

ІНКАПСУЛЮВАННЯ НАНОЧАСТИНОК AgI КРЕМНЕЗЕМОМ

І.М. Мудрак, Л.П. Сторожук, П.П. Горбик, Г.М. Гуня,
М.І. Даниленко*

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна. E-mail: john.mudrak@gmail.com

**Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,*

вул. Академіка Крижанівського, 3, Київ, 03680, Україна

Відпрацьовано методику інкапсулювання наночастинок AgI кремнеземом, котра базується на методі Штобера. Встановлені оптимальні співвідношення реагентів для одержання наночастинок AgI покритих оболонкою кремнезему. Методами просвічуючої електронної мікроскопії, УФ-видимої та ІЧ-спектроскопії доведено, що на поверхні частинок AgI утворюється оболонка з діоксиду кремнію квазі-сферичної форми.

Вступ

Розвиток науки і техніки обумовлює потребу в створенні композиційних матеріалів з новими функціональними властивостями. Перспективним напрямком їх розробки є, зокрема, використання речовин із фазовими переходами – метал – напівпровідник, провідник – високотемпературний надпровідник, діелектрик – суперіонік [1 – 3]. Літературні дані свідчать про те, що вирішення поставленої задачі в основному здійснюється шляхом створення систем з розвинутою міжфазною поверхнею – плівок [4], керамік на основі ультрадисперсних порошків [5], композитів, зокрема, типу ядро – оболонка [6], дисперсно-наповнених полімерних композицій [2, 3], в яких можливе динамічне керування параметрами фазових переходів в процесі експлуатації за допомогою впливу зовнішніх фізичних полів [7, 8]. Властивості активних компонентів в таких системах можуть істотно відрізнятися від аналогічних характеристик відповідних об'ємних матеріалів, що пов'язано із впливом меж розділу фаз і їх стану.

Метою даної роботи є одержання наноструктурних композиційних матеріалів типу ядро – оболонка на основі речовин з фазовими переходами – наночастинок AgI стабілізованих шляхом інкапсулювання в неорганічну матрицю SiO₂. Основою для вибору йодиду срібла як об'єкта дослідження є унікальне поєднання його властивостей, зокрема, наявності стрибкоподібного фазового переходу в суперіонний стан та аномальної дилатометричної поведінки [9, 10]. Модифікування полікристалів AgI може призвести до зміни його питомих характеристик (іонної провідності, параметрів фазового переходу тощо), що може слугувати основою для створення нового класу наноматеріалів і суттєво розширити межі їх застосування в новітніх електрохімічних пристроях [11, 12].

Експериментальна частина

Серед існуючих методів одержання сферичних наночастинок SiO₂ найбільш зручним є метод Штобера [13], завдяки відносній доступності реагентів і більш вузькому розподілу діаметрів сфер за розмірами. Даним методом одержують сферичні частинки діоксиду кремнію при гідролізі ТЕОС в етиловому спирті. Як каталізатор використовують аміак. Зміна співвідношень реагентів впливає на розмір одержуваних частинок [14]. Використання абсолютного етанолу, як середовища для проведення

процесу формування частинок SiO_2 , і температури 20°C забезпечують нанодисперсність діоксиду кремнію, а присутність аміаку в процесі синтезу – сферичну форму наночастинок [15].

Авторами [16] було застосовано метод Штобера для одержання інкапсульованих в оболонку діоксиду кремнію наночастинок золота, а також бінарних неорганічних сполук: CdS , AgI [17, 18]. Взявши за основу ці дослідження, нами було запропоновано методику інкапсулювання наночастинок AgI кремнеземом в присутності силанового агента з'єднання γ -амінопропілтриетоксисилану та діетиламіну як каталізатора.

Синтез частинок AgI/SiO_2 проводили в два етапи: приготування колоїдного розчину частинок AgI і безпосередньо формування оболонки SiO_2 під час гідролізу тетраетоксисилану (ТЕОС) на поверхні колоїдних частинок.

Для приготування колоїдного розчину AgI до 6 мл $0,001\text{ M}$ водного розчину KI додавали, ретельно перемішуючи, $0,015\text{ мл}$ $0,2\text{ M}$ водного розчину AgNO_3 . Колір розчину різко змінювався на жовтий.

Формування оболонки SiO_2 відбувалось під час гідролізу ТЕОС на поверхні колоїдних частинок AgI . До приготованого колоїдного розчину частинок AgI додавали $0,1\text{ мл}$ $4,7 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ водного розчину γ -амінопропілтриетоксисилану. Після 15 хв змішування 30 мл етанолу і відповідно $0,03\text{ мл}$ ТЕОС додавали до колоїду. Далі формування оболонки SiO_2 безпосередньо ініціювалось раптовим вприскуванням $0,04\text{ мл}$ діетиламіну (ДЕА) до колоїдного розчину AgI/ТЕОС . Концентрацію γ -АПС змінювали від 0 до $4,7 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, концентрацію ТЕОС – від 0 до $0,05\text{ M}$, концентрація ДЕА залишалась незмінною. Концентрація ТЕОС визначає товщину оболонки SiO_2 . ДЕА відіграє роль каталізатора, оптимальна концентрація якого повинна бути $0,01\text{ M}$ [18].

Ідентифікацію нанокompозиту AgI/SiO_2 здійснювали за допомогою методу просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ, прилад JEMOOCX-II). Для визначення наявності SiO_2 в нанокompозиті застосовували ІЧ-Фур'є спектроскопію (спектрометр NEXUS; діапазон $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$). Оптичні характеристики колоїдів досліджували з використанням УФ-видимого спектрофотометра СФ-16.

Результати і обговорення

Наявність SiO_2 в нанокompозитах AgI/SiO_2 підтверджена за допомогою методу ІЧ-Фур'є спектроскопії (рис. 1). В ІЧ-спектрах нанокompозиту AgI/SiO_2 (рис. 1) спостерігаються смуги поглинання (СП) $1075, 989, 798$ і 468 см^{-1} , що відповідають SiO_2 . [19]. З літератури відомо, що смуги поглинання $1070, 799$ і 460 см^{-1} належать зв'язкам Si-O-Si в кремнеземі, 970 см^{-1} – валентним коливанням зв'язків Si-O в групі Si-OX (X – в більшості випадків H або Me) [19, 20]. Окрім цих СП спостерігається також уширена смуга поглинання в області $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, що відповідає коливанням гідроксильних груп води в рідкій фазі, зв'язаної з поверхнею нанокompозиту [20]. Отже, смуги поглинання $468, 989, 1075$ і 798 см^{-1} належать коливанням в поверхневих шарах SiO_2 , що суцільно покривають частинку AgI . Можна припустити, що широка смуга поглинання в області $1020\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ зумовлена утворенням SiO_2 на поверхні AgI .

В оптичних спектрах поглинання колоїду AgI (рис. 2) спостерігаються два піки – 330 і 420 нм , які відносяться до характерних максимумів екситонних піків AgI , що підтверджує утворення колоїдних частинок AgI [21]. В спектрах нанокompозиту AgI/SiO_2 (рис. 3 а, б) в області 330 і 420 нм – також спостерігаються характерні піки наночастинок AgI . Із зростанням товщини оболонки кремнезему відбувається уширення відповідних екситонних піків AgI внаслідок екранування сигналу від ядра наночастинок діоксидом кремнію (рис. 3, в) [18, 21].

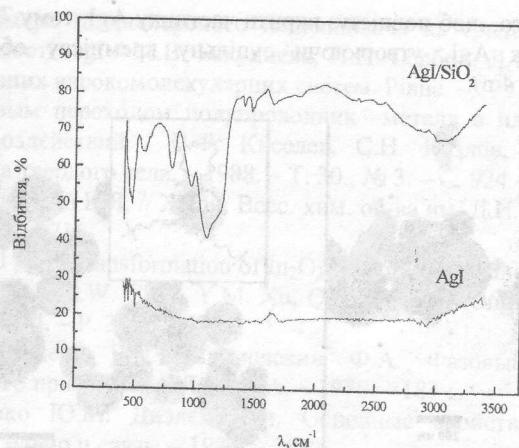


Рис. 1. ІЧ-Фур'є спектри відбиття вихідного AgI і нанокмполіту AgI/SiO₂.

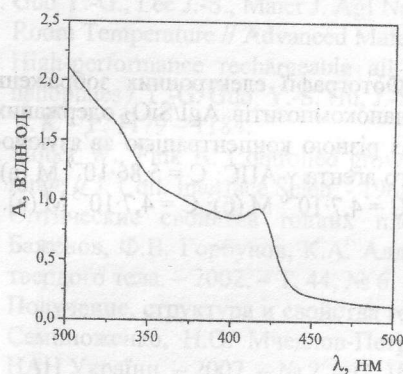


Рис. 2. Спектр оптичного поглинання колоїду AgI.

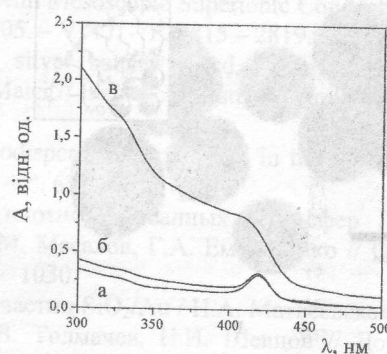


Рис. 3. Спектри оптичного поглинання колоїдів AgI/SiO₂, одержаних з різною концентрацією ТЕОС: а – 0,0008 М, б – 0,004 М, в – 0,05 М.

З ПЕМ знімків нанокмполітів AgI/SiO₂, синтезованих з різними концентраціями γ -АПС (рис. 4, а-в), видно, що утворюються частинки кремнезему, котрі не містять ядра і частинки AgI, що не мають оболонки SiO₂ ($C_{\gamma\text{-АПС}} = 5,86 \cdot 10^{-7}$ М), частинки ядро – оболонка мають по кілька ядер, а також наявні частинки без оболонки ($C_{\gamma\text{-АПС}} = 4,7 \cdot 10^{-6}$ М), частинки ядро – оболонка однакової сферичної форми ($C_{\gamma\text{-АПС}} = 4,7 \cdot 10^{-5}$ М).

За малих концентрацій зв'язуючого агента ($C_{\gamma\text{-АПС}} = 5,87 \cdot 10^{-7}$ М) поверхневий заряд частинки AgI залишається практично незмінним, оскільки на кожен колоїдну частинку ($d \approx 40$ нм) припадає ~ 5000 іонів Г, що знаходяться на поверхні, і лише 60 молекул γ -АПС (рис. 4 а). При збільшенні концентрації γ -АПС до $C_{\gamma\text{-АПС}} = 4,7 \cdot 10^{-6}$ М кількість молекул зв'язуючого агента збільшується до 700, що складає $\sim 14\%$ площі поверхні частинки AgI. Таким чином поверхня частинок AgI неповністю покривається молекулами γ -АПС, тому утворюються частинки з кількома ядрами і частинки без оболонки (рис. 4 б). При концентрації $C_{\gamma\text{-АПС}} = 4,7 \cdot 10^{-5}$ М кількість молекул γ -АПС

достатня (5200) для того, щоб повністю вкрити частинку AgI, тому TEOS гідролізується на поверхні частинок AgI, утворюючи суцільну кремнієву оболонку правильної сферичної форми (рис. 4 в).

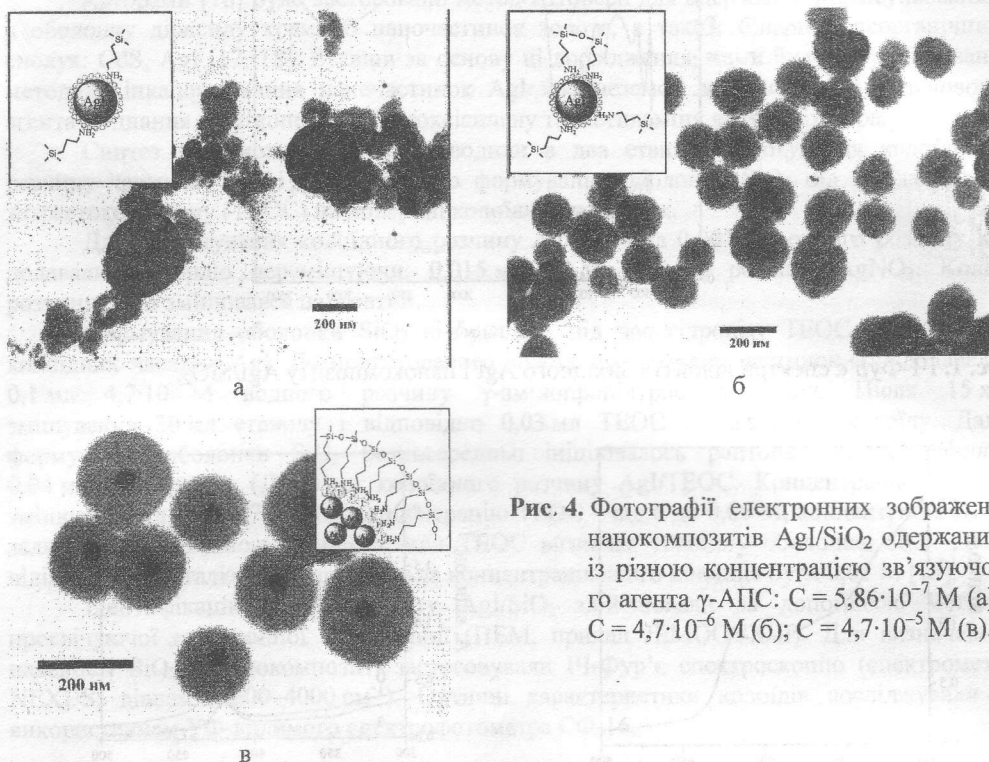


Рис. 4. Фотографії електронних зображень нанокompозитів AgI/SiO₂ одержаних із різною концентрацією зв'язуючого агента γ-АПС: C = 5,86·10⁻⁷ М (а); C = 4,7·10⁻⁶ М (б); C = 4,7·10⁻⁵ М (в).

Висновки

Опрацьовану хімічну методику формування частинок типу ядро-оболонка AgI/SiO₂ в присутності зв'язуючого агента γ-амінопропілтриетоксисилану з використанням методу Штобера.

Методами просвічуючої електронної мікроскопії, УФ-видимої та ІЧ-спектроскопії досліджено склад одержаних нанокompозитів, їх форму та наявність -Si-O-Si- зв'язків.

При концентрації C_{γ-АПС} = 5,86·10⁻⁷ М утворюються безядерні частинки кремнезему і безоболонкові частинки AgI, при C_{γ-АПС} = 4,7·10⁻⁶ М – частинки ядро-оболонка мають по кілька ядер і наявні безоболонкові частинки, частинки ядро-оболонка однакової сферичної форми утворюються при C_{γ-АПС} = 4,7·10⁻⁵ М.

Література

1. Исследование высоконаполненных полимерных материалов полихлортрифторэтилен-дисперсный ВТСИ YBa₂Cu₃O_{7-δ} и (Pb_xBi_{1-x})₂Ca₂Sr₂Cu₃O_y / П.А. Возний, Л.В. Галушко, П.П. Горбик и др. // СФХТ. – 1992. – Т. 5, № 8. – С. 1478 – 1485.
2. Study of phase transition parameters in composites of the polichlorotrifluorethylene-vanadium dioxide system / P.A. Vosny, P.P. Gorbik, V.V. Levandovski et al. // Function Materials. – 1995. – V. 2, № 1. – P. 160 – 163.

3. Взаємовплив полімера та дисперсного наповнювача на границі поділу в області фазової нестабільності AgI / М.В. Бакунцева, П.П. Горбик, Л.С. Дзюбенко та ін. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Рівне. – 1997. – № 3. – С. 50 – 53.
4. Управление фазовым переходом полупроводник – металлы в пленках VO₂ методом адсорбционных воздействий / В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, Н.Л. Левшин, Н.И. Смирнов. // Фізика твердого тела. – 1988. – Т. 30., № 3. – С. 924 – 926.
5. Баринов С.М., Шевченко В.Я. // Журн. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1990. – Т. 35, № 6. – С. 708 – 716.
6. In situ synthesis and phase transformation of In₂O₃/Sb core-shell nanostructures / C.W. Lai, J.Y. Dai, X.Y. Zhang, H.L.W. Chan, Y.M. Xu, Quan Li, H.C. Ong // J. Cryst. Growth. – 2005. – V. 282, № 3 – 4. – P. 383 – 388.
7. Бугаев А.А., Захарченя В.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука. – 1979. – 183 с.
8. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. – М.: Радио и связь. – 1989. – 288 с.
9. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. – М.: Наука. – 1986. – 176 с.
10. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперионные проводники. – М.: Наука. – 1992. – 288 с.
11. Guo Y.-G., Lee J.-S., Maier J. AgI Nanoplates with Mesoscopic Superionic Conductivity at Room Temperature // Advanced Materials. – 2005. – V. 17. – P. 2815 – 2819.
12. High-performance rechargeable all-solid-state silver battery based on superionic AgI nanoplates / Y.-G. Guo, Y.-S. Hu, J.-S. Lee, J. Maier // Electrochemistry Communication. – V. 8. – P. 1179 – 1184.
13. Stober W., Fink A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Coll. Interface Scien. – 1968. – V. 26. – P. 62 – 69.
14. Оптические свойства тонких пленок из плотноупакованных SiO₂-сфер / А.В. Баженов, Ф.В. Горбунов, К.А. Алдушин, В.М. Масалов, Г.А. Емельченко // Фізика твердого тела. – 2002. – Т. 44, № 6. – С. 1026 – 1030.
15. Получение, структура и свойства гетеронаночастиц SiO₂/Au / Н.А. Матвеевская, В.П. Семиноженко, Н.О. Мчедлов-Петросян, А.В. Толмачев, Н.И. Шевцов // Доповіди НАН України. – 2007. – № 2. – С. 101 – 107.
16. Direct coating of gold nanoparticles with silica by a seeded polymerization technique / E. Mine, A. Yamada, Y. Kobayashi, M. Konno, L.M. Liz-Marzán // J. Coll. Interf. Scien. – 2003. – V. 264. – P. 385 – 390.
17. Correa-Duarte M.A., Giersig M., Liz-Marzán M. L. Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure. // Chemical Physics Letters. – 1998. – V. 286, N. 5 – 6. – P. 497 – 501.
18. Silica-coating of AgI semiconductor nanoparticles / Y. Kobayashia, K. Misawaa, M. Takedab, M. Kobayashic, M. Sataked, Y. Kawazoe, N. Ohuchib, A. Kasuyaf, M. Konnoa // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – V. 251 – P. 197 – 201.
19. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул // Перевод с англ. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
20. Синтез та властивості нанокмполімерів на основі магнетиту, модифікованого оксидом кремнію / Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук, І.В. Дубровін, О.О. Чуйко, О.І. Оранська, О.І. Скрипка // Доп. НАН України. – 2007. – № 3. – С. 153 – 160.
21. Vogelsang H., Husberg O., Osten W. Optical properties of γ -AgI nanocrystals synthesized in reverse micelles // J. Luminescence. – 2000. – V. 86, N. 2. – P. 87 – 94.

INCAPSULATION OF AgI NANOPARTICLES BY SiO₂

I.M. Mudrak¹, L.P. Storozhuk¹, P.P. Gorbyk¹, G.M. Gunya¹,
M.I. Danylenko²

¹O.O. Chuiko Institute for Surface Chemistry of NAS Ukraine

17, General Naumova str., 03164 Kiev, Ukraine, E-mail: john.mudrak@gmail.com

²I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS Ukraine

Krzhizhanovsky str., 3, 03680, Kyiv, Ukraine

Technique for silica encapsulation AgI nanoparticles was studied, which based on Stober method. Optimal reagents ratio was established for obtaining AgI nanoparticles coated in silica shell. Formation onto AgI surface quasi-regularly shaped silica shell was proved by transmission electron microscopy, UV – visible and IR-spectroscopy.

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ AgI КРЕМНЕЗЕМОМ

И.М. Мудрак¹, Л.П. Сторожук¹, П.П. Горбик¹, Г.М. Гуня¹,
Н.И. Даниленко²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины

ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

Факс: 38 (044) 422 3567 E-mail: john.mudrak@gmail.com

²Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,

ул. Крижановского, 3, 03680, Киев, Украина

Отработана методика инкапсулирования наночастиц AgI кремнеземом, которая основана на методе Штобера. Установлены оптимальные соотношения реактивов для получения наночастиц AgI покрытых оболочкой кремнезема. Методами просвечивающей электронной микроскопии, УФ-видимой и ИК-спектроскопии доказано, что на поверхности частиц AgI образуется оболочка из диоксида кремния квази-сферической формы.