

М.І.Буряк

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА В РОЗЧИННИКАХ

За даними спектроскопії встановлено, що у воді, етанолі, етиленгліколі утворюються кристалосольвати $[\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_2]\{\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n\}$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n\}$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_n\}$. Варіюванням відновником та температурою отримано металеві наночастинки Ag^0 , розмір яких (по мікрофотографіям просвічуючої електронної мікроскопії) становить 15—35 нм.

Ключові слова: срібло, кристалосольвати, металеві наночастинки, спектроскопія.

ВСТУП. Розробка нових ефективних методів хімічного відновлення і стабілізації наночастинок благородних металів дозволяє зменшувати їх витрати і підвищує економічні показники технологічних процесів створення наноматеріалів на їх основі [1, 2]. Одержання наночастинок срібла в середовищах різних розчинників при хімічному відновленні або шляхом низькотемпературної деструкції різних комплексних сполук срібла, їх стабілізація і вивчення властивостей є найбільш перспективним напрямком [3—5].

Завдяки своїй високорозвиненій поверхні наночастинки срібла проявляють низку цінних властивостей: оптичну активність, обумовлену поверхневим плазмовим резонансом, каталітичну та біологічну активності, високу ємність подвійного електричного шару [6—8]. Однак незаціновані наночастинки срібла зазнають окислення та швидко агрегуються, що утруднює їх застосування в нанотехнологічних процесах. Тому важливою задачею є розробка методів отримання і стабілізації наночастинок срібла з вузьким розподілом за розмірами.

Мета даної розробки — синтез комплексних сполук срібла та пошук методів їх низькотемпературних перетворень до металевих наночастинок.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У дослідженнях були застосовані наступні методи: електронна спектроскопія поглинання (ЕСП) (Specord UV-ViS), ІЧ-спектроскопія (Specord M-80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), просвічуюча (JEOL-100) електронна спектроскопія. З використанням ЕСП, ІЧ-спектроскопії досліджено стан та поведінку кристалосольватів $\text{Ag}(\text{I})$ при хімічному введенні AgNO_3 в розчинники (воду, етанол, етиленглі-

коль) при температурі 20—100 °С. Виміри проводили в кварцевих комірках з товщиною поглинаючого шару 5 мм.

Срібло має електронну структуру $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)$. Відомі комплекси з металом в стані окислення від I до III [9]. Єдиним стійким катіоном срібла, крім комплексних іонів, є $\text{Ag}(\text{I})$. Інші стани окислення — $\text{Ag}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{III})$ — або нестійкі по відношенню до води, або існують лише в нерозчинних чи комплексних сполуках [9]. Нами проведено пошук сполук Ag , які були б розчинні в різних середовищах, у тому числі — воді, етанолі та етиленгліколі. Виявлено, що в різних розчинниках добре розчиняється сполука AgNO_3 , яка і була використана нами в подальшому. Сіль AgNO_3 має іонну природу і тяготіння до лінійної координації (координаційне число 2). Це зумовлено невеликою різницею в енергії між заповненою d -орбітальною і незаповненою s -орбітальною ($4d$, $5s$ для $\text{Ag}(\text{I})$), що приводить до значної гібридизації d_z^2 - і s -орбіталей, як зображено на рис. 1. Пара електронів, яка спочатку знаходилася на d_z^2 -орбі-

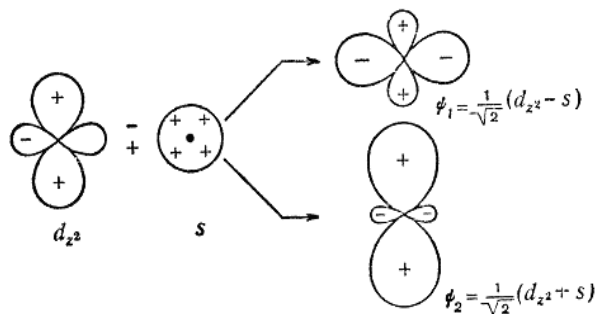


Рис. 1. Схема гібридних орбіталей Ψ_1 та Ψ_2 , утворених d_z^2 - і s -орбітальми. Вісь z направлена вертикально, а дійсну форму кожної орбіталі можна уявити, обертаючи рисунок навколо осі z .

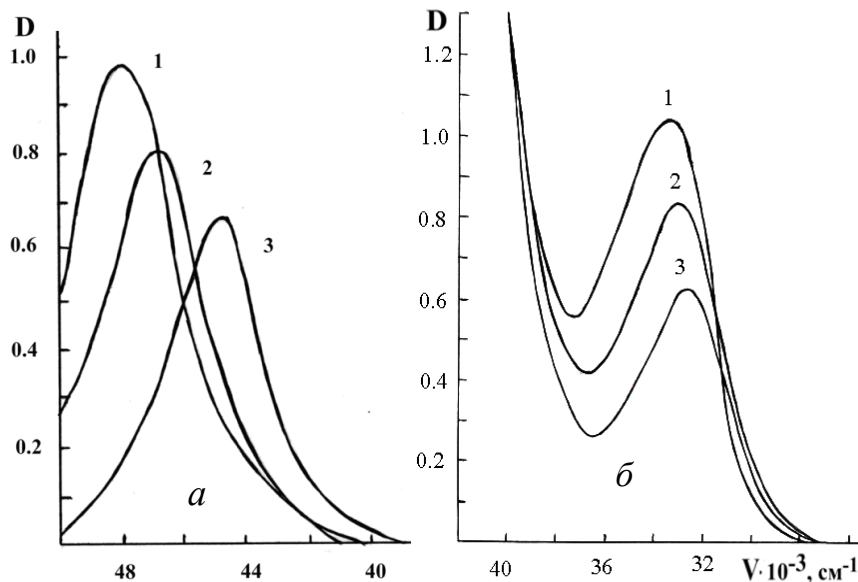
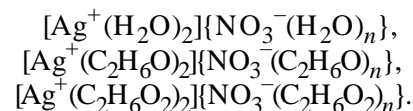


Рис. 2. ЕСП при розчиненні AgNO_3 при 20°C у воді (1), етанолі (2), етиленгліколі (3).

талі, займає орбіталь ψ_1 , створюючи при цьому область з високою електронною густиною, і має кільцеву симетрію, від якої ліганди відштовхуються, а також область вище та нижче цього кільця з відносно низькою електронною густиною: до цих місць ліганди притягуються, утворюючи комплексні сполуки.

В ЕСП при розчиненні солі AgNO_3 у воді, етанолі, етиленгліколі зафіксовані дві області смуг поглинання (рис. 2). Сму́га в області $32500\text{—}33500\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, б) має гаусівську форму, а її інтенсивність складає $6\text{—}10\text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$. Сму́га, що спостерігається в області поглинання 33000 см^{-1} , відповідно до літературних даних [10, 11], відноситься до переходу в середині NO_3^- -іона, як внутрішньомолекулярний перехід $n \rightarrow \pi^*$. Цей перехід в іоні NO_3^- симетрії D_{3h} заборонений як електрично дипольний та дозволений як вібронний перехід. На це вказує той факт, що сила осцилятора вказаної вище смуги збільшується з ростом температури. Було виявлено залежність смуг поглинання та їх інтенсивності від розчинника: у воді — 33500 см^{-1} , $\epsilon = 10\text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$; в етанолі — 33000 см^{-1} , $\epsilon = 8\text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$; етиленгліколі — 32500 см^{-1} , $\epsilon = 6\text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$. Спектроскопічні дані свідчать про те, що розчинник приймає участь у координації іона NO_3^- , утворюючи змішані ліганди $\{\text{NO}_3^-(\text{L})_n\}$, де L — H_2O , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$.

Друга сму́га поглинання в області $45000\text{—}48000\text{ см}^{-1}$ з інтенсивністю $\epsilon \sim 10^5\text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$ (рис. 2, а) і, згідно з літературними даними [10, 11], відноситься до спектру переносу заряду (СПЗ). Найбільш стійкою конфігурацією в досліджуваних розчинниках (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) є утворення кристалосольватів Ag (I) зі змішаною координацією і координаційним числом два [9]. Тобто в загальному вигляді мають бути утворені кристалосольвати такого виду:

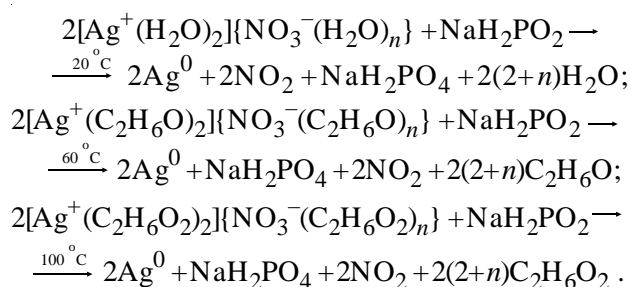


СПЗ для кристалосольватів Ag (I) змінюється в залежності від середовища: у воді $[\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_2]\{\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n\}$ — 48000 см^{-1} , етанолі $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n\}$ — 47000 см^{-1} , етиленгліколі $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_n\}$ — 45000 см^{-1} . Вклад у перенос заряду вносять змішані ліганди $\{\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n\}$, $\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n\}$, $\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_n\}$, в яких внутрішньомолекулярний перехід іонів $\text{NO}_3^- n \rightarrow \pi^*$ змінюється в залежності від розчинника. Все це приводить до того, що змінюється і перенос заряду з ліганда $\{\text{NO}_3^-(\text{L})_n\}$ на Ag^+ в такій же послідовності, як і для іона NO_3^- . Міцність у кристалосольватах Ag^+ послаблюється в залежності від розчинника, що видно по СПЗ (рис. 2, а) у такій послідовності: H_2O , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Така поведінка в кристалосольватах Ag(I) була нами використана при синтезі наночастинок металу срібла.

Нами був проведений пошук відновлювальних сполук, які б розчинялися у воді та спиртах і відновлювали там утворені кристалосольвати Ag(I). Виявлено, що найбільше підходить до даних систем відновлення синтезованих кристалосольватів $[\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_2]\{\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n\}$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n\}$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_n\}$ у воді і спиртах гіпофосфіт натрію — NaH_2PO_2 . При кімнатній температурі (20°C) для комплексів Ag(I) в H_2O при внесенні відновника NaH_2PO_2 в ЕСП фіксується цілковите поглинання. Це відбувається через руйнування утворених кристалосольватів $[\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_2]\{\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n\}$.

(H₂O)_n} та відновлення Ag(I) до Ag⁰. Відновлення кристалосольватів Ag(I) в етанолі та етиленгліколі при кімнатній температурі не відбувається. У випадку, коли температура для систем з відновником стає 60 для етанолу і 100 °С — для етиленгліколю, спостерігається цілковите поглинання в ЕСП даних систем, що зумовлено відновленням кристалосольватів Ag(I) до Ag⁰.

Запропоновано схеми відновлення кристалосольватів Ag(I) до Ag⁰ на основі отриманих й ідентифікованих продуктів реакції:



Підтвердженням цих схем процесів відновлення є отримані продукти реакцій — NaH₂PO₄, NO₂, наявність яких зафіксована в ІЧ-спектрах характерними смугами поглинання: NaH₂PO₄ — 1065 см⁻¹ (ν_d(PO)), 565 см⁻¹ (δ_d(OPO)); NO₂ — 1610 см⁻¹ (ν(N—O)), 750 см⁻¹ (δ_α(ONO)), які співпадають з літературними даними [12].

Проведений рентгенофазовий аналіз відмитих осадів, виділених у досліджуваних розчинниках у вигляді ультрадисперсних частинок, засвідчив утворення металічного срібла. Величина частинок срібла, оцінених по фізичному уширенню піків [13], становить ~8 нм, що відповідає розміру наночастинок [3–5]. За даними просвічуючої електронної мікроскопії, розмір отриманих наночастинок Ag⁰ складає: у воді — 15–25, в етанолі — 17–35; в етиленгліколі — 20–30 нм (рис. 3).

ВИСНОВКИ. Здійснено синтез кристалосольватів Ag(I) та проведено ретельне дослідження їх стану і будови по спектроскопічним даним ЕСП і ІЧ-спектрів в розчинниках — воді, етанолі, етиленгліколі. Розроблено низькотемпературні методи синтезу в рідкому середовищі із кристалосольватів Ag(I) до металевих наночастинок Ag⁰ з розміром 15–35 нм при використанні відновника і температури. Синтезовані металеві наночастинок Ag⁰ можуть бути використані при створенні нових каталізаторів, оптичних матеріалів, селективних адсорбентів, вигото-

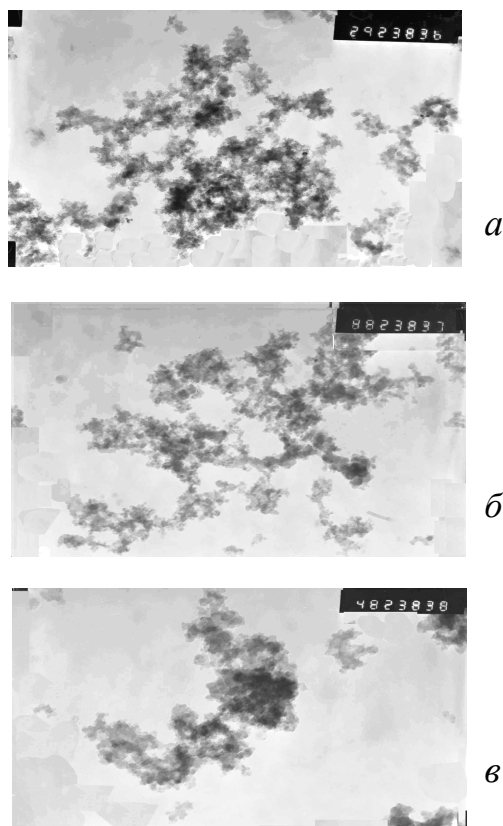


Рис. 3. Мікрофотографії просвічуючої електронної спектроскопії металевих наночастинок срібла, отриманих відновленням кристалосольватів Ag(I) у воді (а), в етанолі (б); в етиленгліколі (в).

влених медичних препаратів, що розширює межі застосування срібла в нанотехнологіях.

РЕЗЮМЕ. По спектроскопическим данным установлено, что в воде, этаноле, этиленгликоле образуются кристаллосольваты $[\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_2][\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2][\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n]$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2][\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_n]$. Варьированием восстановителем и температурой получены металлические наночастицы Ag⁰, размер которых (по микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии) составляет 15–35 нм.

Ключевые слова: серебро, кристаллосольваты, металлические наночастицы, спектроскопия.

SUMMARY. It has been found by spectroscopic data that crystallosolvates $[\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_2][\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2][\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n]$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2][\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_n]$ are formed in aqua, ethanol and ethylene glycol. Ag⁰ metal nanoparticles, with sizes in diapason of 15–35 nm (viewed from transmission electronic micro-

scopy microphotographies), were obtained by varying of a reductant and temperature.

Keywords: argentum, crystallosolvates, metal nanoparticles, spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зайцев С.Ю., Соловьева Д.О., Набиев И.Р. // Успехи химии. -2014. -**83**, № 1. -С. 38—81.
2. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбишев В.В. и др. // Там же. -2013. -**82**, № 4. -С. 303—332.
3. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Там же. -2008. -**77**, № 3. -С. 242—269.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
5. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.
6. Гмошинский И.В., Хотимченко С.А., Попов В.О. и др. // Успехи химии. -2013. -**82**, № 1. -С. 48—76.
7. Zhang J., Malicka J., Gryczynski I., Lakowicz I.R. // J. Phys. Chem. -2005. -**V109**. -P. 7643.
8. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журн. аналит. химии. -2007. -**62**. -С. 903.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Ч. III.
10. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
11. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1, 2.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
13. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—79.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 20.04.2015