

УДК 544.77:546.57+546.59

**ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА  
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ***Н. С. Звиденцова, Л. Н. Подлегаева, К. А. Гончарова, Е. О. Демьянова***Введение**

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера [1].

Исследования физико-химических свойств наноразмерных частиц металлов создали основу их применения в катализе, микроэлектронике и других областях химии, физики, материаловедении и т. д.

Известным методом получения золей и порошков металлов является химическое осаждение, однако возможности регулирования дисперсности и других свойств золей металлов требуют детального изучения.

На кинетику образования и роста частиц металлов, а следовательно, и дисперсность, оказывает влияние природа и концентрация восстановителя, температура раствора, присутствие комплексообразующих реагентов или поверхностно-активных веществ [2].

В работе проведено исследование влияния условий получения серебряных и золотых золей на дисперсионные характеристики наночастиц этих металлов. Синтез металлических золей проводили методом жидкофазного химического осаждения из растворов соответствующих солей металлов. Полученные коллоидные растворы подвергались электронно-микроскопическому анализу и спектрофотометрическому исследованию.

**Экспериментальные результаты и обсуждение**

**Наночастицы серебра.** С целью изучения влияния природы восстановителя на характеристики серебряных гидрозолой проведен ряд экспериментов, где в качестве восстановителей нитрата серебра в реакции химического осаждения использовались гидрохинон и таннин. На основании анализа электронных микрофотографий частиц серебра, а также результатов спектрофотометрического исследования, пришли к выводу о том, что использование таннина позволяет получить более стабильные гидрозолы со средним размером частиц 60 нм [3].

Исследовано влияние соотношения концентраций восстановителя и восстанавливаемых ионов серебра на конечные характеристики получаемых дисперсионных систем. Методика получения гидрозолой серебра, основанная на восстановлении нитрата серебра таннином, состояла в следующем. В реакционную емкость при комнатной температуре вводился буферный раствор ( $\text{pH} = 9,8$ ), раствор таннина, затем, при непрерывном перемешивании, со

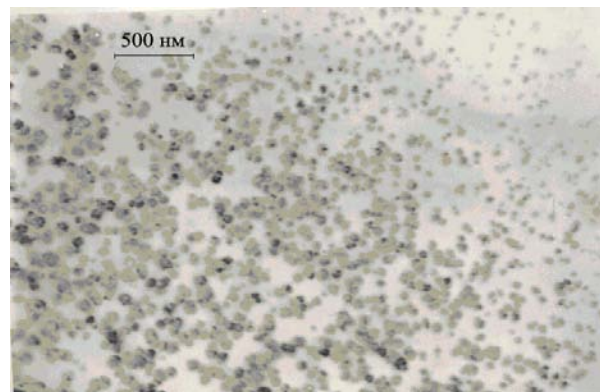
скоростью 1,3 мл/мин вводился раствор  $\text{AgNO}_3$ . В синтезе использовали водные растворы  $\text{AgNO}_3$  и таннина:

- 1) в эквимольных соотношениях;
- 2) в десятикратном избытке таннина;
- 3) в десятикратном избытке нитрата серебра.

После синтеза образцы подвергались электронно-микроскопическому исследованию. Анализ микрофотографий частиц серебра показал, что размеры частиц лежат в интервале: 70 – 150 нм для частиц, полученных из эквимольных растворов (рис. 1); 30 – 90 нм – в избытке таннина (рис. 2).



**Рис. 1. Микрофотографии частиц серебра, полученных в эквимольных соотношениях нитрата серебра и таннина**



**Рис. 2. Микрофотографии частиц серебра, полученных в избытке таннина**

Оптические спектры золей регистрировали на спектрофотометре СФ-46 в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 10 мм в диапазоне 350 – 600 нм. На кривых наблюдается формирование плеча, а в избытке серебра – четко выраженная полоса плазменного поглощения наночастиц серебра при  $\lambda = 420$  нм (рис. 3).

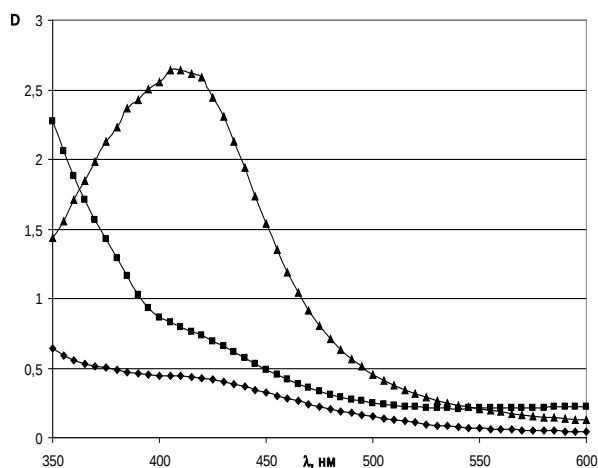


Рис. 3. Оптические спектры гидрозолей серебра, полученных: ♦ – в эквимольных соотношениях нитрата серебра и таннина; ■ – в избытке таннина; ▲ – в избытке серебра

С целью исследования влияния параметров синтеза, таких как температура (Т) и величина рН, на характеристики серебряных наночастиц, золи получали по аналогичной методике, в интервалах: Т = 11 – 40°C и рН (5,1 – 9,8). Из графиков видно (рис. 4, 5), что наиболее эффективно процесс образования частиц проходит при комнатной температуре и рН 9,8.

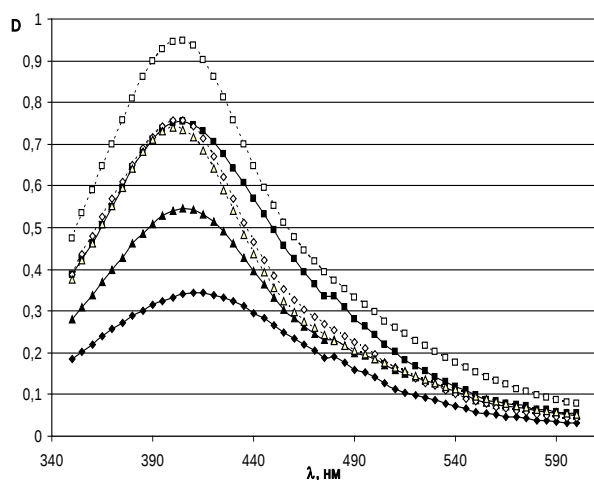


Рис. 4. Оптические спектры гидрозолей серебра, полученных восстановлением  $\text{AgNO}_3$  таннином: ♦ – при 11° С; ■ – при 22° С; ▲ – при 40° С (пунктиром выделены оптические спектры тех же растворов после недельного хранения)

Рост интенсивности полос поглощения золей серебра при хранении, без смещения максимумов поглощения (рис. 4), указывает, вероятно, на повышение концентрации коллоидных частиц того же размерного диапазона в растворе, что позволяет сделать вывод об устойчивости наноразмерных частиц к агрегации.

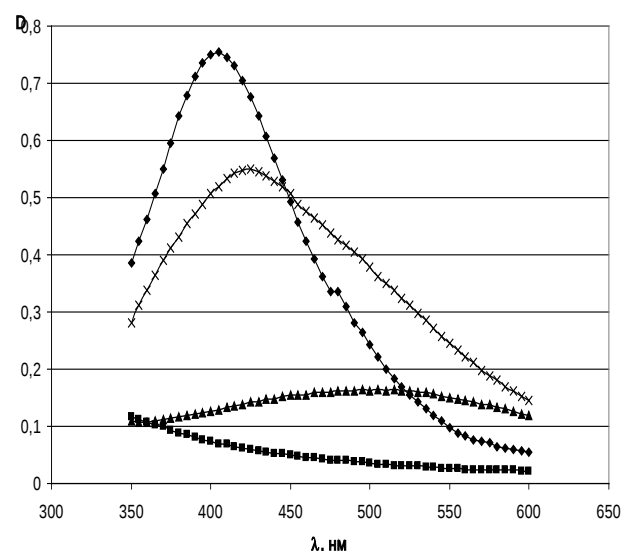


Рис. 5. Оптические спектры гидрозолей серебра, полученных восстановлением  $\text{AgNO}_3$  таннином: ■ – при рН 5,1; ▲ – при рН 7,1; × – при рН 8; ♦ – при рН 9,8

**Наночастицы золота.** Аналогично исследовались гидрозоли золота, полученные осаждением золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия [2]. В заданный объем раствора  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  вводился, при интенсивном перемешивании, водный раствор  $\text{HAuCl}_4$ . Синтезы проводились при температуре 70°C и 90°C. Соотношение концентраций  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  и  $\text{HAuCl}_4$  составляло: 1) 1:1; 2) 3:1.

Дополнительно проводились эксперименты по синтезу золотых гидрозолей с использованием в качестве восстановителя формальдегида или таннина.

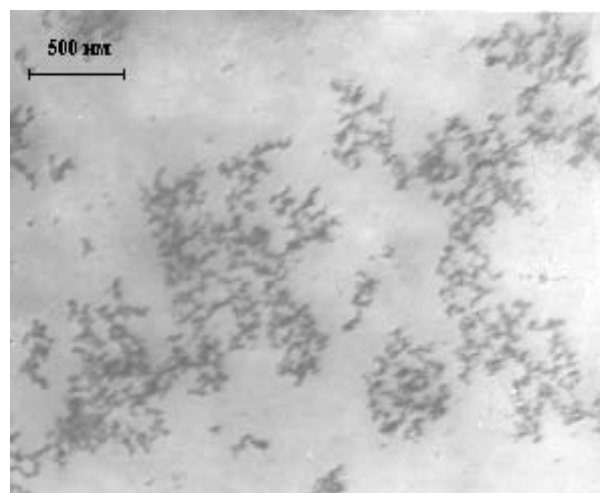


Рис. 6. Микрофотографии частиц золота, полученных химическим осаждением цитратом натрия и таннином

На микрофотографиях частиц золота, полученных с использованием цитрата натрия и таннина, наблюдается наличие множества однородных сферических частиц серебра среднего размера – 15 нм

(рис. 6). Частицы, полученные восстановлением  $\text{HAuCl}_4$  формальдегидом, имеют средний размер – 30 нм, сферическую форму (рис. 7).

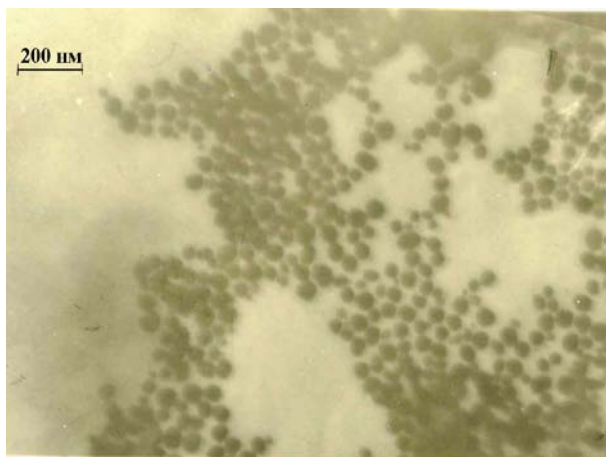


Рис. 7. Микрофотографии частиц золота, полученных химическим осаждением формальдегидом

На графиках зависимости оптической плотности коллоидных растворов золота, полученных в разных условиях, от длины волны (рис. 8) наблюдается полоса с максимумом 530 нм (кроме первой кривой), соответствующая плазмонному поглощению частиц золота размера 15 – 20 нм. Рост интенсивности поглощения при изменении соотношения концентраций восстановителя и восстанавливаемых ионов и повышении температуры синтеза, не сопровождающийся смещением полосы, указывает на увеличение эффективности процесса восстановления и повышение концентрации наночастиц золота указанного размера.

### Заключение

Таким образом, в работе проведено исследование условий получения гидрозолей серебра и золота методом жидкофазного осаждения и показана возможность подбора оптимальных условий синтеза для получения наночастиц металлов, удовлетворяющих требованиям конкретной научно-практической задачи. Воспроизводимость оптических спектров коллоидных растворов серебра и зо-

лота в хранении позволяет сделать вывод о стабильности получаемых ультрадисперсных систем.

Установлению более подробных зависимостей будут посвящены дальнейшие исследования.

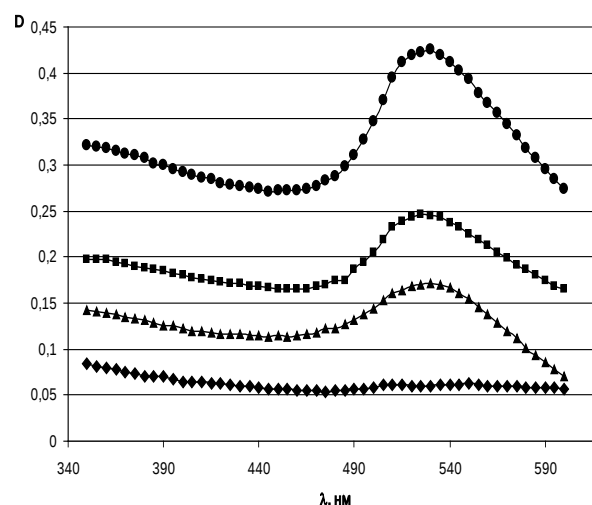


Рис. 8. Оптические спектры гидрозолей золота, полученных: ◆ - при трехкратном избытке цитрат-ионов,  $T=70^\circ\text{C}$ ; ■ – из эквимольных растворов,  $T=70^\circ\text{C}$ ; ▲ – при трехкратном избытке цитрат-ионов,  $T=90^\circ\text{C}$ ; ● – из эквимольных растворов,  $T=90^\circ\text{C}$

### Литература

1. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства [Текст] / А. И. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 199 с.
2. Свиридов, В. В. Химическое осаждение металлов из водных растворов [Текст] / В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова. – Минск: Университетское, 1987. – 270 с.
3. Кузьмина, Л. Н. Получение наночастиц серебра методом химического восстановления [Текст] / Л. Н. Кузьмина, Н. С. Звиденцова, Л. В. Колесников // материалы Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-10). – Кемерово: Кузбассвузиздат. – 2007. – Т. 2. – С. 321 – 324.