

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ

Сергиевская А.П., Татарчук В.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН 630090 Россия, Новосибирск,
пр. Академика Лаврентьева, 3; sergievskaya@niic.nsc.ru, tat@niic.nsc.ru

Наночастицы (НЧ) Ag и Au востребованы при разработке инновационных материалов и устройств для электроники, катализа и биомедицины. С практической точки зрения необходимо, чтобы НЧ обладали стабильными функциональными свойствами, на которые наряду с химическим составом оказывают влияние форма, размер и дисперсность частиц. Одним из эффективных методов получения НЧ заданного размера и формы является синтез в мицеллах.

Нами были исследованы кинетические закономерности роста НЧ Ag и Au при восстановлении Ag^+ и AuX_4^- ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) гидразином в дисперсной водной фазе (ДВФ), инкапсулированной в полярные полости обратных мицелл оксиэтилированных ПАВ (дисперсионная среда – *n*-декан). Кинетика роста описывается в рамках автокаталитической модели. Скорость процесса лимитируется восстановлением $\text{Au}^{\text{III}} \rightarrow \text{Au}^0$ и $\text{Ag}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ag}^0$, которое происходит по двум маршрутам: гомогенному в ДВФ и “гетерогенному” на поверхности растущих частиц. При этом гомогенный маршрут лимитирует скорость зародышеобразования $m\text{M}^0 \rightarrow (\text{M}^0)_m$, а “гетерогенный” – скорость роста $(\text{M}^0)_n + \text{M}^0 \rightarrow (\text{M}^0)_{n+1}$, $\text{M}^0 = \text{Au}^0, \text{Ag}^0$, $m \geq n$. Стехиометрический механизм восстановления включает равновесное образование и необратимый редокс-распад промежуточных комплексов $\text{Au}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{X}_3$, $\text{Au}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{X}$, $\text{Ag}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{NO}_3$.

Факторами, оказывающими влияние на кинетику роста НЧ, являются исходная форма Au^{III} и Ag^{I} , концентрация восстановителя, температура (T), фоновый состав и ионная сила (I) ДВФ, солюбилизационная емкость (V_s/V_o – отношение объема ДВФ к общему объему мицеллярного раствора). По воздействию на скорости маршрутов данные факторы можно разделить на три группы.

Первая группа приводит к увеличению скоростей обоих маршрутов роста НЧ, к ней относятся $c_{\text{N}_2\text{H}_4}$, T , I и V_s/V_o . Скорость процесса возрастает с ростом $c_{\text{N}_2\text{H}_4}$, причем влияние на “гетерогенный” маршрут больше, чем на гомогенный. Чувствительность маршрутов к T примерно одинакова, увеличение T приводит к синхронному увеличению скорости. Кинетика восприимчива к солевым эффектам среды и свойствам воды как растворителя в составе ДВФ. С увеличением концентрации фонового электролита, скорость маршрутов увеличивается пропорционально I . Увеличение V_s/V_o приводит к увеличению размера исходных мицелл и их водных ядер, уменьшению доли структурированной воды и увеличению доли объемной воды в ДВФ, а также увеличению скоростей обоих маршрутов.

Вторая группа представлена таким параметром как устойчивость исходной комплексной формы металла. Чем выше устойчивость прекурсора ($\text{AuBr}_4^- > \text{AuCl}_4^-$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ > \text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+$), тем меньше скорости обоих маршрутов.

К третьей группе факторов относятся параметры, оказывающие противоположное действие на скорости процессов зародышеобразования и роста. При ионной ассоциации $\text{Ag}(\text{N}_2\text{H}_4)_2^+$ с анионами фоновых солей эффективная константа скорости для маршрута в ДВФ увеличивается с повышением устойчивости ионных пар, тогда как влияние ассоциации на константу “гетерогенного” автокаталитического маршрута невелико и имеет скорее негативную тенденцию.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00091-а).