

УДК 546:660

Получение дисперсных систем с фрактальными агрегатами наночастиц серебра

Галина А. Чиганова*

Сибирский федеральный университет,
660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79
Отдел физики наноразных материалов
Красноярского научного центра СО РАН,
660036 Россия, Красноярск, Академгородок¹

Received 5.04.2008, received in revised form 28.04.2008, accepted 5.05.2008

Методы макроэлектрофореза, спектрофотометрии и электронной микроскопии применены для исследования гидрозолей серебра с электростатическим фактором устойчивости. Показано, что получение агрегативно устойчивых золей с повышением концентрации реагентов ограничено не только сжатием двойного электрического слоя на поверхности частиц, но и уменьшением их поверхностного потенциала. Предложен способ, позволяющий применять электростатически стабилизированные золи серебра для получения композитов с фрактальными агрегатами наночастиц – новых фотохромных материалов.

Ключевые слова: наночастицы серебра; агрегативная устойчивость; фрактальные агрегаты; электростатически стабилизированные золи; металлополимерные композиты.

Введение

Металлополимерные нанокомпозиты с фрактальными агрегатами наночастиц серебра относятся к новым материалам, перспективным для создания систем оптической записи информации [4]. Спектры поглощения таких систем характеризуются наличием двух максимумов в видимом диапазоне. Первый спектральный максимум вблизи 400 нм соответствует поверхностному плазмонному резонансу изолированных и слабо взаимодействующих наночастиц серебра. Второй максимум в длинноволновой области ($\lambda > 500$ нм) обусловлен диполь–дипольным взаимодействием частиц серебра, входящих в состав фрактальных агрегатов. При облучении лазерным импульсом в длинноволновой области спектра "выжигается" относительно узкий провал вблизи длины волны лазерного излучения, область облучения "запоминает" спектральные и поляризационные свойства излучения, вызывающие изменения исходных оптических свойств системы [4].

Одним из наиболее простых методов создания таких материалов является способ, включающий следующие стадии: получение относительно стабильных золей серебра; контролируемое

* Corresponding author E-mail address: chiganov@akadem.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

формирование в них фрактальных агрегатов наночастиц; введение золь в раствор полимера либо органического мономера с последующей полимеризацией. Концентрация серебра в золе (не менее 0,1 мас. %) должна позволять получать композит с достаточной плотностью наночастиц. Контролируемое формирование фрактальных агрегатов наночастиц серебра предполагает сохранение факторов, препятствующих быстрой перестройке фрактальных структур в плотные агрегаты частиц металла. Соответственно, в зависимости от факторов, определяющих агрегативную устойчивость конкретных систем, предполагаются различные способы воздействия. Астабилизация систем с адсорбционно-сольватным и структурно-механическим факторами устойчивости, обусловленными наличием полимерных слоев на частицах, определяется свойствами макромолекул. Как правило, для этого требуется введение значительного количества реагентов, разрушающих или сжимающих и лиофилизующих адсорбционные слои полимера. Так, медленную агрегацию в золе серебра, приготовленного на основе фармакологического препарата колларгол с казеиновым стабилизатором, осуществляли добавлением щелочи до концентрации 0,23 М [4]. Нами использован этот препарат для получения гидрозоль с концентрацией серебра 0,1 мас. % и создания композитов с фрактальными агрегатами наночастиц серебра в полиакриламидной матрице [9]. Отработаны режимы осуществления стадий процесса, и тем не менее остается такая проблема, как вариативность характеристик и даже вида белкового стабилизатора, применяемого различными производителями колларгола. Применение в качестве стабилизатора наночастиц серебра поли-N-винилпирролидона ($M \approx 20 \cdot 10^5$) позволяет получать высокоустойчивые золи с изолированными наночастицами серебра [9]. Контролируемое образование фрактальных структур в таких системах происходит лишь при использовании стабилизатора в количестве, недостаточном для образования монослоя, но полученные при этом системы характеризуются неравномерным распределением полимера по поверхности разных частиц. Использование же фракций поли-N-винилпирролидона с меньшей молекулярной массой ($12,6 \cdot 10^3$, как при получении фармакологического препарата повияргол) приводит к образованию полидисперсных агрегатов (содержащих от нескольких до тысячи частиц) уже в процессе получения таких систем [7]. Более универсальны методы, обеспечивающие контролируемое формирование фрактальных агрегатов наночастиц металлов в электростатически стабилизированных зольях. Направленное изменение основных параметров двойного электрического слоя (ДЭС) позволяет получать медленно эволюционирующие системы. Уменьшение поверхностного потенциала частиц осуществляют, например, введением небольшого количества молекулярного адсорбата, вытесняющего потенциалопределяющие ионы. Так, добавлением пиридина в агрегативно устойчивые золи металлов получают системы с фрактальными агрегатами золота (фрактальная размерность $D \approx 1,8$) и серебра [2, 10, 13 и др.]. Уменьшение толщины диффузного слоя противоионов и соответственно радиуса действия сил электростатического отталкивания частиц, вызывающее образование агрегатов фрактального строения, проводят добавлением раствора электролита умеренных концентраций (см., например, в [12]).

Основные исследования формирования фрактальных агрегатов наночастиц серебра в электростатически стабилизированных зольях проведены для системы, полученной восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия с последующим введением пиридина. Результаты исследований приведены в ряде работ, в том числе в [2, 13]. На начальной стадии образуются цепочечные агрегаты, характерные для начальных стадий роста агрегата по механизму частица – кластер

[10], далее формируются рыхлые разветвленные агрегаты, типичные для кластер – кластерной модели образования. В процессе медленной агрегации цвет золя серебра последовательно переходит от желтого через красный к сине-серому. В спектре экстинкции золь уменьшается максимум, соответствующий одиночным частицам серебра, и появляется плечо в длинноволновой области спектра [2]. Основная проблема использования таких золей серебра для получения нанокомпозитов – низкая концентрация агрегативно устойчивых золей. Так, в [13] исходная концентрация нитрата серебра составляла $2,5 \cdot 10^{-4}$ М, при полном восстановлении ионов это соответствует $\sim 0,003$ мас. % металла. Повышение исходной концентрации нитрата серебра резко ограничено: согласно диаграмме состояния золя, приведенной в [1], при концентрациях AgNO_3 свыше $3 \cdot 10^{-4}$ М образуются неустойчивые системы, наблюдается коагуляция и последующая седиментация образовавшихся агрегатов.

Выяснение причин резкого снижения агрегативной устойчивости электростатически стабилизированных золей серебра и исследование возможности их применения для получения композитов с фрактальными агрегатами наночастиц являлось целью данной работы.

Материалы и методы

В работе использованы химические чистые реактивы и бидистиллированная вода. Электрофоретическую скорость частиц определяли методом макроэлектрофореза (боковая жидкость 10^{-3} М KNO_3 , температура 293 К, напряжение источника тока 100 В). Спектры поглощения золей получали на спектрофотометре СФ-20. Средний размер частиц определяли по данным электронно-микроскопических исследований (JEM-100 CX).

Результаты и их обсуждение

Влияние увеличения ионной силы на агрегативную устойчивость золей серебра исследовали при введении раствора индифферентного электролита нитрата калия в золь, полученный восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия по методу, изложенному в [13]. Среднечисленный размер частиц серебра составлял ~ 15 нм. Применимость теории электрокинетических явлений для непроводящих частиц к идеально поляризуемым частицам [3] позволила использовать для расчета величины электрокинетического потенциала ζ частиц серебра уравнение Генри:

$$v_{\text{эф}} = \frac{2\zeta\epsilon\epsilon_0}{3\eta} f(\kappa a),$$

где $v_{\text{эф}}$ – электрофоретическая скорость частиц, $\epsilon\epsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость среды, η – ее вязкость, κ – величина, обратно пропорциональная толщине диффузной части слоя противоионов λ , a – средний радиус частиц. Значения $f(\kappa a)$ приведены в [8].

Величину потенциального барьера, препятствующего сближению частиц, определяли в рамках теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО).

Энергию молекулярного притяжения частиц рассчитывали по уравнению Гамакера:

$$U_m = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln \frac{S^2 - 4}{S^2} \right],$$

где A – эффективная константа Гамакера; $S = (2a + h)/a$; h – расстояние между поверхностями частиц.

Энергию электростатического отталкивания частиц в золях с концентрацией нитрата калия менее 10^{-2} М определяли по уравнению, справедливому для $0,5 < ka < 3$ и значений потенциала, превышающих $(25/z)$ мВ [5]:

$$U_e = \frac{a}{z^2} L(\tilde{\varphi}_\delta, kh),$$

где $\tilde{\varphi}_\delta = ze\varphi_\delta/kT$ (z – заряд потенциалобразующих ионов; e – заряд электрона; k – константа Больцмана). Значения функции $L(\tilde{\varphi}_\delta, kh)$ приведены в [5], в расчетах принимали $\varphi_\delta \approx \zeta$. Для определения L при нужном значении φ_δ к табличным зависимостям подбирали аппроксимирующие функции с достоверностью аппроксимации $R^2 = 1$. Для расчетов энергии электростатического отталкивания частиц в золе с 10^{-2} М KNO_3 применили уравнение Маккартни и Левина:

$$U_e = 4\pi\epsilon\epsilon_0 a \varphi_\delta^2 \frac{a+h}{2a+h} \ln \left[1 + \frac{a \exp(-kh)}{a+h} \right].$$

Результаты расчетов приведены в табл. 1. «Дальняя» коагуляция системы – образование флокул, в которых частицы разделены прослойками среды, исключается: при наличии барьера вторичный минимум на потенциальных кривых парного взаимодействия частиц отсутствует.

Таблица 1. Некоторые параметры ДЭС и величина энергетического барьера U_{\max} при различных концентрациях нитрата калия C

№ золя	C , М	λ , нм	$-\zeta$, мВ	U_{\max} , kT
1	0	7,6	68,4	14,86
2	10^{-3}	6,0	61,7	10,88
3	$3 \cdot 10^{-3}$	4,5	48,6	5,02
4	10^{-2}	2,8	28,4	0,06

Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными. Золи 1 и 2 желтого цвета характеризуются максимумом поглощения в области 400–430 нм, наличием неагрегированных частиц среднечисленным размером 15 нм (рисунок). Фактор замедления коагуляции Фукса оценивали по приближению

$$W \approx \frac{1}{2ka} \exp\left(\frac{U_{\max}}{kT}\right).$$

Для золь 1 и 2 величина W составляет $1,4 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^4$ соответственно.

Золь 3 приобрел коричневый оттенок, что в соответствии со спектром поглощения золя свидетельствует о появлении агрегатов в системе. Фактор замедления коагуляции в этом золе $W \approx 45,4$. В золе 4 доля агрегатов становится преобладающей. Дальнейшее развитие агрегационных процессов протекает медленно, система седиментационно устойчива. Введение электролита KNO_3 до его концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ М приводит к быстрому переходу желтого цвета в зеленовато-коричневый, затем следует медленный переход в синевато-серый цвет (предшествующий расслоению системы с выделением осадка серебра). Длительность процессов роста и уплотнения

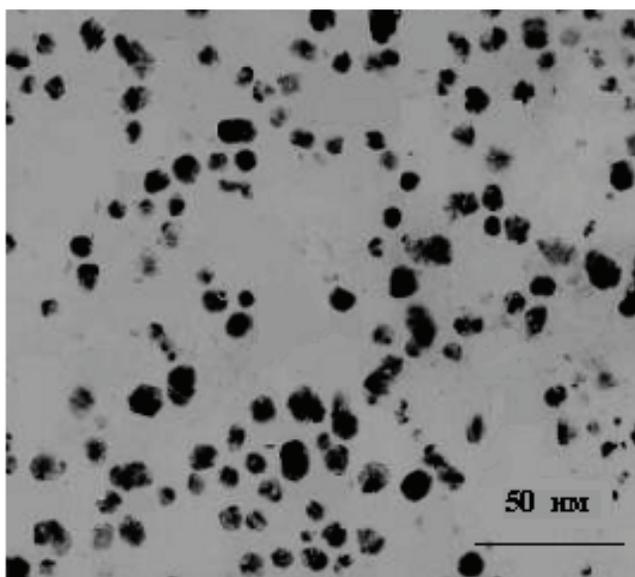


Рис. 1. Микрофотография частиц серебра в свежеприготовленных золях

агрегатов при таких концентрациях электролита позволяет осуществлять контролируемое формирование фрактальных агрегатов. Быстрая коагуляция системы в среде 0,1 М KNO_3 необратима: удаление электролита не приводит к пептизации осадка. Ультразвуковое диспергирование осадка в бидистилляте разрушает часть агрегатов. Полученный в результате золь имеет желто-серый цвет.

Согласно произведенным оценкам увеличение ионной силы раствора при повышении концентрации нитрата серебра в формирующемся золе до 10^{-3} М (и соответственном увеличении концентрации боргидрида натрия) не должно приводить к быстрому развитию конечной стадии агрегации: толщина диффузной части слоя противоионов при этом составляет 3,8 нм. Увеличение числа частиц также не должно быть значительным: согласно [1] с ростом концентрации реагентов увеличивается размер наночастиц. Приближенная оценка числа частиц по данным [1] показывает, что при повышении концентрации нитрата серебра от $2 \cdot 10^{-4}$ М до $2 \cdot 10^{-3}$ М их количество возросло лишь в 1,25 раза. И тем не менее в золе с концентрацией AgNO_3 10^{-3} М быстро протекает агрегация, сопровождающаяся изменением цвета до серого: образуются относительно плотные агрегаты наночастиц, начинающие седиментировать при увеличении размеров.

Можно полагать, что основной причиной резкого снижения агрегативной устойчивости является уменьшение поверхностного потенциала частиц. Очевидно, что при повышении концентрации реагентов и соответственном увеличении скорости химической реакции адсорбированные на поверхности частиц потенциалопределяющие анионы восстановителя расходуются в реакции быстрее, чем возобновляется ДЭС. Уменьшение скорости реакции путем ее проведения при низких температурах позволяет получать более агрегативно устойчивые системы, но верхний предел исходных концентраций реагентов по-прежнему сильно ограничен. Более высокими значениями поверхностного потенциала характеризуются наночастицы серебра с потенциалопределяющими цитрат-анионами. Электрофоретическая скорость таких частиц выше, чем с боргидридными анионами, даже при более высоких значениях ионной силы растворов [13]. Опреде-

ленную роль в повышенной агрегативной устойчивости золей, полученных при восстановлении ионов серебра цитратом натрия, играет и пониженная скорость химической реакции: при получении в одинаковых условиях степень восстановления ионов серебра была в 2–4 раза ниже, чем при использовании боргидрида натрия [11]. Для ее увеличения используют добавление других восстановителей. В методе Кэри Леа применяют сульфат железа (II), нами использовано добавление гидрохинона, также позволяющего ускорить процесс [11].

Агрегативная устойчивость полученных в результате систем определяется преимущественно влиянием ионной силы растворов, соответственно, уже при исходной концентрации нитрата серебра $5 \cdot 10^{-3}$ М также наблюдается быстрая агрегация золя. Деионизацию систем с металлическими наночастицами, в частности золота, осуществляют путем длительного диализа [6], с помощью ионообменных смол [12], можно использовать также отделение осадка и его редицергирование в воде [13]. На основании экспериментальных и литературных данных наиболее рациональным способом получения систем с фрактальными агрегатами наночастиц и содержанием серебра не менее 0,1 мас. % на основе электростатически стабилизированных золей представляется последовательность таких операций:

- получение золей с высокой степенью восстановления ионов серебра и повышенными значениями поверхностного потенциала наночастиц;
- частичная деионизация систем;
- введение раствора электролита с потенциалопределяющими анионами;
- контролируемое понижение поверхностного потенциала частиц.

Реализованный способ включал следующие стадии: смешивание растворов AgNO_3 , цитрата натрия и гидрохинона с концентрациями 10^{-2} М; отделение осадка центрифугированием; ультразвуковое диспергирование в 10^{-4} М растворе цитрата натрия; добавление 10^{-5} М раствора пиридина. Спектральные характеристики разбавленных в 30 раз золей характеризуются наличием протяженного крыла в длинноволновой области видимого диапазона спектра. Медленные изменения спектральных характеристик позволяют вводить золь в раствор мономеров и осуществлять полимеризацию в обычных режимах.

Применимость электростатически стабилизированных золей серебра для получения нанокомпозитов с фрактальными агрегатами наночастиц расширяет технологические возможности получения новых фотохромных материалов.

Список литературы

1. Вегера А.В. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных кислотным желатином / А.В. Вегера, А.Д. Зимон // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, вып. 9. – С. 1419–1422.
2. Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Р. Ченга и Т. Фуртака. – М.: Мир, 1984. – 408 с.
3. Духин С.С. Электрофорез / С.С. Духин, Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1976. – 328 с.
4. Карпов С.В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов / С.В. Карпов, В.В. Слабко. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. – 265 с.
5. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах / Г.Р. Кройт. – М.: ИЛ, 1955. – 600 с.

6. Муллер В.М. Расчет параметров двойного электрического слоя красного гидрозоль золота по данным электрофоретических измерений / В.М. Муллер, Г.А. Мартынов, Г.Л. Кузьмина, И.В. Булатова // Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38, № 3. – С. 480–489.
7. Панарин Е.Ф. Исследование коллоидной дисперсии серебра, стабилизированной поливинилпирролидоном / Е.Ф. Панарин, Г.М. Павлов, Ю.Г. Сантурян // Химико-фармакологический журнал. – 1991. – № 3. – С. 68–70.
8. Расчеты и задачи по коллоидной химии / Под ред. В.И. Барановой. – М.: Высшая школа, 1989. – 288 с.
9. Сайфуллина И.Р. Получение композитных пленок с наночастицами серебра и их фрактальными агрегатами в полимерной матрице / И.Р. Сайфуллина, Г.А. Чиганова, С.В. Карпов, В.В. Слабко // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 10. – С. 1660–1663.
10. Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1986. – Т. 149, № 2. – С. 177–219.
11. Чиганова Г.А. Получение золь с наночастицами серебра / Г.А. Чиганова // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: сб. науч. трудов VII Всероссийской конференции. – М.: МИФИ, 2006. – С. 104–106.
12. Enustun B.V. Coagulation of colloidal gold / B.V. Enustun, J. Turkevich // Journal of the American chemical society. – 1963. – V. 85, № 21. – P. 3317–3330.
13. Heard S.M. The characterization of Ag sols by electron microscopy, optical absorption and electrophoresis / S.M. Heard, F. Grieser, C.G. Barrachclough, I.V. Sanders // Journal of Colloid and Interface Science. – 1983. – V. 93, № 2. – P. 545–555.

Preparation of Dispersions with Fractal Aggregates of Silver Nanoparticles

Galina A. Chiganova

*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia
Department of the physics of nanophase materials,
Krasnoyarsk, Scientific Center,
Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

Methods of macroelectrophoresis, spectrophotometry and electronic microscopy were applied for investigation of the silver hydrosols characterized by electrostatic factor of stability. It has been shown that the preparation of aggregative stable sols with increasing of reagents' concentration is limited not only by screening of the electrical double layer but also by decreasing of the surface potential. The proposed procedure allows applying the electrostatic stabilized silver sols for the preparation of composites with fractal aggregates of nanoparticles - new photochromic materials.

Key words: silver nanoparticles; aggregative stability; fractal aggregates; electrostatic stabilized sols; metallopolymer composites.
