

Звездообразные супергидрофобные частицы серебра

А. И. Гусев¹⁾, С. И. Садовников

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 4 сентября 2017 г.

Впервые синтезированы серебряные звездообразные частицы, имеющие от 24 до 56 лучей длиной 30–40 мкм. Синтез проводили химическим восстановлением водного раствора нитрата серебра щелочным раствором карбамида на свету при комнатной температуре. Звездообразные частицы Ag являются гидрофобными и обладают относительной плотностью меньше плотности воды. Изменяя pH и соотношение между концентрациями реагентов, можно получать супергидрофобные порошки и пленки серебра из звездообразных частиц Ag с разной длиной лучей.

DOI: 10.7868/S0370274X17190079

Обычно частицы серебра нано- или микрометрового размера имеют сферическую или близкую к ней форму. В последнее десятилетие возникло новое направление, связанное с получением несферических частиц Ag с разной морфологией (кубы [1], нано- и микродендриты [2–4], плоские треугольники и призмы [5], пластины [6], стержни [7], проволоки [7, 8] и др.).

Мы получили ультрадисперсные порошки металлического серебра со специфической морфологией звездообразных многолучевых частиц, напоминающей морского ежа, химическим восстановлением AgNO_3 в щелочной среде. В литературе нет никаких сведений о подобных частицах серебра.

Для синтеза ультрадисперсных порошков Ag использовали водные растворы нитрата серебра AgNO_3 , тиокарбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и гидроксид аммония NH_4OH .

Синтезированные осадки и пленки исследовали на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 и STADI-P (STOE) в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 15\text{--}110^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем сканирования 10 с в точке. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры проводили с помощью программного пакета X'Pert [9]. Качественный и количественный фазовый состав оценивали с помощью программного пакета Match! Version 1.10 [10].

Непосредственное изучение морфологии синтезированных ультрадисперсных частиц серебра проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray

Analyzer. Элементный состав частиц Ag получали на этом же микроскопе с помощью EDX-анализа.

Плотность синтезированных ультрадисперсных порошков серебра определяли с помощью гелиевого пикнометра Micromeritics AccuPyc II 1340.

Из исходных водных растворов $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и NH_4OH готовили смешанные щелочные растворы с величиной pH, меняющейся от 9 до 10 (табл.1). Синтез ультрадисперсных порошков серебра Ag проводили при комнатной температуре на свету следующим образом.

К 100 мл исходного раствора AgNO_3 с концентрацией $50 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ постепенно добавляли 10 мл смешанного щелочного раствора со скоростью $0.005 \text{ мл} \cdot \text{с}^{-1}$. Продолжительность синтеза составляла 30–60 мин. Синтезированный раствор в течение суток хранили на свету. В результате на дне стакана с раствором появился слой черного осадка, на стенках образовалась черная пленка, а на поверхности раствора – светло-желтая пленка. Пленка, собранная с поверхности раствора, была высушена на воздухе при 313 К, и в результате был получен ультрадисперсный порошок. Количественный рентгеновский дифракционный анализ показал, что поверхностная светло-желтая пленка представляет собой гранецентрированное кубическое (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) серебро Ag (рис.1а) с предпочтительной ориентацией в направлении [111]. На рентгенограмме пленки Ag в области углов $2\theta = 34.1\text{--}34.5^\circ$ наблюдался слабый пик, соответствующий двум соседним дифракционным отражениям (-122) и (022) примесного моноклинного сульфида серебра Ag_2S .

Количественный анализ рентгенограммы черного осадка и сопоставление с дифракционными данными

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

Таблица 1. Состав реакционных смесей, максимальное расстояние L_{\max} между концами противоположно направленных лучей звездообразных частиц Ag, относительная плотность ρ_{stell} и площадь удельной поверхности S_{sp} порошков серебра

№	Концентрация реагентов в реакционных смесях (моль · л ⁻¹)			pH щелочного раствора (NH ₂) ₂ CS + NH ₄ OH	Звездообразные частицы			
	AgNO ₃	(NH ₂) ₂ CS	NH ₄ OH		L_{\max} ±5 (мкм)	ρ_{stell} ±0.20 (г · см ⁻³)	расчет	
							$\rho_{\text{stell}}^{2)}$ (г · см ⁻³)	$S_{\text{sp}}^{3)}$ (м ² · г ⁻¹)
1	50	5	0.05	9	60	0.40	0.21	0.24–0.41
2	50	5	2.0	9.5	70	0.37	0.15	0.25–0.42
3	50	5	5	10	80	–	0.12	0.25–0.43

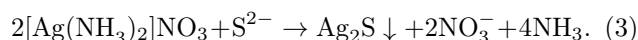
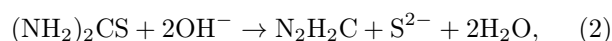
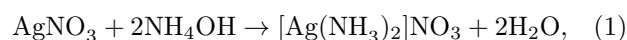
[11–13] показали, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует моноклинному (пр. гр. P_21/c) сульфиду серебра Ag₂S (рис. 1b). Заметное уширение дифракционных отражений (рис. 1b) свидетельствует о малом размере частиц Ag₂S; оценка размера наночастиц по уширению неперекрывающихся отражений дает величину $D = 50 \pm 8$ нм. На рентгенограмме сульфида Ag₂S присутствуют также слабые отражения кубического металлического Ag. По данным количественного фазового анализа содержание фазы металлического серебра равно ~7.5 вес. %. Заметим, что образование частиц Ag как примеси часто наблюдается при химическом синтезе сульфида серебра [14, 15].

Во втором варианте синтез проводили при комнатной температуре на свету методом послонного ионного осаждения. Стекланную подложку последовательно опускали в сосуд с дистиллированной водой, затем на 15 с в раствор AgNO₃, снова в дистиллированную воду, затем в смешанный щелочной раствор. Такой цикл из четырех этапов повторяли от 15 до 30 раз. Образование частиц серебра происходит на последнем этапе, когда подложка с адсорбированными на поверхности ионами Ag²⁺ помещается в щелочной раствор, где происходит восстановление серебра. На границе раздела “подложка – раствор нитрата серебра” визуально наблюдалось образование тонкого покрытия из ярко-желтых частиц. На стенках сосуда с раствором AgNO₃ после 30 циклов образуется черный осадок в виде пленки, а после хранения этого раствора на свету в течение 1 сут на поверхности раствора образовалась желтая пленка. Рентгенограммы пленки, возникшей на поверхности раствора, и пленки, образовавшейся на подлож-

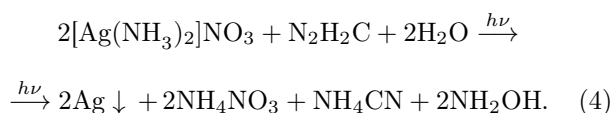
ке, подобны рентгенограмме пленки (см. рис. 1a), полученной в первом варианте синтеза, и соответствуют кубическому серебру Ag. Рентгенограмма осадка (рис. 1c) идентична рентгенограмме (рис. 1b), полученной с такого же осадка в первом варианте синтеза, и соответствует нанокристаллическому моноклинному сульфиду Ag₂S с малой (около 3 вес. %) примесью металлического серебра.

Серебро как основной продукт синтеза образуется в результате нескольких параллельно протекающих реакций.

Молекулы аммиака связывают ионы серебра Ag⁺ в комплексные ионы [Ag(NH₃)₂]⁺. Тиокарбамид (NH₂)₂CS в щелочном водном растворе гидролизует с образованием цианамид N₂H₂C и ионов S²⁻. Произведение растворимости K_{sp} сульфида серебра очень мало, поэтому в присутствии ионов S²⁻ в водном растворе AgNO₃ всегда образуется сульфид серебра Ag₂S. С учетом этого осаждение Ag₂S из растворов AgNO₃, (NH₂)₂CS и NH₄OH происходит по следующим реакциям:



Поскольку главной задачей было получение ультрадисперсного порошка серебра, мы проводили синтез при минимальном количестве (NH₂)₂CS, недостаточном для осаждения серебра в виде сульфида. В этом случае в водном растворе содержится большое количество свободных комплексов [Ag(NH₃)₂]⁺NO₃⁻, которые восстанавливались цианамидом N₂H₂C, образуясь по реакции (2), до металлического серебра:



²⁾ Оценочные значения ρ_{stell} для звездообразных частиц Ag с радиусом ядра 3 мкм.

³⁾ Оценочные значения S_{sp} для звездообразных частиц Ag с радиусом ядра 3 мкм и лучами конической или трехгранной пирамидальной формы.

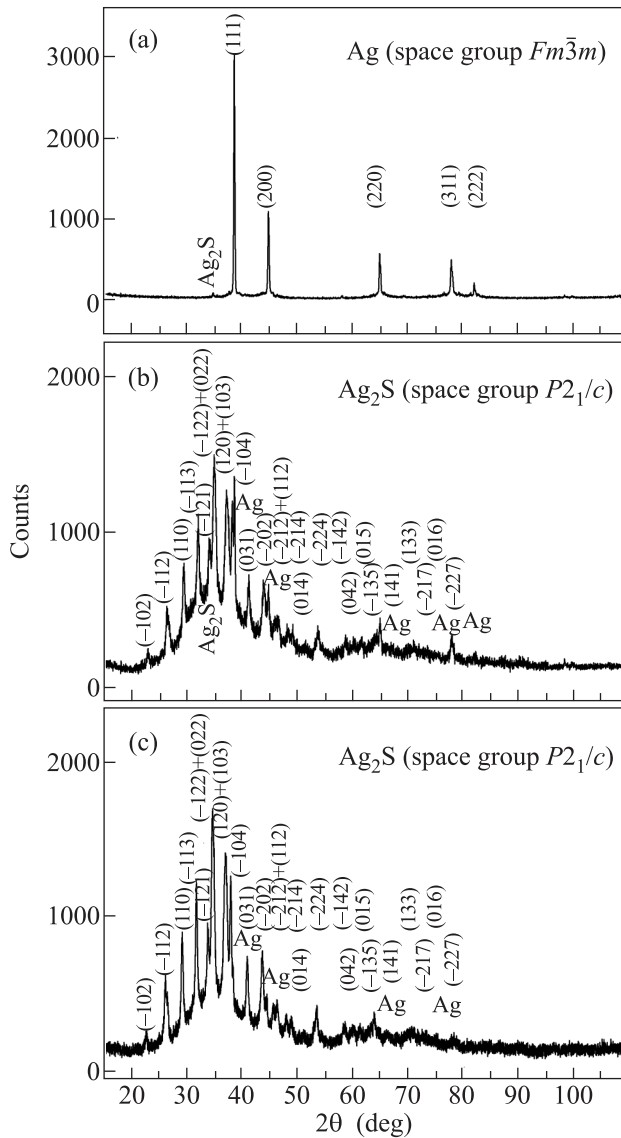


Рис. 1. (а) – Рентгенограмма пленки серебра Ag, полученной на поверхности реакционной смеси AgNO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и NH_4OH с концентрациями 50, 50 и $0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно. (б), (с) – Рентгенограммы осадков Ag_2S , полученных в первом и втором вариантах синтеза на дне емкостей с реакционными смесями. На рентгенограммах Ag_2S присутствуют слабые отражения металлического серебра, относительное содержание фазы металлического серебра в осадках (б) и (с) составляет ~ 3.0 и ~ 7.5 вес. %. Рентгенограммы записаны в излучении $\text{CuK}\alpha_{1,2}$

Сканирующая электронная микроскопия пленки металлического серебра показала, что она образована звездообразными частицами, имеющими от 24 до 56 пирамидальных и клиновидных лучей длиной 40–50 мкм, и со средним размером ядра 5–6 мкм (рис. 2). Вследствие пластичности серебра некоторые

лучи частиц при пробоподготовке были деформированы. На рис. 2е показана микрофотография луча звездообразной частицы Ag с указанием участка сканирования, на котором сделан рентгеновский энергодисперсионный анализ EDX, а на рис. 2f представлен общий элементный анализ EDX, по результатам которого изученная пленка содержит 99.9 ± 0.1 вес. % серебра, т.е. является металлическим серебром Ag.

Можно предположить, что наночастицы сульфида серебра, появившиеся на начальной стадии синтеза, способствуют осаждению атомов Ag, которые при последующем росте образуют звездообразные частицы серебра. Подтверждением этого служит наличие небольшого количества примесного серебра на рентгенограммах осадков Ag_2S . Подобное влияние первоначально возникших кластеров Ag_2S на гетерогенное зарождение наночастиц серебра в виде кубов описано в работе [1].

Постепенный рост лучей серебра в разных направлениях (см. рис. 2) приводит к уменьшению смачиваемости звездообразных частиц, так как они отталкивают жидкость вследствие захвата воздуха пространством между лучами, т.е. микроскопической текстурой шероховатой поверхности. Подобная топография рельефа шероховатой поверхности усиливает отталкивание воды (так называемый “эффект лотоса”) [16, 17].

Оценим в общем виде площадь поверхности S и объем V_{part} звездообразной частицы, имеющей n лучей. Пусть радиус ядра частицы равен r , а максимальное расстояние между концами противоположно направленных лучей составляет L_{max} . При расчете в первом приближении примем, что поверхность ядра полностью (без просветов) покрыта основаниями лучей, при этом все лучи имеют одинаковую форму и длину $h = (L_{\text{max}}/2 - r)$. В этом случае площадь боковой поверхности всех лучей звездообразной частицы равна всей площади S поверхности этой частицы.

При прочих равных условиях площадь боковой поверхности является наименьшей для конусообразных лучей и наибольшей для лучей в форме 3-гранной пирамиды. Площадь поверхности звездообразной частицы с n конусообразными лучами, т.е. наименьшая площадь равна $S_{\text{con}} = 2\pi r(4r^2 + nh^2)^{1/2}$. Площадь поверхности частицы с n трехгранными пирамидальными лучами, т.е. наибольшая площадь составляет $S_{3\text{-piram}} = 6r(\pi/\sqrt{3})^{1/2}(4\sqrt{3}r^2/9 + nh^2)^{1/2}$.

Общий реальный объем V_{part} звездообразной частицы равен сумме объемов ее ядра и лучей: $V_{\text{part}} = (\pi/3)r^2(r + h)$. Легко видеть, что объем звездообразной частицы зависит только от размера ядра и

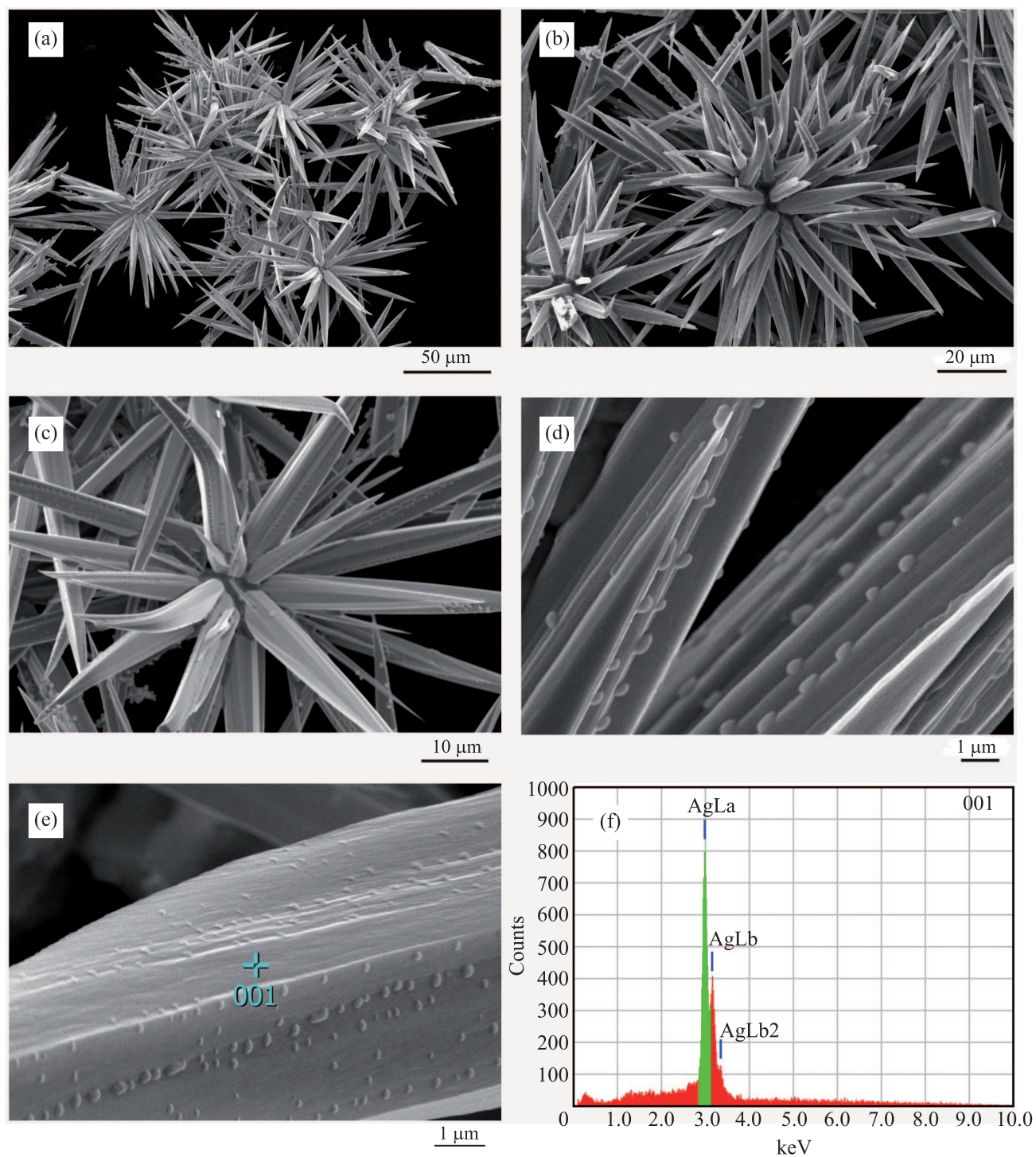


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а, б, с) – SEM-изображения звездообразных частиц Ag и их лучей (d, e). (e) – Участок, на котором сделан EDX анализ частицы серебра. (f) – Результаты EDX анализа. По данным EDX частицы содержат 99.9 ± 0.1 вес. % серебра, т.е. являются металлическим серебром Ag

длины лучей, но не зависит от количества и формы лучей. Масса m звездообразной частицы серебра тоже зависит только от ее размеров, $m = V_{\text{part}} \rho_{\text{Ag}}$, где $\rho_{\text{Ag}} = 10.5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ – плотность серебра.

Площадь удельной поверхности звездообразной частицы серебра – общая площадь S поверхности частицы, отнесенная к массе m частицы, т.е. $S_{\text{sp}} = S/m$.

Объем V_{nonwet} пространства, занимаемого звездообразной частицей Ag в случае несмачиваемости ее лучей, во много десятков раз больше реального объема V_{part} серебра, входящего в частицу. Относительную плотность звездообразных частиц можно определить как $\rho_{\text{stell}} = (V_{\text{part}}/V_{\text{nonwet}})\rho_{\text{Ag}}$. Например, объем 32-лучевой частицы с ядром, имеющим радиус 3 мкм, и максимальным расстоянием между концами противоположно направленных лучей $L_{\text{max}} = 27$ мкм, равен $V_{\text{part}} \sim 510$ мкм³. Объем пространства, занимаемого этой частицей в предположении частичной несмачиваемости ее лучей, составляет $V_{\text{nonwet}} \sim 5280$ мкм³. С учетом этого относительная плотность звездообразных частиц Ag такого размера будет $\rho_{\text{stell}} \sim 1.01$ г·см⁻³, т.е. немного больше плотности воды. По мере удлинения лучей относительная плотность ρ_{stell} звездообразных частиц Ag уменьшается. Например, объем 32-лучевой частицы с таким же размером ядра, но с максимальным расстоянием между концами противоположно направленных лучей $L_{\text{max}} = 70$ мкм, равен $V_{\text{part}} \sim 1320$ мкм³. Объем пространства, занимаемого этой частицей, $V_{\text{nonwet}} \sim 91950$ мкм³, а относительная плотность составляет всего лишь $\rho_{\text{stell}} \sim 0.15$ г·см⁻³. Таким образом, по мере удлинения лучей относительная плотность ρ_{stell} звездообразных частиц Ag становится меньше плотности водного раствора, и они всплывают на его поверхность. Действительно, пленка из звездообразных частиц Ag появляется на поверхности раствора не сразу, а через сутки после начала синтеза.

Экспериментальные измерения плотности ультрадисперсных порошков Ag, полученных из реакционных смесей 1 и 2, дали значения 0.40 ± 0.20 и 0.37 ± 0.20 г·см⁻³, которые удовлетворительно согласуются с модельной оценкой относительной плотности ρ_{stell} (см. табл. 1). Большая погрешность измерений обусловлена малой массой исследуемого порошка. Измеренная низкая плотность порошка Ag представляет собой его относительную плотность, значение которой обусловлено супергидрофобностью порошка из-за почти полной несмачиваемости поверхности. Ранее влияние супергидрофобности порошков на уменьшение их измеряемой плотности было объяснено в работе [18].

На рис. 3 показана микрофотография пленки, взятой со стенки стакана. Сульфид серебра является полупроводником, а серебро – металлом, поэтому при электронно-микроскопическом исследовании серебро излучает сильнее сульфида серебра. На представленном SEM-изображении это отражается в различии оттенков: серебро выглядит более ярким и светлым, а сульфид серебра имеет серый цвет. Снача-

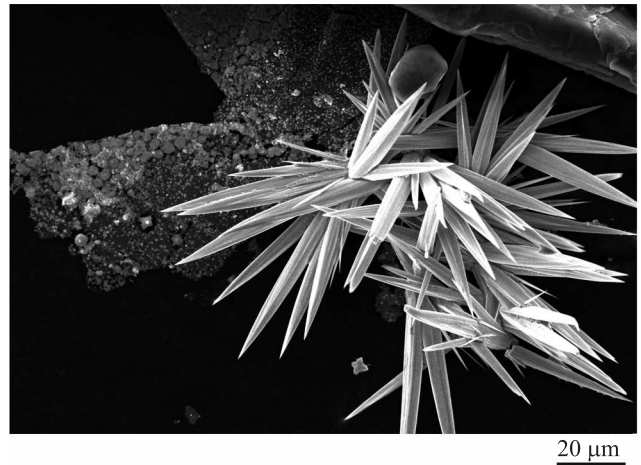


Рис. 3. SEM-изображение пленки, осевшей на стенке стакана. Видна темно-серая пленка Ag_2S со светлыми зародышами серебряных частиц, и выросшие многолучевые частицы Ag

чала на темно-серой пленке Ag_2S появляются металлические серебряные зародыши, которые видны в виде светлых точек. Далее происходит рост этих зародышей с образованием кубических частиц размером до 2–3 мкм. Слева от центра видны звездообразные частицы серебра с выросшими лучами. Рост лучей в разных направлениях ведет к постепенному формированию крупных звездообразных частиц.

Четыре стадии роста серебряных частиц от зародышей до звездообразных частиц Ag показаны на рис. 4. Первоначально на пленке сульфида серебра

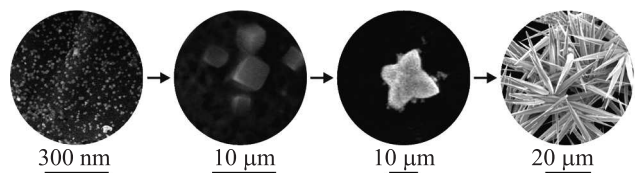


Рис. 4. Последовательность роста серебряных частиц от зародышей до звездообразных частиц Ag

появляются зародыши Ag. На второй стадии из зародышей вырастают кубические частицы Ag с длиной ребра 0.5–0.8 мкм. На третьей стадии на вершинах кубических частиц начинается рост лучей, размер частиц достигает 2–3 мкм. Последняя стадия представляет собой постепенный рост длинных лучей и окончательное образование крупных звездообразных частиц в форме морского ежа.

Наибольшую длину лучей и наименьшую относительную плотность имеют звездообразные частицы Ag, полученные из растворов с $\text{pH} = 10$ (см. табл. 1).

Синтез порошка серебра со звездообразной морфологией частиц удается осуществить только в реакционных смесях с соотношением концентраций $[\text{AgNO}_3]:[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]:[\text{NH}_4\text{OH}]$ от 1:0.1:0.001 до 1:0.1:0.1. Если относительная концентрация гидроксида аммония в реакционной смеси меньше 0.001, то тиокарбамид не диссоциирует с образованием цианмида $\text{N}_2\text{H}_2\text{C}$ и серебро не восстанавливается. Если же относительная концентрация гидроксида аммония в реакционной смеси больше 0.1, то основной реакцией становится образование сульфида серебра. При относительной концентрации тиокарбамид в реакционной смеси больше 0.1 тоже образуется сульфид серебра.

Рост лучей, начинающийся на вершинах кубических зародышей серебра, может быть обусловлен отрицательным статическим зарядом вершин, к которым притягиваются катионы Ag^+ . Рост лучей в направлении от центра к вершинам кубического зародыша соответствует последовательному заполнению атомами серебра плоскостей (111) и эквивалентных им плоскостей с наибольшей атомной плотностью и согласуется с наличием в изученных частицах Ag предпочтительной ориентации в направлении [111], обнаруженной рентгеновским методом.

Синтезированный ультрадисперсный порошок из звездообразных частиц серебра с максимальным расстоянием $L_{\text{max}} = 60\text{--}70$ мкм между концами противоположно направленных лучей имеет малую относительную плотность $0.20\text{--}0.15 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, которая меньше плотности воды. Вследствие этого, а также низкой смачиваемости, синтезированный порошок собирается на поверхности раствора реакционной смеси, что значительно упрощает процесс его отделения от матричного раствора. Важным преимуществом ультрадисперсного порошка серебра является низкая смачиваемость его частиц, что служит предпосылкой потенциального использования этого порошка или пленок из него как супергидрофобных материалов. Супергидрофобность поверхности связана с ее топологией, текстурой и шероховатостью или с шероховатостью ее отдельных частиц [19]. Предварительные измерения краевого угла смачивания θ синтезированной пленки серебра дистиллированной водой (рис. 5) показали, что угол смачивания $\theta = 155\text{--}160^\circ$, тогда как краевой угол смачивания обычного серебра составляет от 38 до 63° . Этот результат указывает, что супергидрофобная пленка из звездообразных частиц Ag сочетает высокую шероховатость поверхности, обусловленную морфологией Ag -частиц, и низкую свободную энергию поверхности.

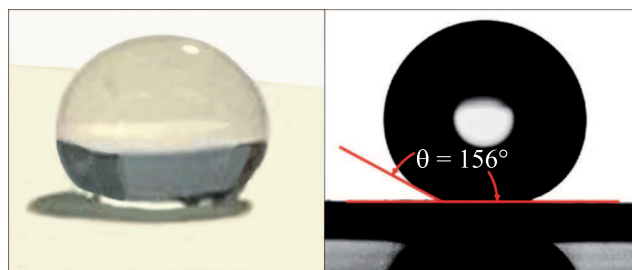


Рис. 5. (Цветной онлайн) Капля воды на поверхности пленки из звездообразных частиц Ag . Краевой (контактный) угол смачивания $\theta \sim 156^\circ$

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 14-23-00025) в ИХТТ УрО РАН.

1. A. Ruditskiy and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3161 (2016).
2. L. Avramović, M. M. Pavlović, V. M. Maksimović, M. Vuković, J. S. Stevanović, M. Bugarin, N. D. Nikolić, *Metals* **7**, 160 (2017).
3. S. Kaniyankandy, J. Nuwad, C. Thinhaharan, G. K. Dey, and C. G. S. Pillai, *Nanotechnology* **18**, 125610 (2007).
4. P. S. Mdluli and N. Revaprasadu, *Mater. Lett.* **63**, 447 (2009).
5. D. M. Ledwith, A. M. Whelan, and J. M. Kelly, *J. Mater. Chem.* **17**, 2459 (2007).
6. D. O. Yener, J. Sindel, C. A. Randall, and J. H. Adair, *Langmuir* **18**, 8692 (2002).
7. G. Wei, H. Zhou, Z. Liu, Y. Song, L. Wang, L. Sun, and Z. Li, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8738 (2005).
8. H. D. Yun, D. M. Seo, M. Y. Lee, S. Y. Kwon, and L. S. Park, *Metals* **6**, 14 (2016).
9. *X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5)*. PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands (2009).
10. Match! Version 1.10. Phase Identification from Powder Diffraction ©2003-2010 Crystal Impact.
11. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, *Superlat. Microstr.* **83**, 35 (2015).
12. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 12466 (2015).
13. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, A. V. Chukin, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4617 (2016).
14. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4944 (2016).
15. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, *J. Mater. Chem. A* **5**, 17676 (2017).
16. C. H. Choi, U. Ulmanella, J. Kim, C. M. Ho, and C. J. Kim, *Phys. Fluids* **18**, 087105 (2006).
17. E. Bormashenko, R. Grynyov, G. Chaniel, H. Taitelbaum, and Ye. Bormashenko, *Appl. Surf. Sci.* **270**, 98 (2013).
18. A. C. Курлов, А. И. Гусев, *ФТТ* **58**, 1629 (2016).
19. D. Quere, *Ann. Rev. Mater. Res.* **38**, 71 (2008).