

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**Вишнякова Е.А., Романченко А.С., Сайкова С.В., Лихацкий М.Н.****научный руководитель д-р хим. наук Михлин Ю.Л.*****Сибирский федеральный университет******Институт химии и химической технологии, СО РАН***

Наночастицы металлов привлекают большой интерес с точки зрения как фундаментальной так и прикладной науки, так как они показывают уникальные физические и химические свойства не характерные для объемных металлов. Интерес к получению наночастиц серебра вызван свойствами, присущими только этому материалу: наибольшей интенсивностью полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР), самым высоким коэффициентом экстинкции, явлением гигантского комбинационного рассеяния света, особенностями люминесценции и оптических характеристик. Также, к важным характеристикам ультрадисперсного серебра относятся его феноменальная каталитическая, бактерицидная и противовирусная активность. Это делает их незаменимыми во многих областях науки и техники: в различных методах анализа, биомедицинских приложениях, микроэлектронике, оптике и спектроскопии и т.д. Ультрадисперсное серебро в отсутствие стабилизатора обладает высокой реакционной способностью, вследствие чего подвергается быстрому окислению, легко агрегирует в растворах, что затрудняет его применение для практического использования. Особенности реакционной способности наночастиц имеют как фундаментальное, так и практическое значение для получения НЧ и их применений, и пока понята недостаточно. Именно поэтому важно продолжать и углублять исследования, направленные на разработку методов получения и детальное изучение реакционной способности НЧ металлов, полученных в различных условиях.

Данная работа была посвящена сравнительному исследованию реакционной способности, прежде всего, окисляемости, наночастиц серебра, полученных в водных растворах с использованием в качестве восстановителей боргидрида натрия или глюкозы и иммобилизованных на высокоориентированный пирографит (ВОПГ).

Коллоидные растворы наночастиц серебра были охарактеризованы *in situ* методами оптической спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС). После осаждения на графит продукты были изучены методами сканирующей зондовой микроскопии (АСМ, СТМ/СТС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), и электрохимии. Также проводилось исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Установлено, что частицы, полученные в присутствии мягкого восстановителя – глюкозы (при микроволновом нагревании) - более мелкие (по данным МУРР, средний диаметр около 4 нм) и однородные по морфологии, в меньшей степени подвержены агрегации, что подтверждается и ПЭМ. В то же время, ФКС указывает на образование в растворе структур с субмикронным гидродинамическим диаметром, вероятно, связанных с присутствием глюкозы. Наибольшее число частиц серебра, полученных с использованием боргидрида натрия, имеют размер порядка 10 нм (по данным МУРР и ПЭМ для исходного молярного отношения $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3 = 1:10$), образуется и значительное число агрегатов (что подтверждается данными ФКС и ПЭМ). Кроме того, ПЭМ обнаруживает определенную долю очень мелких, 2-3 нм частиц, которые, возможно, кристаллизуются уже вне раствора. Такие частицы приводят к смещению максимума Ag 3d в спектрах РФЭС (рисунок 1) в сторону более высоких энергий связи.

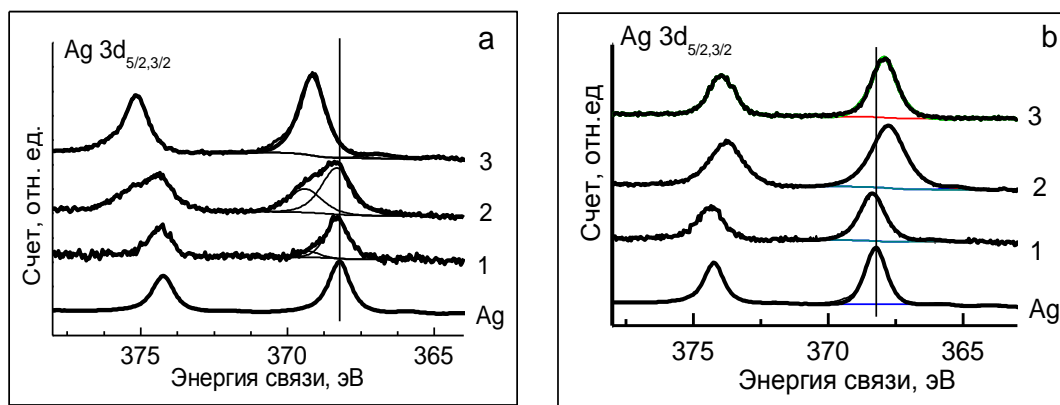


Рисунок 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $Ag\ 3d_{5/2,3/2}$ до (а) и после (б) электрохимического окисления до 0,7 В в среде 1 М NaOH: металлическая Ag пластина, наночастицы серебра, полученные восстановлением глюкозой (1), боргидридом натрия при мольном отношении $BH_4/Ag = 10/1$ (2), боргидридом натрия при мольном отношении $BH_4/Ag = 1/1$ (3)

Кроме положения максимума, отличаются также ширины линий, наблюдается вторая интенсивная линия, сдвинутая почти на 1 эВ к более высоким энергиям связи. Данное явление, связанное с наличием очень тонких частиц на подложке, обусловлено эффектом конечного состояния. Важно отметить, что при увеличении количества восстановителя происходит полное смещение максимума в сторону высоких энергий связи, что, скорее всего, говорит, что в данном случае в системе образуются только тонкие частицы серебра. Сравнительное электрохимическое исследование частиц, иммобилизованных на поверхности пирографита, обнаруживает высокую устойчивость к окислению частиц серебра, полученных восстановлением глюкозой, в то время как наночастицы, синтезированные с помощью боргидрида натрия, показывают поведение, обычное для металлического серебра, образуя в щелочных растворах оксид серебра.

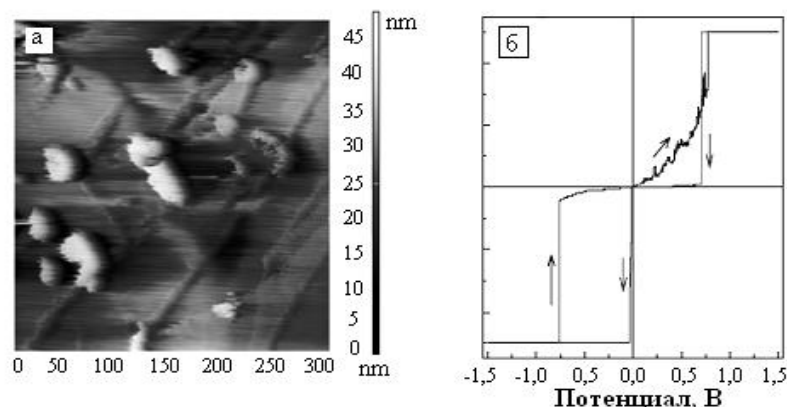


Рисунок 2. СТМ изображение (а) и типичная зависимость туннельного тока от потенциала образца (б), измеренные на поверхности ВОПГ, на наночастицах серебра, образующихся при действии боргидридом натрия.

Как было показано выше, при использовании боргидрида натрия как восстановителя, образуется определенная доля мелких частиц, которые, согласно литературным данным, обладают высокой устойчивостью к окислению. Поэтому допустимо предположить, что происходит самопроизвольная агломерация частиц и, как следствие,

окисление. При этом частицы, полученные «глюкозным» восстановлением имеют органическую оболочку, которая с одной стороны предотвращает процесс агломерации, а с другой, вероятно, приводит к замедлению процесса окисления.

На отдельных наночастицах серебра (возможно, нескольких агрегированных частицах), полученных в присутствии боргидрида натрия, методом туннельной спектроскопии было обнаружено, видимо, впервые, хорошо воспроизводимое резкое изменение туннельного тока (эффект т.н. резистивного переключения), тип (полярность) которого зависит от числа циклов измерений (рисунок 2). Для частиц, восстановленных глюкозой, такой эффект не наблюдался. Очевидно, что резистивное переключение происходит в слое оксида серебра, образующемся на металлических наночастицах при их частичном или полном окислении до Ag_2O , в то время как частицы серебра, синтезированные с помощью глюкозы, демонстрируют устойчивость к окислению как электрохимическому, так и локальному.