

Влияние концентрации ПВП на оптическую плотность коллоидных растворов серебра

Евстифеев Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор
Журавлёв Андрей Владимирович, доцент
Донской государственной технической университет (г. Ростов-на-Дону)

В статье приводятся результаты по изучению спектров ППР образцов коллоидных растворов наночастиц серебра, содержащих поливинилпирролидон (ПВП) от 0,1 до 3,0 %. Максимум оптической плотности на всех спектрах соответствует длине волны ~400 нм, что указывает на присутствие в коллоидном растворе сферических наночастиц серебра. Интенсивность полос на спектрах поглощения последовательно падает с увеличением в коллоидном растворе концентрации стабилизатора ПВП. Установлено, что полуширина полос поглощения во всех спектрах одинакова, что свидетельствует о том, что количество ПВП в гидрозоль не влияет на диаметр сферических наночастиц серебра.

Ключевые слова: боргидридный метод, наночастицы серебра, эффект ППР, поливинилпирролидон.

Для наночастиц (НЧ) металлов характерно сильное и специфическое взаимодействие с электромагнитным излучением. В результате взаимодействия падающего на поверхность наночастицы металла света с электронным газом проявляется резонансный эффект, который принято называть поверхностным плазмонным резонансом (ППР) и выражается в виде интенсивной полосы поглощения [1].

Эффект ППР наиболее выражен у серебра, в гораздо меньшей степени у золота и других благородных металлов. Для нанобъектов всех других металлов эффект ППР не характерен. Причиной этого является образование на поверхности активных металлов значительного слоя оксидной пленки [2].

Наночастицы серебра обладают уникальными электрофизическими, оптическими и каталитическими свойствами, поэтому они являются объектами повышенного научного интереса.

Целью данного исследования является изучение влияния в широком концентрационном интервале стабилизатора – олигомеров ПВП на оптические свойства наночастиц серебра.

Для получения наночастиц серебра в работе использовали нитрат серебра AgNO_3 марки ч. д. а. в качестве восстановителя использовали боргидрид натрия NaBH_4 марки А, окисляющийся в результате реакции до бората. Для стабилизации наночастиц серебра применяли поливинилпирролидон.

Вначале готовили 0,01 М водные растворы AgNO_3 и NaBH_4 в количестве 20 и 30 мл соответственно. Затем разбавлением дистиллированной водой в 10 раз получали 0,001 М растворы нитрата серебра и боргидрида натрия.

В колбы со свежеприготовленным раствором AgNO_3 объемом в 20 мл и концентрацией 10^{-3} моль/л добавляли порошок ПВП в количестве 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 % при тщательном перемешивании до полного растворения. Расчет ПВП вели от конечного количества раствора (36 мл), который образуется после добавления 16 мл раствора боргидрида натрия из бюретки.

В полученную полимерносолевую композицию AgNO_3 – ПВП (20 мл) при непрерывном перемешивании при комнатной температуре по каплям из бюретки вводили 0,001 М раствор NaBH_4 в количестве 16

мл. Мольное соотношение $\text{AgNO}_3:\text{NaBH}_4$ в этих растворах составляло $2 \cdot 10^{-5}:1,6 \cdot 10^{-5}$, т. е. 1,25.

Для исследования спектров поглощения коллоидных растворов наночастиц серебра сантимолярные водные растворы AgNO_3 и NaBH_4 в количестве 20 и 30 мл разбавили дистиллированной водой в 20 раз и получили $5 \cdot 10^{-4}$ М растворы.

Спектры поглощения исследуемых образцов золы серебра получали с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ производства группы компаний «ЭКРОС», Санкт-Петербург, предназначенного для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности жидкостей.

На рис. 1–5 показаны спектры поглощения ППР образцов коллоидных растворов НЧ серебра, содержащих ПВП от 0,1 до 3,0 %.

Из представленных рисунков видно, что эффект ППР ярко выражен во всех образцах коллоидных растворов серебра и имеет одинаковую форму. Положение максимума поглощения сохраняется на всех спектрах практически при одной и той же длине волны. Максимум оптической плотности на всех спектрах соответствует длине волны ~400 нм. Это указывает на присутствие в коллоидном растворе сферических наночастиц серебра, что хорошо согласуется с литературными данными [3].

Как видно из рис. 1–5 интенсивность полос поглощения последовательно падает с увеличением в коллоидном растворе концентрации стабилизатора ПВП. Это может быть обусловлено сложным механизмом взаимодействия наночастиц серебра с дисперсионной средой, содержащей полимер. ПВП обладает высокой адсорбционной способностью, его макромолекулы адсорбируются на поверхности наночастиц серебра.

Неионогенный полимер ПВП защищает наночастицы серебра благодаря стерической стабилизации, обусловленной сольватированным слоем определенной толщины из олигомерных (полимерных) молекул. Стерическая стабилизация наночастиц зависит от двух факторов: конфигурации адсорбированных молекул полимера и от взаимопроникновения или сжатия адсорбированных слоев, приводящих к увеличению концентрации сегментов молекул полимера.

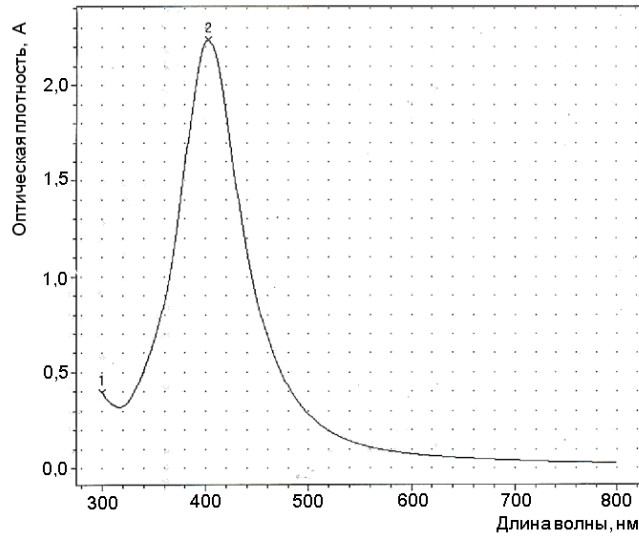
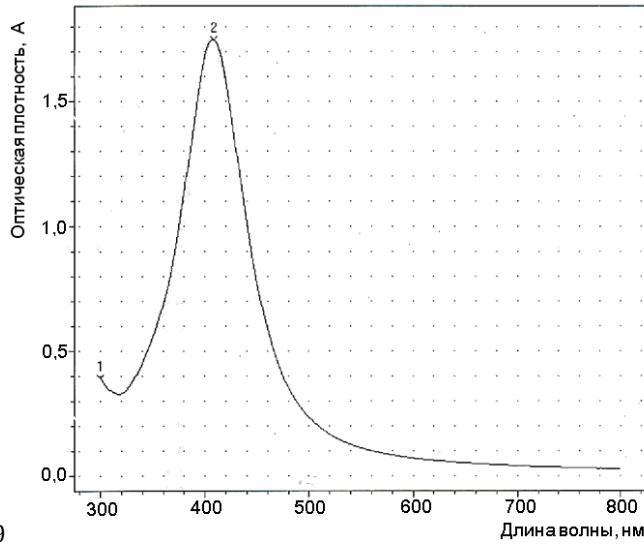


Рис. 1. Спектр поглощения ППР коллоидного раствора НЧ серебра, содержащего 0,1 % стабилизатора ПВП



9

Рис. 2. Спектр поглощения ППР коллоидного раствора НЧ серебра, содержащего 0,5 % стабилизатора ПВП

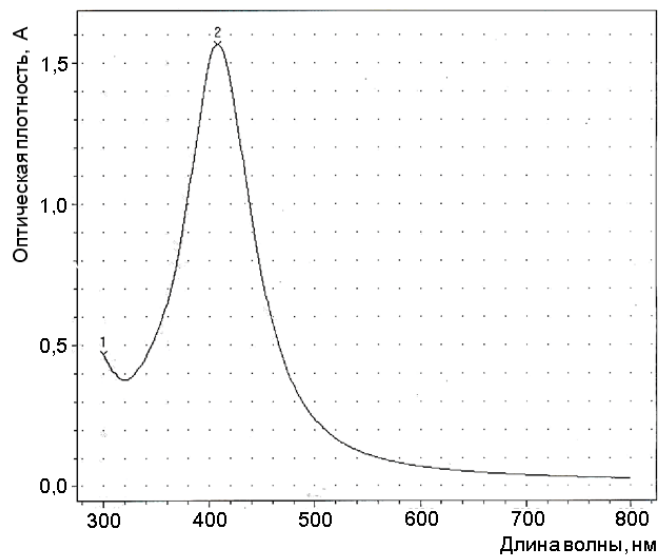


Рис. 3. Спектр поглощения ППР коллоидного раствора НЧ серебра, содержащего 1,0 % стабилизатора ПВП

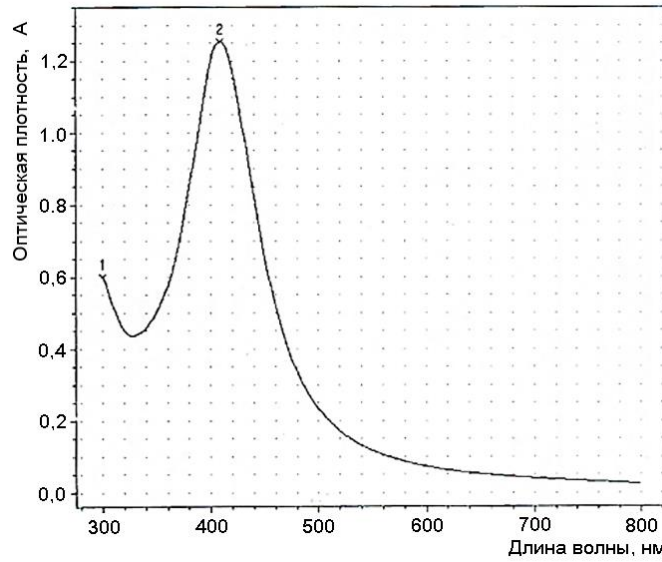


Рис. 4. Спектр поглощения ППР коллоидного раствора НЧ серебра, содержащего 2,0 % стабилизатора ПВП

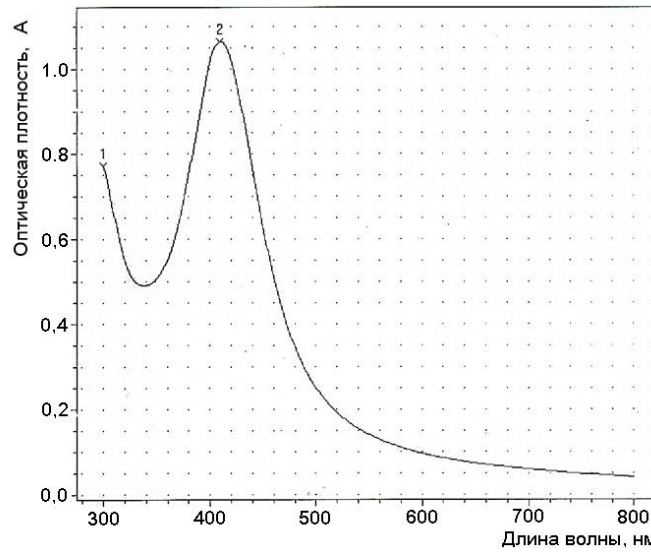


Рис. 5. Спектр поглощения ППР коллоидного раствора НЧ серебра, содержащего 3,0 % стабилизатора ПВП

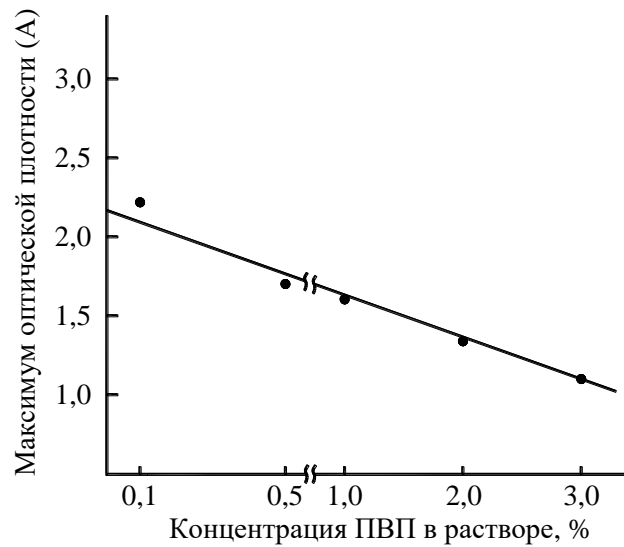


Рис. 6. Зависимость максимумов оптической плотности от концентрации ПВП в коллоидных растворах серебра

На основе анализа данных спектров поглощения ППР прослеживается зависимость максимумов оптической плотности от концентрации ПВП в коллоидных растворах наночастиц серебра (рис. 6).

Из рис. 6 видно, что интенсивность полосы ППР в спектрах поглощения исследованных образцов коллоидных растворов серебра линейно уменьшается с увеличением в них концентрации стабилизатора ПВП. Полуширина полос поглощения во всех спек-

трах одинакова и составляет 77 нм, что свидетельствует о том, что количество ПВП в гидрозоле не влияет на диаметр сферических наночастиц серебра. Следовательно, уменьшение интенсивности поглощения полос ППР с увеличением концентрации полимерного стабилизатора можно связать со стерической стабилизацией наночастиц, т. е. с возрастанием вокруг них плотности адсорбированного слоя молекул ПВП.

Литература:

1. Evanoff Jr, D.D. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays / D.D. Evanoff Jr, G. Chumanov // *Chemphyschem.* – 2005. – V. 6. – № 7. – P. 1221–1231.
2. Низамов, Т.Р. Синтез и химическое модифицирование поверхности анизотропных наночастиц серебра / Т.Р. Низамов // Дисс. к.х.н. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. – 2009. – 162 с.
3. Дементьева, О.В. Сравнительное исследование свойств гидрозолей серебра, полученных цитратным и цитрат-сульфатным методами / О.В. Дементьева [и др.] // *Коллоидный журнал.* – 2008. – Т. 70. – № 5. – С. 607–619.