

Т.А. Мирна*, Г.Г. Яремчук

ОДЕРЖАННЯ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ РІДКИХ КРИСТАЛІВ З БІМЕТАЛІЧНИМИ Au + Ag НАНОЧАСТИНКАМИ ТИПУ СПЛАВУ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*

*e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

Представлено результати досліджень синтезу та оптичних властивостей мезоморфних композитів на основі рідкокристалічної каприлатної матриці з біметалічними наночастинками Au+Ag. Встановлено, що, варіюючи склад реакційної суміші та тривалість синтезу, можна одержувати композити з наночастинками типу біметалічних гомогенних або градієнтних сплавів. Методами електронної спектроскопії та просвічуючої електронної мікроскопії встановлено, що наночастинки в даній матриці мають здебільшого сферичну форму з середнім діаметром 15 нм. Показана можливість тонкого керування положенням максимуму поверхневого плазмонного резонансу біметалічних наночастинок у рідкокристалічній матриці в широкому оптичному діапазоні від 425 до 580 нм.

К л ю ч о в і с л о в а: рідкокристалічна матриця, наноккомпозити, наночастинки благородних металів, поверхневий плазмонний резонанс.

ВСТУП. Наночастинкам благородних металів (срібла і золота) притаманні унікальні оптичні властивості – вони поглинають у видимій області електромагнітного спектра та інтенсивно забарвлюють композиційні матеріали завдяки так званому поверхневому плазмонному резонансу (ППР). Наноккомпозити з цими металічними наночастинками активно вивчаються в якості потенційних компонентів для нових оптичних і електронних пристроїв [1].

Складні бінарні наночастинки благородних металів золота і срібла викликають значний науковий інтерес завдяки їхнім покращеним оптичним і нелінійно-оптичним властивостям у порівнянні з оптичними властивостями монометалічних наночастинок. Наночастинки типу біметалічних сплавів, так і типу ядро–оболонка мають цікаві електронні і структурні характеристики, а

тому знаходять дедалі ширше застосування в наноелектронних пристроях, в оптичному маркуванні, зокрема, для адресації різних оптичних каналів у видимій області спектру. На даний час особливий науковий і практичний інтерес до дослідження біметалічних наночастинок обумовлений насамперед тим, що вони характеризуються здатністю до налаштування на різні оптичні смуги поглинання у видимій області спектра [2,3]. Шляхом варіювання кількісного співвідношення срібла та золота в бінарних наночастинках металів можна керувати положенням максимуму смуги ППР. Створення наноккомпозитів з наночастинками типу біметалічних сплавів або ядро–оболонка забезпечує широкий спектр можливостей для підбору оптимальних характеристик для матеріалів визначених сфер застосування. У даній роботі проведено дослідження, яке ставило за мету одер-

© Т.А. Мирна*, Г.Г. Яремчук, 2019

жати складні мета-лічні наночастинки благородних металів Au+Ag у вигляді біметалічних сплавів.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез біметалічних наночастинок здійснювали безпосередньо в рідкокристалічному розплаві каприлату кадмію в атмосфері аргону і температурному інтервалі існування мезофази шляхом одночасного хімічного відновлення катіонів золота (Au^{3+}) і срібла (Ag^+) із їхніх сполук, тетрахлорауратної кислоти ($\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (х.ч., Aldrich) та нітрату срібла AgNO_3 (х.ч., Aldrich) відповідно. В цих умовах у ролі відновника виступає каприлат-аніон. Загальна кількість наночастинок складала 4 % мол., але змінювалося їх мольне співвідношення $x\text{Ag} + (4-x)\text{Au}$ % мол. Тривалість синтезу варіювали від 1 до 5 годин. Було встановлено, що 5 годин є оптимальним для завершення реакції відновлення. Про це свідчила відсутність змін у спектрах плазмонного поглинання розплавів.

Як було встановлено раніше, температура синтезу для наночастинок золота в рідкокристалічній матриці каприлату кадмію складає 120 [4], а для наночастинок срібла – 150°C[5], тому для синтезу складних наночастинок було вибрано температуру 150 °C. За вищих температур мезоморфний розплав каприлату кадмію переходить в ізотропну фазу, яка не дозволяє отримувати наночастинки з вузьким розподілом за розміром. При утворенні наночастинок реакційна суміш змінювала колір від фіолетового до коричневого залежно від концентраційного спів відношення Ag:Au. Швидке охолодження розплаву до кімнатної температури призводило до утворення забарвлених склоподібних мезоморфних нанокмпозитів з загальним вмістом наночастинок ~ 4 % мол., які характеризуються високою стабільністю. Їх оптичні характеристики не змінюються протягом тривалого проміжку часу.

Одержані зразки досліджено методом електронної спектроскопії. Електронні спек-

три поглинання реєстрували на спектрофотометрі Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35, використовуючи кварцові кювети товщиною 30 мкм. Морфологію наночастинок встановлено за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа JEM 100CXII ($U=100$ кВ).

Проведено вивчення впливу тривалості синтезу (3 та 5 годин) та мольного співвідношення Ag:Au на спектральну поведінку бінарних наночастинок Ag+Au (рис.1,2).

Синтез бінарних металевих наночастинок поділяється на 2 етапи: нуклеація і дифузія [6]. Час нуклеації наночастинок золота менший від часу нуклеації наночастинок срібла, відповідно, час дифузії, навпаки. Тому структура наночастинок Ag+Au залежить від швидкості як нуклеації, так і дифузії. Якщо швидкість дифузії між Ag і Au вища від швидкості їхньої нуклеації, тоді отримується гомогенний сплав Ag+Au. В протилежному випадку отримується градієнтний сплав.

Оцінка спектрів поглинання (рис.1,2) дозволяє стверджувати про утворення біметалічних наночастинок, а не суміші окремих наночастинок. За даними роботи [1], спектри поглинання свідчать, що розмір біметалічних наночастинок змінюється в діапазоні від 10 до 25 нм.

На рис.1 подано спектри поглинання нанокмпозитів, тривалість синтезу яких складала 3 години. Спектри поглинання характеризуються наявністю одного максимуму ППР, який займає проміжне положення по відношенню до максимумів ППР для монometалічних наночастинок. Нанокмпозити, які містять індивідуальні наночастинки срібла і золота, характеризуються максимумами ППР при $\lambda \approx 425$ і 560 нм відповідно.

На рис. 2 подано експериментальну залежність положення максимумів ППР від зміни мольної концентрації Au-іонів. Характер зміщення кривої залежності максимумів смуги поглинання (рис.2) для одержаних зразків дозволяє стверджувати про формування гетеронаночастинок типу металічний сплав

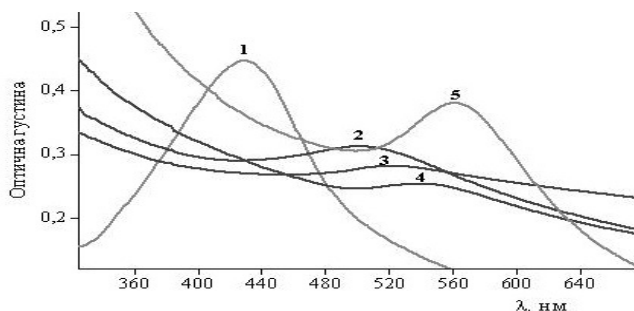


Рис. 1. Електронні спектри поглинання рідкокристалічних нанокомпозитів на основі каприлату кадмію з біметалічними наночас-тинками Ag+Au, одержаних при 150 °С, у залежності від співвідношення мольних часток Ag+Au, 1,5 – з індивідуальними наночастинками Ag і Au відповідно; 2 – 3:1; 3 – 1:1; 4 – 1:3.

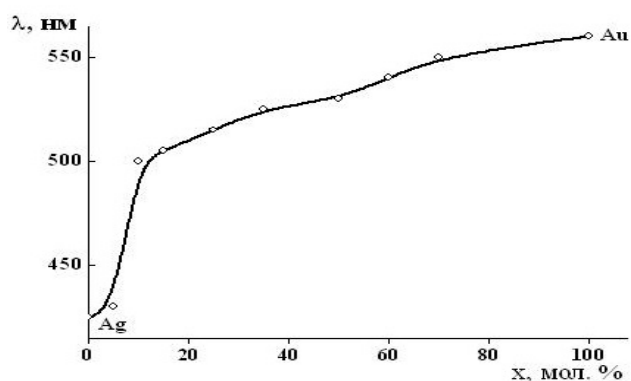


Рис. 2. Положення максимумів ППР рідкокристалічних нанокомпозитів на основі каприлату кадмію з біметалічними наночастинками Au+Ag, в залежності від їх складу, x – мольна концентрація Au-йонів. Тривалість синтезу 3 години.

переважно гомогенного складу [2]. На рис. 3, а подано спектри поглинання нанокомпозитів із біметалічними наночастинками, вміст срібла в яких був більший, ніж золота, а на рис. 3, б – меншим, ніж золота.

Як видно з рис. 3, спектри поглинання нанокомпозитів із біметалічними наночастинками Au+Ag характеризуються наявністю або одного, або двох розмитих максимумів ППР. Два максимуми ППР на спектрах поглинання (рис.3) належать нанокомпозитам із наночастинками Au+Ag, вміст срібла в яких був більший, ніж золота.

Формування різномісних металічних

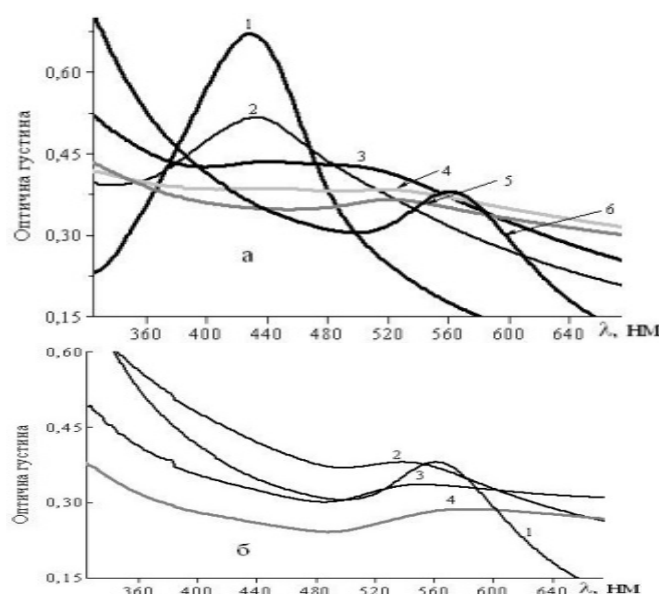


Рис. 3. Електронні спектри поглинання рідкокристалічних нанокомпозитів каприлату кадмію з біметалічними наночастинками Ag+Au, одержаних протягом 5 годин при 150 °С, у залежності від співвідношення мольних часток Ag:Au; а: 1 – Ag; 2 – 19:1; 3 – 9:1; 4 – 3:1; 5 – 1:1; 6 – Au; б: 1 – Au; 2 – 1 : 1,5; 3 – 1 : 2; 4 – 1:3.

наночастинок, ймовірно, зумовлено як різною рухливістю йонів благородних металів у рідкокристалічній матриці, так і різною швидкістю перегрупування металів у новій сформованій гетеронаночастинці. Такі перегрупування залежать від тривалості синтезу. Так, збільшення часу синтезу з 3 до 5 годин для нанокомпозиту складу Ag:Au = 3:1 призводить до зміни положення максимуму поглинання із 500 нм (рис. 1, крива 2) до подвійного 444, 522 нм (рис. 3, а, крива 4) відповідно. Для зразка складу Ag:Au = 1:3 спостерігається червоний зсув відносно смуги ППР наночастинок золота ($\lambda=560$ нм) із 540 (рис. 1, крива 3) до 580 нм (рис. 3, б), крива 4) при зміні тривалості синтезу від 3 до 5 годин. Таку поведінку можна пояснити [6, 7] формуванням градієнтних сплавів у випадку однакової чи більшої частки срібла, а у випадку зразка Ag:Au = 1:3 – формуванням сплаву з оболонкою з наночастинок золота і ядра Ag/Au внаслідок швидкої нуклеації на-

ночастинок металів та повільної дифузії атомів золота на поверхню бінарної наночастинки під час тривалої термічної дії.

Порівняння спектрів поглинання нанокompозитів, отриманих при синтезі протягом 3 і 5 годин (рис.1, 3) дозволяє стверджувати, що зі зростанням часу синтезу найбільш помітно змінюється положення максимумів ППР для нанокompозитів із біметалічними наночастинками, в яких міститься більше іонів срібла відносно іонів золота при складах $\text{Ag} : \text{Au} > 1$. Це може значить, що швидкість дифузії між Ag і Au більш повільна, ніж нуклеація (формування) самих мононаночастинок, що, згідно із роботами [6,7], має призводити до формування градієнтних (нерівноважних) сплавів.

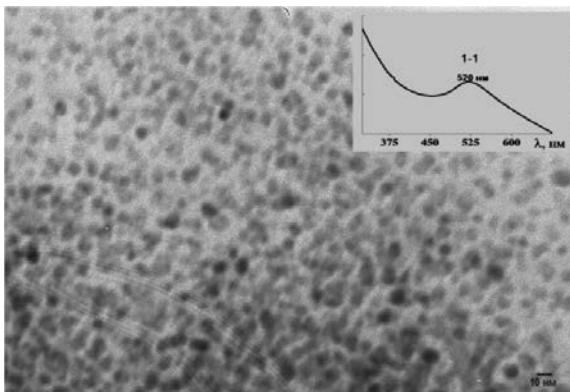


Рис. 4. ПЕМ мікрофотографія мезоморфного нанокompозиту каприлату кадмію з біметалічними наночастинками $\text{Au}+\text{Ag}$. На вставці зображено спектр ППР цього нанокompозиту.

Методом електронної просвічуючої мікроскопії проведено оцінку розміру біметалічних наночастинок $\text{Au}+\text{Ag}$ у нанокompозитах на основі каприлату кадмію.

На рис. 4 і 5 представлено ПЕМ мікрофотографію та діаграму розподілу наночастинок $\text{Au}+\text{Ag}$ за розмірами для складу з співвідношенням мольних часток $\text{Ag}:\text{Au} = 1:1$, тривалість синтезу – 3 години.

Як видно з мікрофотографії (рис. 4) та діаграми розподілу (рис. 5), біметалічні гетеронаночастинки рівномірно розподіляю-

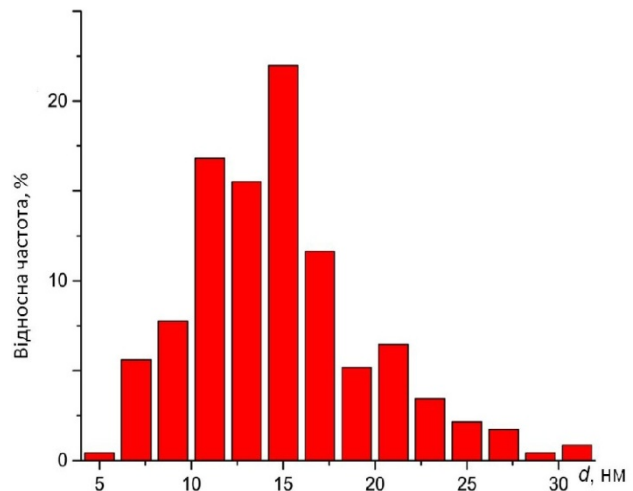


Рис. 5. Діаграма розподілу біметалічних наночастинок $\text{Au}+\text{Ag}$ за розмірами на основі ПЕМ мікрофотографії мезоморфного нанокompозиту каприлату кадмію з біметалічними наночастинками $\text{Au}+\text{Ag}$.

ться по матриці і мають здебільшого сферичну форму з середнім діаметром 15 нм.

ВИСНОВКИ. Таким чином, шляхом одночасного хімічного відновлення катіонів золота (Au^{3+}) і срібла (Ag^+) із їхніх сполук, варіюючи склад реакційної суміші та тривалість синтезу, можна одержувати композити з наночастинками типу біметалічних гомогенних або градієнтних сплавів.

Проведене дослідження показало, що використовуючи йонні рідкокристалічні розплави на основі каприлату кадмію, можна одержувати оптичні склоподібні композити зі складними наночастинками металів $\text{Au}+\text{Ag}$ типу сплаву, які характеризуються вираженим плазмонним резонансом. Встановлено, що в залежності від складу реакційної суміші та тривалості процесу хімічного відновлення катіонів золота (Au^{3+}) і срібла (Ag^+) із їхніх сполук можна одержувати біметалічні наночастинки $\text{Au}+\text{Ag}$ зі структурою як гомогенних, так і градієнтних сплавів.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ СБИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ $\text{Au}+\text{Ag}$ НАНОЧАСТИЦАМИ ТИПА СПЛАВА

Т.А. Мирная*, Г.Г. Яремчук

*Институт общей и неорганической химии им.
В.И. Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142,
Украина*

*e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

Представлены результаты по синтезу и оптическим свойствам мезоморфных композитов на основе жидкокристаллической каприлатной матрицы с биметаллическими наночастицами Au + Ag. Установлено, что, варьируя состав реакционной смеси и продолжительность синтеза, можно получать композиты с наночастицами типа биметаллических гомогенных или градиентных сплавов. Методами электронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что наночастицы в данной матрице имеют в основном сферическую форму со средним диаметром 15 нм. Показана возможность тонкого регулирования положением максимума поверхностного плазмонного резонанса биметаллических наночастиц в жидкокристаллической матрице в широком оптическом диапазоне от 425 до 580 нм.

К л ю ч е в ы е с л о в а: жидкокристаллическая матрица, нанокompозиты, наночастицы благородных металлов, поверхностный плазмонный резонанс.

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON LIQUID CRYSTAL WITH BIMETALLIC Au + Ag NANOPARTICLES OF ALLOY TYPE.

T.A. Mirnaya*, G.G. Yaremchuk

V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

*e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

In this work, we have carried out a research which aimed to obtain complex nanoparticles of noble metals Au + Ag in the form of bimetallic alloys. Bimetallic nanoparticles were synthesized directly in a liquid-crystalline cadmium caprylate

melt in an argon atmosphere in the temperature range of mesophase existence by the simultaneous chemical reduction of cations of gold (Au^{3+}) and silver (Ag^+) from their compounds, tetrachloroaurate acid ($\text{H}[\text{AuCl}_4] \times 3\text{H}_2\text{O}$) and silver nitrate AgNO_3 respectively.

The effect of synthesis duration (3 and 5 hours) on the spectral behavior of binary nanoparticles have been studied. It has been shown that when the synthesis duration is 3 h, mainly homogeneous bimetallic alloys are obtained, and when it is 5 h, both homogeneous and gradient alloys can be obtained. The absorption spectra of homogeneous alloys are characterized by the presence of one surface plasmon resonance (SPR) peak, which occupies an intermediate position relative to the SPR peaks for monometallic nanoparticles, i.e. between 425 and 560 nm. When forming heterogeneous alloys, which are formed in the molar ratio range where the amount of silver ions predominates, the absorption spectra exhibit two SPR peaks which relate to nanoparticles with different metallic silver content. The formation of metallic nanoparticles containing different metals may be due both to the different mobility of noble metals ions in the liquid crystal matrix and to the different rate of rearrangement of metals in the new formed heteronanoparticle.

It has been found by electron spectroscopy and transmission electron microscopy that the nanoparticles in this matrix have mostly a spherical shape with a mean diameter of 15 nm. The possibility of the fine control of the position of SPR peak of bimetallic nanoparticles in a liquid crystal matrix over a wide optical range of 422–580 nm is shown.

K e y w o r d s: liquid-crystalline matrix, nanocomposites, nanoparticles of noble metals, surface plasmon resonance.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ventura M. G., Parola A.J., Paris de Matos A. Influence of heat treatment on the color of Au and Ag glasses produced by the sol-gel pathway // J. Non-Crystalline Solids. – 2011. – 357. – P. 1342–1349.
2. Csapo E., Oszko A., Varga E. et al. Synthesis and characterization of Ag/Au alloy and core(Ag)-shell(Au) nanoparticles // Colloids

- Surfaces A : Physicochem Eng. Aspects. – 2012. –415. – P. 281–287.
3. Knauer A., Thete A., Romanus H. et al. Au/Ag/Au double shell nanoparticles with narrow size distribution obtained by continuous micro segmented flow synthesis // Chem. Eng. J. – 2011. – **166**. – P.1164–1169
 4. Мирная Т.А., Асаула В.Н., Яремчук Г.Г., Волков С.В. Жидкокристаллические композиты на основе каприлата кадмия с наночастицами золота // Теорет. и эксперимент. химия. – 2014. – **50**, №3. – С. 159–162.
 5. Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Леонова Н.А. и др. Оптические жидкокристаллические композиты на основе каприлата кадмия с наночастицами серебра // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2014. – **12**, №1. – С.161–167.
 6. Sun L., Luan W., Shan Y., Tu Sh. One-step synthesis of monodisperse Au - Ag alloy nanoparticles in a microreaction system // Chem. Eng. J. – 2012. – **189** – **190**. – P. 451–455.
 7. Yuetian Ji, Shengchun Y., Shengwu G. et al. Bimetallic Au/Ag nanoparticles: A low temperature ripening strategy in aqueous solution // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2010. – **372**. – P.204–209.
 2. Csapo E., Oszko A., Varga E., Juhász Á., Buzás N., Kőrösi L., Majzik A., Dékány I. Synthesis and characterization of Ag/Au alloy and core(Ag)–shell(Au) nanoparticles. *Colloids Surfaces A : Physicochem Eng. Aspects*. 2012.415:281.
 3. Knauer A., Thete A., Romanus H., Csaki A., Fritzsche W., Kohler J. M. Au/Ag/Au double shell nanoparticles with narrow size distribution obtained by continuous micro segmented flow synthesis. *Chemical Engineering Journal*. 2011. **166**. 1164.
 4. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Leonova N. A., Asaula V.N., Volkov S.V. Optical liquid-crystalline composites based on cadmium caprylate with silver nanoparticles. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2014. **12**(1): 161.
 5. Mirnaya T.A., Asaula V.N., Yaremchuk G.G., Volkov S.V. Synthesis and optical properties of liquid-crystalline composites based on cadmium caprylate with gold nanoparticles. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2014. **50**(3): 159.
 6. Sun L., Luan W., Shan Y., Tu Sh. One-step synthesis of monodisperse Au - Ag alloy nanoparticles in a microreaction system. *Chemical Engineering Journal*. 2012. **189**– **190**: 451.
 7. Yuetian Ji, Shengchun Y., Shengwu G., Xiaoping S., Bingjun D., Zhimao Y. Bimetallic Au/Ag nanoparticles: A low temperature ripening strategy in aqueous solution. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2010. **372**: 204.

REFERENCES

Надійшла 04.06.2019