям (2) сведены в таблицу 2.

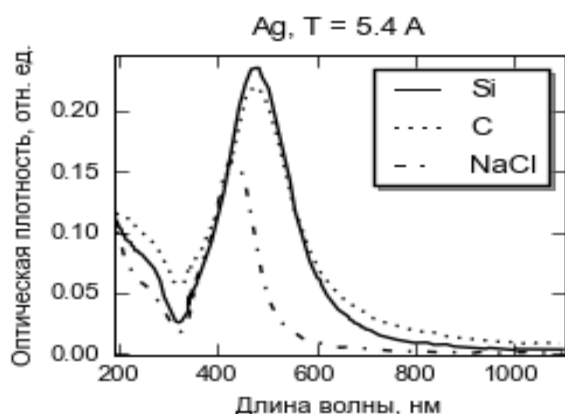


Рис. 10. Спектральные зависимости оптической плотности тонких слоев серебра толщиной $d = 5,4 \text{ \AA}$, нанесенных на различные подложки

Таблица 2

Значения концентрации электронов проводимости N_e , коэффициента затухания плазмонных колебаний γ для пленки с эффективной толщиной $3,8 \text{ \AA}$

подложка	λ_{max} , нм	$N_e \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$\gamma \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$
кварц	443	5,30	1,80
уголь	454	5,09	1,53
NaCl	427	5,75	0,23

Значения концентрации электронов проводимости хорошо согласуются с полученными выше результатами. Коэффициент затухания плазмонных колебаний γ зависит от радиуса частиц r и концентрации дефектов n_Δ в приповерхностном слое, а также от их эффективного сечения рассеяния $\bar{\sigma}$:

$$\gamma = \gamma_\infty + \frac{a}{r} + n_\Delta \bar{\sigma} V_F,$$

где V_F – скорость электрона на поверхности Ферми,

γ_∞, a – константы.

Таким образом, уменьшение величины γ происходит в связи с изменением размеров и формы частиц, а также взаимодействием частиц с подложками разной природы.

Заключение

В работе исследовано влияние условий синтеза на дисперсионные характеристики гидрозолей серебра. В качестве восстановителей использовали борогидрид натрия, цитрат натрия, таннин. Образование высокодисперсных серебряных частиц наблюдается при использовании борогидрида натрия. При увеличении температуры синтеза размер частиц серебра уменьшается. В результате анализа оптических спектров рассчитаны значения эффективной концентрации электронов проводимости N_e в частицах серебра, коэффициент затухания колебаний электронной плазмы γ , доля объема, занятого частицами серебра в растворе NV , и их масса M . Показано, что при варьировании условий синтеза величины N_e, γ, NV, M изменяются.

Уменьшение интенсивности плазмонного пика в оптических спектрах серебра, полученного напылением на подложку NaCl, возможно связано с диполь-дипольным взаимодействием молекул NaCl и Ag_n -частиц.

С увеличением толщины напыленных слоев, наночастицы серебра становятся более стабильными.

Литература

1. Сальседо, К. А. Адсорбция из растворов на поверхности частиц серебра / К. А. Сальседо, В. В. Цветков, В. Д. Ягодовский // Журнал физической химии. – 1989. – Т. LXIII. – № 12. – С. 3295 – 3299.
2. Рогач, А. Л. Образование высокодисперсного серебра при восстановлении ионов Ag^+ в водных растворах / А. Л. Рогач, В. Н. Хвалюк, В. С. Гурин // Коллоидный журнал. – 1994. – Т. 56. – № 12. – С. 276 – 278.
3. Сравнительное исследование свойств гидрозолей серебра, полученных цитратным и цитрат-сульфатным методами / О. В. Дементьева, А. В. Мальковский, М. А. Филиппенко, В. М. Рудой // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70. – № 5. – С. 607 – 619.
4. Изменение свойств малых частиц меди при адсорбции из растворов серосодержащих ионов / А. В. Топорко, В. В. Цветков, В. Д. Ягодовский, А. Исса // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69. – № 5. – С. 867 – 870.

Рецензент – Е. И. Казакин – д-р хим. наук, профессор, ФГОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет».