

PACS numbers: 78.67.Bf, 81.16.-c, 81.20.Fw, 82.70.Dd, 82.70.Gg

## Одержання гібридних нанокристалів з використанням наномагнетиту та наночастинок Ag у водних розчинах

А. С. Кравцова, О. О. Коров'ячко\*, І. Б. Стратійчук, В. І. Буркут\*

*Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,  
просп. Науки, 41,  
03028 Київ, Україна*

*\*Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2,  
58000 Чернівці, Україна*

В роботі представлено методу синтезу гібридних наносистем на основі наночастинок срібла та магнетиту. Досліджено вплив системи відновників на процес формування та швидкість утворення наночастинок срібла, вплив природи желатину на їх морфологію, стабільність розчинів у часі та інтенсивність плазмового резонансу. Запропоновано альтернативні методи відновлення солей аргентуму алкалоїдами — галловою кислотою та пірокатехиновим альдегідом. Показано можливість одержання стабільних колоїдних розчинів гетероструктур нанокристалів оксиду заліза та плазмового металу складу  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ .

A given paper presents a method for synthesis of hybrid nanosystems based on silver nanoparticles and magnetite. The influence of reductants on both the formation and the forming rate of silver nanoparticles, the effect of gelatine nature on their morphology, stability of solutions in time, and intensity of the plasmon resonance are investigated. Alternative methods of argentine salts recovering by such alkaloids as gallic acid and pyrocatechin aldehyde are proposed. The possibility of fabrication of the stable colloid solutions of heterostructures based on the iron oxide and plasmon metal ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ ) nanocrystals is shown.

В работе представлен метод синтеза гибридных наносистем на основе наночастиц серебра и магнетита. Исследовано влияние системы восстановителей на процесс формирования и скорость образования наночастиц серебра, влияние природы желатина на их морфологию, стабильность растворов во времени и интенсивность плазменного резонанса. Предложены альтернативные методы восстановления солей серебра алкалоидами — галловой кислотой и пирокатехиновым альдегидом. Показана возможность получения стабильных коллоидных растворов гетероструктур

нанокристаллов оксида железа и плазменного металла состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ .

**Ключові слова:** нанокристали, наномагнетит, плазмовий резонанс, стабілізатор, хімічне відновлення, гібридні структури.

*(Отримано 17 вересня 2013 р.)*

## 1. ВСТУП

Інтерес до вивчення наноматеріалів зумовлений можливістю модифікації і принципової зміни властивостей відомих речовин при переході до нанометрового масштабу. Одним з актуальних напрямків у нанотехнології є дослідження гібридних структур металічних наночастинок плазмових металів, а саме наночастинок Ag, з магнітними чи напівпровідниковими нанокристаллами (НК), оскільки вони мають сукупність цінних властивостей, характерних для окремих їх складових (плазмовий резонанс НК Ag та магнітні властивості  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Нанотехнологія відкриває нові можливості в створенні матеріалів та виробів на основі нанорозмірних сполук [1, 2]. Така тенденція ставить завдання підібрати оптимальні умови та розробити більш досконалі методи синтезу наноструктур з метою їх подальшого використання [8].

На даний час існує досить багато хімічних методів синтезу [3–7], які можна використати для одержання наночастинок металів: хімічне відновлення (цитратний, боргідридний методи та ін.), синтез у двофазних водо-органічних системах, метод лазерної абляції, радіолітичні методи, синтез у зворотних міцелах, термічний розклад прекурсорів дією розчинника або дією мікрохвиль тощо, серед яких найбільш поширеними є відновлення наночастинок та стабілізація їх з утворенням колоїдів. Проте, НК срібла надзвичайно світлочутливі, здебільшого мають складну морфологію та значний розкид за розмірами. Досить складно одержати такі плазмові нанокристали в колоїдних розчинах, стабільні тривалий час, придатні до транспортування, та створити гібридні наноматеріали чи композити на їх основі. У зв'язку з цим основною задачею даного дослідження є пошук ефективних відновлювальних агентів і стабілізаторів для одержання стабільних гідрозолей монодисперсних наночастинок та гібридів наноконкомпозитів Ag.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Мета даної роботи — пошук перспективних відновлювальних агентів і стабілізаторів для синтезу НК Ag, синтез гібридних наноструктур  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  у водних розчинах та аналіз їх оптичних властивостей, модифікація і оптимізація технології синтезу вказаних компо-

зиційних структур.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Результати досліджень авторів [9, 10], які вивчали вплив умов одержання срібної золи методом хімічного відновлення на дисперсійні характеристики наночастинок цих металів, підтверджують перспективність використання таніну і гідрохінону, як відновлювальних агентів для одержання нанокристалів Ag. Тому для успішного відновлення аргентум нітрату запропоновано два інших, подібних за природою, відновники: галову кислоту і пірокатехіновий альдегід. Перевагою відновлювальної дії галової кислоти може бути особливість її будови. Гідроксогрупи, розташовані в сусідніх положеннях у бензолному ядрі, забезпечують утворення стабільної системи під час окисно-відновного процесу.

**Синтез наночастинок срібла.** Для реалізації поставленої мети виконано серію експериментів із синтезу наночастинок Ag, умови яких вказано в таблиці.

Для синтезу НК срібла використовували водні розчини: 0,025 М аргентум нітрату, 0,25% желатину, 0,1% галової кислоти, 0,001 н пірокатехінового альдегіду (всі реактиви марки «х.ч.»). Колоїдні розчини НК срібла одержували методом осадження  $\text{AgNO}_3$  розчином галової кислоти. Введенням буферного розчину ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{NaOH}$ ) доводили значення рН реакційної суміші до 9,8. В заданий об'єм розчину відновлювального агента вводили водний розчин  $\text{AgNO}_3$  при інтенсивному перемішуванні ( $T = 363 \text{ K}$ ). Оптичні спектри поглинання одержаних гідрозолей реєстрували на спектрофотометрі Ocean Optics 650 протягом 30 хвилин в області 300–700 нм.

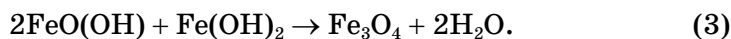
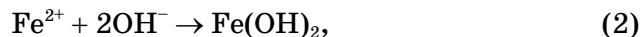
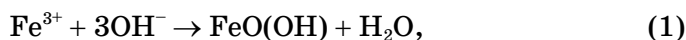
**Синтез гібридних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ .** Колоїдні розчини НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  одержували золь-гель-методом шляхом додавання до водного

**ТАБЛИЦЯ.** Параметри синтезу НК Ag.

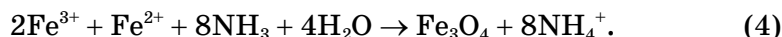
№	Прекурсори	Стабілізатор	Умови одержання	Спостереження
1	3 мл р-ну галової к-ти (0,1%) 1 мл 0,025 М розчину $\text{AgNO}_3$	р-н желатину (0,25%)	рН = 9,8 $T = 373 \text{ K}$	Чіткі піки поглинання 650–660 нм, розчини зеленого кольору
2	3 мл р-ну пірокат. альд. (0,001 н) 1 мл 0,025 М розчину $\text{AgNO}_3$			Відсутність чіткого піка поглинання, жовтий колір розчину

розчину  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  та солі Мора (у мольному співвідношенні 2:1), розчину аміаку та ундециленової кислоти [11].

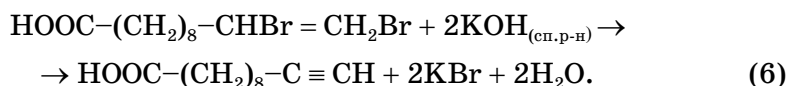
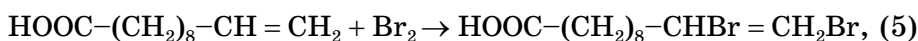
В основі методу лежать наступні хімічні реакції:



В загальному випадку процес можна описати реакцією:



Синтез гібридних НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  полягав в додаванні 12 мл 20% розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  до 100 мл вихідного розчину 0,01 М  $\text{Fe}^{2+}$  та 0,02 М  $\text{Fe}^{3+}$  з наступним введенням у робочий розчин 10 мл ундециленової кислоти, попередньо одержаної відповідно до хімічних процесів, схематично представлених нижче:



Робочий розчин піддавали термообробці протягом 30–40 хв. при 373 К на киплячій водяній бані. Для синтезу наногібридів використовували НК аргентуму, відновлені галовою кислотою, оскільки в цьому випадку утворювалися монодисперсні наночастинки однієї форми. Гібридні структури  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  одержували введенням зародків НК у розчин наномангнетиту.

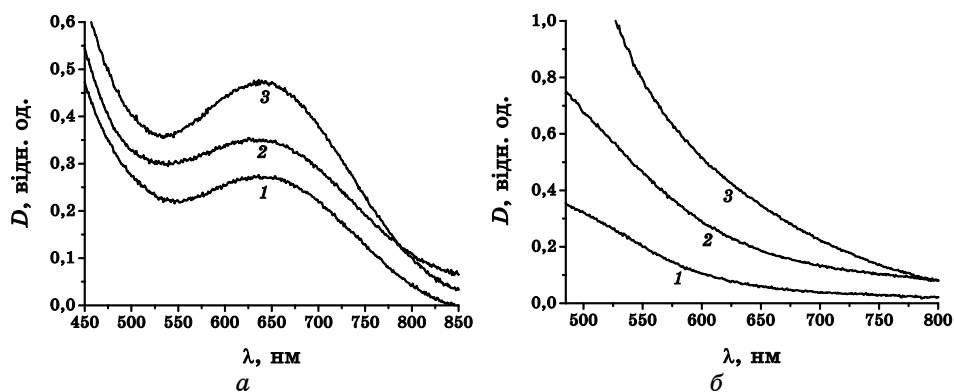
Оптичні спектри поглинання досліджуваних розчинів гібридних НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  реєстрували автоматизованим світлосильним монохроматором МДР-2 із дифракційною ґратницею 600 штрихів/мм та кремнієвим фотодетектором, у кварцових кюветах товщиною 1 см при кімнатній температурі. Зміна довжини хвилі та реєстрація сигналу з фотодетектора здійснювалася автоматично комп'ютерною програмою. Як контрольний розчин використовували відповідний розчин стабілізатора. Аналіз оптичних спектрів поглинання та мікрофотографій гібридних наноконкомпозитів підтверджує наявність у розчині НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  та доводить можливість їх синтезу відповідним методом.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

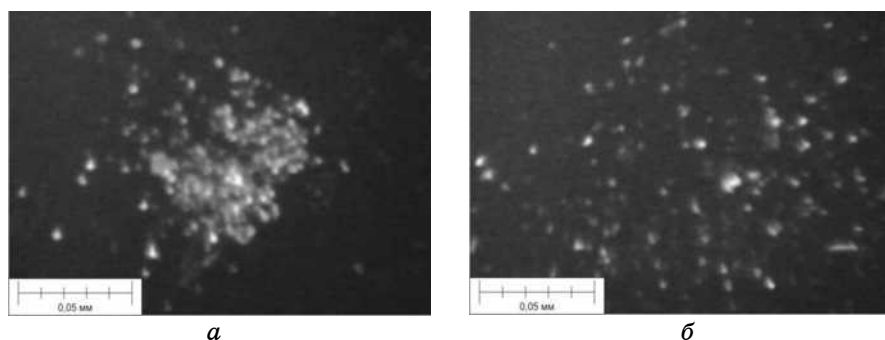
Утворення наночастинок срібла підтверджено спектрофотометрич-

ним методом, відповідні оптичні спектри поглинання НК представлено на рис. 1. Як видно з чітких додаткових піків на спектрах поглинання, зафіксованих в інтервалі 650–660 нм, для наночастинок у розчинах НК срібла, відновлених галовою кислотою (рис. 1, *а*), ця сполука виявилась досить ефективним відновником в порівнянні з пірокатехіновим альдегідом (рис. 1, *б*), а також з таніном і гідрохіноном [9, 10]. Зіставляючи ці результати з відповідними дослідженнями робіт [3–5], можна зробити висновок щодо успішності використання галової кислоти як відновлювального агента для одержання наночастинок Ag.

Аналіз мікрофотографій частинок срібла, стабілізованих желатином у темному полі (рис. 2), підтверджує прояв плазмового резо-



**Рис. 1.** *а*) Ріст і формування наночастинок Ag, відновлених галовою кислотою, згідно з часовими межами: (1) безпосередньо після змішування компонентів реакції синтезу НК; (2) через 10 хвилин; (3) через 30 хвилин. *б*) Відновлення НК Ag пірокатехіновим альдегідом: одразу після змішування (1), через 10 хв. (2), через 30 хв. (3).



**Рис. 2.** Мікрофотографії наночастинок Ag, відновлених галовою кислотою (*а*) та пірокатехіновим альдегідом (*б*) у темному полі.

нансу для цих наночастинок. Розрахунок дисперсійних характеристик одержаних систем, а також результати спектрофотометричного дослідження доводять, що використання галової кислоти, як відновлювального агента, зумовлює утворення більш стабільних розчинів НК Ag, на відміну від тих, які відновлені таніном і гідрохіноном.

За методикою синтезу [11] магнітних наночастинок виконано низку експериментів з одержання та стабілізації магнетиту ундециленовою кислотою та одержання гібридів  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ . Для розчинів нанокристалів  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  було виконано вимірювання поглинання у видимій та ближній ІЧ-області. На рисунку 3, б видно додаткові ефекти поглинання, характерні для відповідних складових: наночастинок Ag та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , проте їх інтенсивність значно слабша, порівняно до вихідних розчинів НК магнетиту і НК срібла (рис. 3, а). Отже, оцінюючи спектри поглинання та мікрофотографії гібридних НК у темному полі (рис. 4), можна зробити висновок, що для таких композиційних структур зберігаються фізико-хімічні властивості

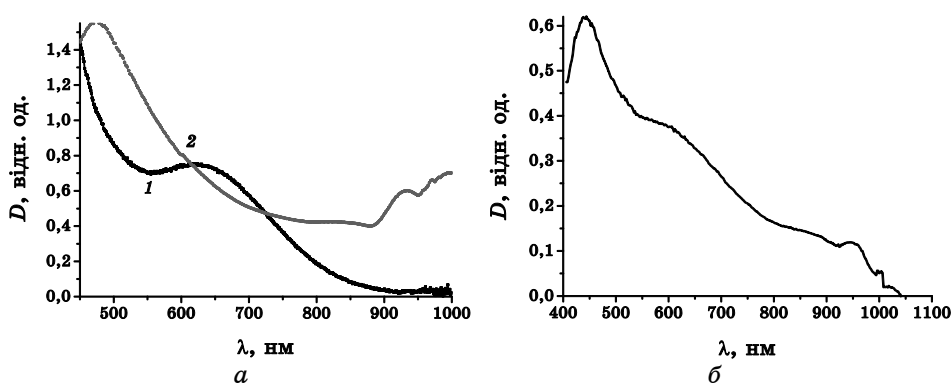


Рис. 3. Спектри оптичного поглинання наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і НК Ag, відновлених галовою кислотою (а) та гібридів на їх основі  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  (б).

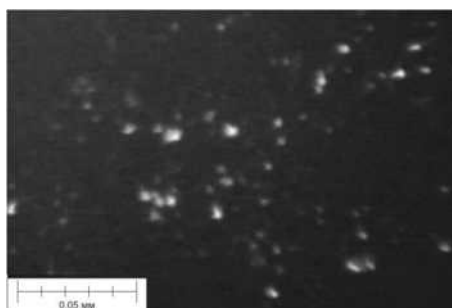


Рис. 4. Мікрофотографії гібридів наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  у темному полі.



Рис. 5. Фотографії розчинів НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (а) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  (б).

окремих компонентів НК. Слід визнати, що всі одержані колоїдні розчини наноструктур, стабілізовані желатином, є стабільними в часі впродовж 6 місяців.

Аналізуючи одержані результати оптичних досліджень, можна сказати, що інтенсивність поглинання наночастинок зменшилася, це може свідчити про те, що взаємодія між магнетитом і частинками відбулася частково, а деяка частина нанокристалів залишилася у розчині (рис. 5). Проте, для вірогідності ефективності та повноти взаємодії компонентів у гібридних структурах, необхідна додаткова інформація ПЕМ. Тому доцільне виконання більш глибоких досліджень.

## 5. ВИСНОВКИ

В роботі здійснено пошук ефективних відновлювальних агентів і стабілізаторів для одержання стабільних монодисперсних НК срібла, виконано синтез наночастинок Ag та гібридних наноструктур  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ .

Методами оптичної спектроскопії та мікроскопії темного поля показана можливість одержання стабільних колоїдних розчинів гетероструктур нанокристалів оксиду заліза та плазмового металу складу:  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ .

Вперше запропоновано застосування галової кислоти, як відновлювального агента, для одержання монодисперсних нанокристалів срібла однакової форми у водних розчинах; відпрацьовано технологію їх синтезу. Здійснено аналіз досліджень морфології і оптичних характеристик одержаних наночастинок, а також гібридів на основі НК срібла та наномагнетиту. Одержані в роботі результати можуть бути використані в біології, для розробки біочіпів і біосенсорів (визначення нуклеїнових кислот, білків і метаболітів), у медицині (скринінг лікарських речовин, виявлення антитіл і антигенів, діагностика інфекцій).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. И. Гусев, *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства* (Екатеринбург: УрО РАН: 1998).
2. В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова, *Химическое осаждение металлов из водных растворов* (Минск: Издательство «Университетское»: 1987).
3. 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.
4. Л. Н. Подлегаева, К. Н. Гутов, *Сб. конкурсных работ Всероссийского смотря-конкурса научно-технического творчества студентов высших учебных заведений «ЭВРИКА-2007»* (Новочеркасск: «Оникс+»: 2007), с. 156.
5. Л. Н. Подлегаева, Н. С. Звиденцова, А. Л. Юдин, С. А. Созинов, Н. А. Яцына, Л. В. Колесников, К. Н. Гутов, *Вестник Кемеровского ГУ. Серия: Физика*, **31**, № 3: 62 (2007).
6. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **105**, No. 4: 1025 (2005).
7. Y. Sun and Y. Xia, *Science*, **298**, No. 5601: 2176 (2002).
8. В. В. Никандров, *Успехи биологической химии*, **40**: 357 (2000).
9. Л. Н. Кузьмина, Н. С. Звиденцова, Л. В. Колесников, *Научный вестник Кемеровского государственного университета*, **40**: 357 (2007).
10. Л. Н. Подлегаева, *Научный вестник Кемеровского государственного университета*, **37**: 355 (2007).
11. P. Berger, N. B. Adelman, K. J. Beckman, D. J. Campbell, A. B. Ellis, and G. C. Lisensky, *Journal of Chemical Education*, **76**, No. 23: 943 (1999).