

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ НА ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Мурашева К. С.

научный руководитель канд. хим. наук Сайкова С. В.

Сибирский федеральный университет

Наночастицы (нч) меди представляют значительный интерес и во многих областях способны заменить более дорогие благородные металлы. Давно известны и антибактериальные свойства нч меди, которые могут быть использованы в производстве оборудования для медицины, пищевой промышленности и животноводства. Наночастицы обладают большой удельной поверхностью и, следовательно, большой реакционной способностью, что неблагоприятно сказывается на их стабильности и устойчивости к окислению. Наличие защитной пленки на поверхности позволяет избежать быстрого окисления наночастиц. В качестве такой пленки могут выступать как молекулы или ионы стабилизаторов различной природы, так и атомы другого, более устойчивого к окислению металла. Преимущество использования серебра состоит в том, что его оптическая полоса, обусловленная поглощением поверхностных плазмонов, очень чувствительна к изменению электронной плотности в наночастице металла. Это очень важно для анализа электронного состояния смешанных наноагрегатов.

При нанесении поверхностного слоя на предварительно полученные наночастицы образуются биметаллические частицы, имеющие строение типа ядро-оболочка (core/shell). Core/shell частицы являются предметом пристального внимания исследователей в последнее время из-за их возможного применения в качестве биосенсоров, в электронике, катализе и пр. Такие нч обладают уникальными электронными, оптическими и каталитическими свойствами, не характерных для наночастиц индивидуальных металлов [1].

Несмотря на то, что много работ посвящено синтезу биметаллических частиц благородных металлов, встречается не так много упоминаний о биметаллических частицах меди с другими металлами, а, в частности, с серебром и вовсе единичные работы [2]. Возможно, это связано со сложностями проведения такого синтеза – существенное различие окислительных потенциалов (значения E^0 пар $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{тв}}$ и $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{тв}}$ равны 0,337 и 0,799 В соответственно) хотя и обуславливает протекание реакции между коллоидной медью и ионами серебра, но контролирование процесса одновременного восстановления ионов из раствора затрудняется. Поэтому актуальной является разработка методов синтеза наноразмерных гетерометаллических частиц в реакциях одновременного восстановления ионов нескольких металлов, при взаимодействии наночастиц одного металла с ионами другого, более благородного, путем нанесения оболочки металла на наночастицу и другими способами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты имели квалификацию «хч» и дальнейшей очистке не подвергались. Кроме того, применяли высокомолекулярное соединение желатин пищевой (ГОСТ 11293-89). Из желатина путём микроволнового гидролиза получали водный раствор желатозы. Для чего 0,5 г сухого желатина заливали 100 мл дистиллированной воды в колбе на 250 мл и нагревали на водяной бане объёмом 1 л в микроволновой печи при мощности 350 Вт в течение 5-10 мин. Полученный раствор желатозы с концентрацией 5 г/л использовали для дальнейших экспериментов.

Синтез гидрозолей биметаллических нч осуществляли последовательным восстановлением ионов серебра на медных наночастицах. К предварительно полученным золям наночастиц меди добавляли раствор нитрата серебра. Для получения медных нч к раствору желатозы (5 г/л) объёмом 5 мл приливали такие же объёмы восстановителя

аскорбата натрия (0,5 М, рН=10,3) и нитрата меди (0,03 М) [3]. Полученную смесь нагревали на водяной бане в микроволновой печи при 750 Вт в течение 12-15 мин. до изменения окраски раствора с прозрачного желтого до бордового. По описанной методике, но заменяя раствор нитрата меди на равное количество дистиллированной воды, получали раствор для проведения холостого опыта и установления влияния медных наночастиц на восстановление серебра.

Золь с медными нч и холостой золь разбавляли дистиллированной водой в 10 раз, к каждому из полученных растворов 1 и 2 (соответственно) приливали растворы нитрата серебра (0,00005 – 0,01 М), молярное соотношение Cu/Ag варьировалось от 1/0,05 до 1/10. Смеси нагревали на водяной бане в микроволновой печи при 750 Вт в течение 5-8 мин. до прекращения изменения цветности растворов.

Полученные гидрозоли после 10-кратного разбавления дистиллированной водой изучали спектрофотометрически в области длин волн от 300 до 800 нм (Spekol 1300 и Lambda 35 UV-VIS) в кварцевой кювете с длиной оптического слоя 1 см. Перед измерением определили поглощение дистиллированной воды в кюветах и установили, что разность их светопоглощения равна нулю. Полученные данные представлены как усредненное значение по 3 – 6 параллельным опытам (программное обеспечение Origin 8.0 pro).

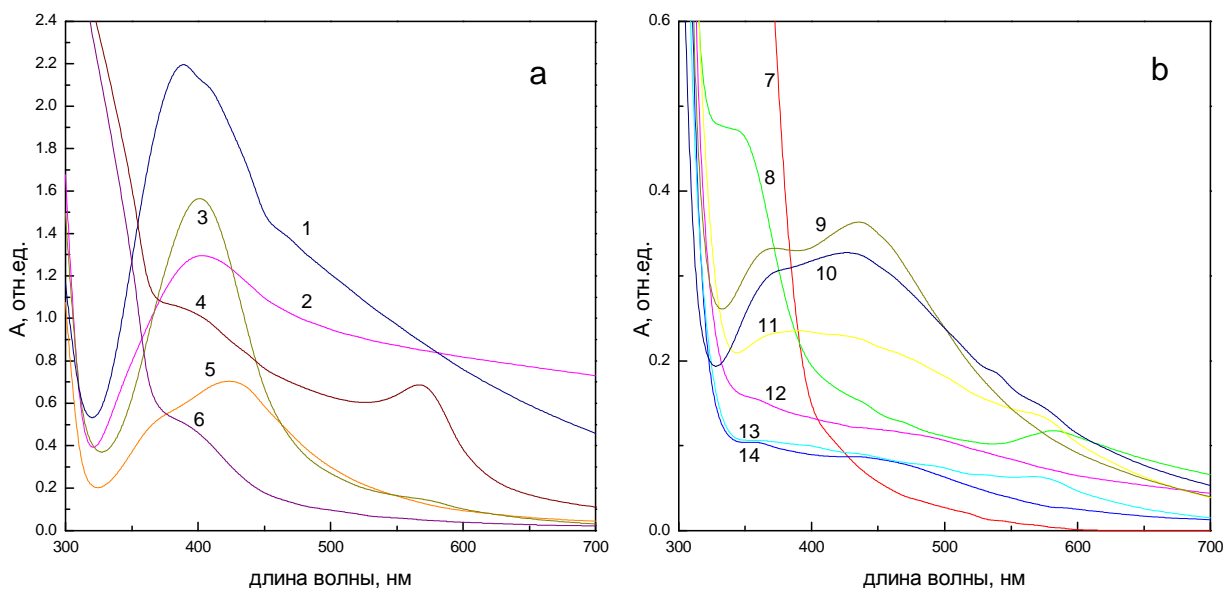
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические спектры гидрозолей, содержащих металлические наночастицы, характеризуются наличием, так называемых максимумов поверхностного плазмонного резонанса (ППР), появляющихся при совпадении частоты падающей электромагнитной волны и собственных колебаний электронов в наночастице. Вид, интенсивность и положение ППР определяются размером, формой и степенью окисленности нч. Для сферических наночастиц меди (размером 2-10 нм) положение ППР соответствует 565 нм, а для сферических серебряных частиц диаметром 10 нм максимум приходится на длину волны 390 нм.

На рисунке 1 а представлены оптические спектры гидрозолей, полученных по описанной выше методике при относительно высоком содержании ионов серебра ($\text{Cu}^0/\text{Ag}^+ > 1/1$) из растворов 1 и 2. Видно, что присутствие в системе коллоидной меди приводит к увеличению интенсивности максимума ППР серебра (спектры 1 и 2, 3 и 5) и уменьшению его ширины. При этом максимум ППР для медных наночастиц (при 585) практически исчезает. Такие изменения в спектрах можно объяснить протеканием реакции:



которая, вероятно, начинается на поверхности нч меди и приводит к их растворению и образованию НЧ серебра. Наблюдаемое в спектрах смещение положения максимума ППР серебра с 420 до 400 нм (спектры 3 и 5) объясняется перемещением электронов зоны проводимости от меди к серебру при нахождении в контакте НЧ серебра с НЧ меди.

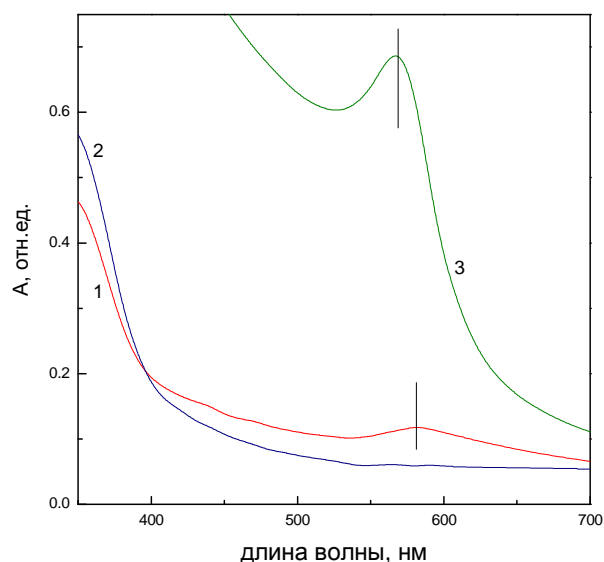


$C(Cu^0) = 0,001 M$ (5 мл), $c(AgNO_3) = 0,00005 - 0,01 M$ (5 мл), 5-8 мин.

Рисунок 1 – Вид оптических спектров гидрозолей, полученных добавлением к растворам 1 (1, 3, 4, 8, 9, 11, 13) и 2 (2, 5, 6, 7, 10, 12, 14) $AgNO_3$ различных концентраций, М: 1, 2 – 0.01; 3, 5 – 0.003; 4, 6 – 0; 8, 7 – 0.00005; 9, 10 – 0.001; 11, 12 – 0.0005; 13, 14 – 0.0002.

В случае использования низких концентраций серебра ($C_{Ag^+} < 0,001 M$) образование нч серебра в присутствии аскорбиновой кислоты не происходило – максимум ППР в спектре отсутствовал (рисунок 1 б, кривые 7, 10, 12, 14), однако в присутствии наночастиц меди процесс осуществлялся по реакции (1) на их поверхности, что приводило к снижению максимума ППР для нч меди (рис.2), но не вызывало образование пика ППР, характерного для индивидуальных сферических НЧ серебра. Вероятно вследствие низкого молярного отношения $Ag:Cu$ поверхностный слой атомов серебра был довольно тонким и не сплошным.

Исследована устойчивость дисперсий, полученных добавлением к раствору 1 $0,00005 M$ раствора $AgNO_3$, при контакте с кислородом воздуха в течение 6 ч (рис.2). Наблюдается уменьшение интенсивности максимума ППР для меди, что, вероятно, связано с уменьшением количества НЧ вследствие растворения более мелких при их окислении серебром. Спустя 6 ч стояния гидрозолей на спектрах наблюдается полное исчезновение пика для медных НЧ, вероятно, вследствие их окисления. Таким образом, полученный в данных условиях несплошной поверхностный слой атомов серебра не предотвратил окисления нч меди. Причины этого явления и определение условий образования сплошного слоя требуют дальнейшего исследования.



$C(\text{Cu}^0) = 0,001 \text{ M}$ (5 мл), $c(\text{AgNO}_3) = 0,00005 \text{ M}$ (5 мл), 5-8 мин.

Рисунок 2 – Оптические спектры гидрозолей с молярным соотношением $\text{Cu}^0/\text{Ag}^+ = 1/0,05$ при стоянии на воздухе, ч: 1 – 0, 2 – 6 и исходного раствора 1 (наночастицы меди) – 3.

В ходе исследований было установлено, что присутствие НЧ меди способствует повышению выхода нч серебра при восстановлении аскорбиновой кислотой, снижает степень их агрегирования. В случае низких концентраций нитрата серебра ($\text{Cu}^0/\text{Ag}^+ < 1/1$) восстановление серебра в отсутствие нч меди не протекает, а в их присутствии осуществляется только на поверхности наночастиц меди, вызывая их окисление.

Список литературы:

1. Ершов Б.Г., Абхалимов Е.В. Коллоидная медь и особенности её реакции с ионами серебра в водном растворе / Б.Г. Ершов, Е.В. Абхалимов // Коллоидный журнал. - 2009. - Т. 71. - № 4. - С. 486-491.
2. Valodkar M. Synthesis and anti-bacterial activity of Cu, Ag and Cu–Ag alloy nanoparticles: A green approach / Mayur Valodkar, Shefaly Modi, Angshuman Pal, Sonal Thakore // Materials Research Bulletin. - 2011. - №46. - P. 384–389.
3. Сайкова С.В. Синтез высококонцентрированных гидрозолей наночастиц меди восстановлением аскорбиновой кислотой в присутствии желатозы / С.В. Сайкова, К.С. Мурашева, С.А. Воробьев, К.Ю. Кочмарев, Е.Э. Каримов, Н.Д. Еремина, Ю.Л. Михлин // Химия в интересах устойчивого развития. - 2013, 21.- С. 425-931.