УДК 544.7

ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПРИ ИХ ФОТОХИМИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ В ДЕАЭРИРОВАННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2020 г. В. А. Ершов^{1,2}, член-корреспондент РАН Н. П. Тарасова^{1,*}, член-корреспондент РАН Б. Г. Ершов²

Поступило 30.07.2020 г. После доработки 30.08.2020 г. Принято к публикации 29.09.2020 г.

Впервые обнаружен и обоснован эффект увеличения электронной плотности в наночастицах серебра в процессе их образования при фотохимическом восстановлении ионов Ag⁺ в присутствии оксалата. Эффект вызывает смещение полосы локализованного поверхностного плазмонного резонанса и уменьшение ее ширины от 402 до 383 нм. Выявлена количественная взаимосвязь между величиной сдвига полосы и плотностью электронов. Наблюдаемый сдвиг на 19 нм соответствует увеличению концентрации электронов в наночастицах примерно на 10%. Обнаруженный эффект, возможно, является общим и для других металлов и влияет на эффективность протекания разнообразных каталитических реакций с участием металлов в наноразмерном состоянии.

Ключевые слова: электронная плотность, наночастицы серебра, локализованный поверхностный плазмонный резонанс, межзонный электронный переход, спектрофотометрия

DOI: 10.31857/S2686953520060060

введение

Коллоидные растворы металлов поглощают свет в УФ-и видимой областях спектра [1-4]. Поглощение обусловлено возбуждением поверхностных плазмонов ультрамалых частиц металлов и межзонными электронными переходами. В случае сферических наночастиц (НЧ) серебра малого размера (4-20 нм) полоса локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) находится в области 370-430 нм, а нижняя граница межзонного электронного перехода (МЗЭП) $4d \rightarrow 5sp$ начинается примерно при 320 нм и продолжается в сторону меньших длин волн. Поглощение ЛППР в случае гидрозолей золота и серебра очень чувствительно к состоянию поверхности наночастиц. Спектрофотометрический анализ дает возможность получить полезную информацию о состоянии частицы и ее стабилизирующего слоя, сорбции молекул с донорными и акцепторными свойствами и о других факторах, вызывающих изменение электронного состояния частицы. В результате адсорбции и десорбции молекул и ионов изменяется плотность электронов проводимости в металле, что приводит к сдвигу полосы поглощения. Адсорбция молекул и ионов с донорными свойствами вызывает смешение полосы ЛППР в сторону коротких длин волн и, напротив. адсорбция молекул и ионов с акцепторными свойствами – в сторону длинных волн [5-8]. В отличие от ЛППР, МЗЭП вызваны возбуждением внутренних валентных электронов металла $(4d \rightarrow 5sp)$. Внешние "слабые" воздействия, связанные с хемосорбцией и другими процессами на поверхности, заметно не отражаются на поглощении МЗЭП, в отличие от поглощения ЛППР. Для наночастиц малого размера поглощение МЗЭП пропорционально концентрации атомов металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались моногидрат перхлората серебра (AgClO₄ · H₂O, 99%, "Sigma Aldrich") и оксалат калия ($K_2C_2O_4$, 99.9% "ос. ч.", Reakhim). Приготовление "чистого" гидрозоля серебра, содержащего наночастицы серебра и стабилизирующие их карбонат-ионы, проводилось путем восстановления ионов серебра оксалат-ионами под воздействием импульсного УФ-излучения [9]. Раствор предварительно деаэрировался вакуумированием. Облучение проводилось в стеклянном

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

^{*}E-mail: tarasnp@muctr.ru



Рис. 1. Спектры оптического поглощения гидрозоля серебра в процессе восстановления ионов Ag^+ (толщина оптической ячейки 5 мм). Раствор: 3×10^{-4} моль π^{-1} ионов Ag^+ и 5×10^{-4} моль π^{-1} ионов $C_2O_4^{2-}$.

сосуде, снабженном кварцевой кюветой (объем кюветы 2 или 4 мл) с длиной оптического пути 5 или 10 мм. Растворы облучали светом импульсной ксеноновой лампы с суммарной интенсивностью потока излучения $I_{\rm UV} = 6.0 \times 10^{20}$ квант с⁻¹.

Оптические спектры измеряли на спектрофотометре Cary 100 Scan (Varian Inc., США), снабженным термостатической ячейкой Пельтье, при температуре 293 К. Гидродинамический размер (*d*) и ζ -потенциал НЧ серебра определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Delsa Nano C (Весктап Coulter, Inc., США). Длина волны рассеянного лазерного излучения $\lambda = 658$ нм. Размеры и полидисперсность НЧ определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2100 (TEM) (JEOL, Япония), работающего при ускоряющем напряжении 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В согласии с данными работы [9], УФ-облучение деаэрированного раствора, содержащего ионы Ag^+ с концентрацией $(1-3) \times 10^{-4}$ моль π^{-1} и оксалат-ионы с концентрацией $(2-5) \times 10^{-4}$ моль π^{-1} , инициирует образование устойчивого гидрозоля серебра. Процесс обусловлен фотохимическим разложением оксалат-ионов и образованием ион-радикалов CO_2^{-} , которые восстанавливают ионы Ag^+ до атомов Ag^0 с последующей их агломерацией до НЧ металла. Ионы HCO_3^{-} и CO_3^{2-}



Рис. 2. Изменение $\Delta \lambda$ и Δn_e в наночастицах серебра в зависимости от времени УФ-воздействия.

обеспечивают электростатическую стабилизацию гидрозоля металла [10].

В оптическом спектре гидрозоля (рис. 1) интенсивность полос ЛППР и МЗЭП в процессе фотохимического восстановления ионов Ag⁺ возрастает.

На рис. 2 показана зависимость смещения максимума поглощения полосы ЛППР $\Delta\lambda$ от времени УФ-воздействия.

Здесь $\Delta \lambda = \lambda_r - \lambda_{r0}$, где $\lambda_r u \lambda_{r0}$ – положения максимумов полосы поглощения ЛППР на текущий и начальный момент УФ-воздействия. Сдвиг в синюю область спектра при полном восстановлении серебра составляет 19 нм (от 402 до 383 нм), а ширина изменяется примерно от 80 до 40 нм. В отличие от ЛППР, поглощение МЗЭП увеличивается в процессе фотохимического восстановления серебра без изменения положения и формы полосы. Интенсивность поглощения пропорциональна концентрации НЧ серебра.

Данные ПЭМ (рис. 3) указывают на образование сферических НЧ серебра со средним размером 10.4 нм.

Размер мицеллы, которая, помимо металлического ядра, включает также и лигандное окружение, измеренный методом ДРС, составил 12.5 нм. В процессе формирования гидрозоля было сделано несколько измерений методом ДРС, значения составили 11–13 нм, т.е. заметного увеличения размера при последующем фотохимическом восстановлении ионов Ag⁺ не происходило. По-видимому, это является следствием того, что ионрадикалы CO_2^{--} восстанавливают ионы Ag⁺ до атомов Ag⁰ в объеме раствора, чему благоприятствует соотношение потенциалов: $E^0(CO_2/CO_2^{--}) = -1.9$ В [11] и $E^0(Ag^+/Ag^0) = -1.8$ В [12]. Соответствующая реакция (1) протекает с очень высокой скоростью [14]:

$$Ag^{+} + CO_{2}^{-} \to Ag^{0} + CO_{2}$$

$$k = 4 \times 10^{9} \text{ л моль}^{-1} \text{ c}^{-1}.$$
(1)

В дальнейшем возникают короткоживущие

кластеры серебра $(Ag_2^+, Ag_3^{2+}, Ag_4^{2+}, Ag_8^{2+}$ и др.), агломерация которых, независимо от уже имеющейся фазы металла, завершается образованием НЧ [13]. По-видимому, импульсное воздействие УФ-света преимущественно увеличивает число НЧ в объеме раствора, но заметно не влияет на их размеры. Это отличает фотохимический метод генерации частиц серебра от других, где применяются реагенты с меньшим восстановительным потенциалом, чем у анион-радикала CO_2^- . Поэтому при их применении реализуется автокаталитический механизм восстановления ионов Ag^+ на поверхности возникающих НЧ, приводящий к увеличению их размера.

Согласно теории Ми–Друде [14, 15] исходные и финальные положения полос ЛППР (λ_{max}^{i} и λ_{max}^{f}) НЧ малого размера связаны с относительными концентрациями электронов в них (N_{e}^{i} и N_{e}^{f}) следующим уравнением:

$$\frac{\mathbf{N}_{e}^{f}}{\mathbf{N}_{e}^{i}} = \left(\frac{\lambda_{\max}^{i}}{\lambda_{\max}^{f}}\right)^{2}.$$
(2)

Уравнение позволяет оценить изменение относительной концентрации электронов в металле по сдвигу полосы ЛППР. В работе [8] для выявления характера аналитической зависимости смещения полосы ЛППР $\Delta\lambda$ от изменения электронной плотности Δn_e это уравнение было преобразовано к виду (3):

$$\Delta n_{\rm e} \approx \frac{\lambda_{\rm max}^f}{\lambda_{\rm max}^i} \Delta \lambda.$$
 (3)

Полученное уравнение устанавливает зависимость изменения относительной концентрации электронов в наночастице Δn_e от смещения полосы ЛППР $\Delta \lambda$. Чем больше смещение в синюю область ($-\Delta \lambda$), тем больше концентрация электронов в металле (рис. 1).

Видно, что смещение на 19 нм в синюю область спектра вызвано увеличением плотности свободных электронов в них примерно на 10%. Ионы Ag^+ , адсорбированные на поверхности наночастиц, проявляют свойства акцептора, оттягивая на себя электроны проводимости в металле. В процессе фотохимического восстановления их концентрация в растворе уменьшается, что вле-



Рис. 3. Изображение ПЭМ наночастиц серебра. Раствор: 3×10^{-4} моль π^{-1} ионов Ag⁺ и 5×10^{-4} моль π^{-1} ионов C₂O₄²⁻.

чет за собой снижение концентрации адсорбированных ионов Ag⁺ вследствие сдвига равновесия (4) вправо:

$$\operatorname{Ag}_{n} \cdot \operatorname{Ag}_{m}^{m+} \leftrightarrow \operatorname{Ag}_{n} \cdot \operatorname{Ag}_{m-x}^{(m-x)+} + x\operatorname{Ag}^{x+}.$$
 (4)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые установлено, что с уменьшением концентрации ионов Ag⁺, адсорбированных на НЧ серебра, концентрация электронов проводимости в НЧ увеличивается. Структура двойного электрического слоя в процессе формирования НЧ непрерывно изменяется. Это прослеживается по постепенному смещению полосы ЛППР, вызванному изменением заряда наночастицы, что, в свою очередь, обусловлено изменением состава раствора – снижением плотности потенциал-образующих ионов Ag⁺ на поверхности, уменьшением концентрации расходуемых при фотолизе ионов $C_2 O_4^{2-}$ и образованием стабилизирующих карбонат-ионов. Обнаруженный на примере серебра эффект изменения электронной плотности наночастиц в процессе их окислительно-восстановительного образования, возможно, является общим и для других металлов. Это обстоятельство представляется нам важным, поскольку предполагает возможность влияния этого фактора (электронной зарядки-разрядки наночастиц) на эффективность протекания разнообразных каталитических реакций с участием металлов в наноразмерном состоянии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № АААА-А16-116121410087-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Mie G.* // Ann. Phys. 1908. V. 330. № 3. P. 377–445. https://doi.org/10.1002/andp.19083300302
- Van de Hulst H.C. Light scattering by small particles. New York: John Wiley and Sons, London: Chapman and Hall, 1957. https://doi.org/10.1002/qi.49708436025
- Kerker M. The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation. New York: Academic Press, 1969.
- Creighton J.A., Eadon D.G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. V. 24. P. 3881–3891. https://doi.org/10.1039/FT9918703881
- Herne T.M., Ahern A.M., Garrell R.L. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 846–854. https://doi.org/10.1021/ja00003a018
- 6. *Henglein A.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 5457– 5471.

https://doi.org/10.1021/j100123a004

- Ershov B.G., Abkhalimov E.V., Roldughin V. I., Rudoy V.M., Dement'eva O.V., Solovov R.D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 28. P. 18431–18436. https://doi.org/10.1039/C5CP02326B
- 8. Ershov B.G., Abkhalimov E.V., Solovov R. D., Roldughin V.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18.

P. 13459–13466. https://doi.org/10.1039/C6CP01996J

- 9. Abkhalimov E.V., Ershov V.A., Ershov B.G. // J. Nanopart. Res. 2019. V. 21. P. 93. https://doi.org/10.1007/s11051-019-4538-x
- Abkhalimov E.V., Parsaev A.A., Ershov B.G. // Colloid J. 2011. V. 73. P. 1–5. https://doi.org/10.1134/S1061933X11010029
- Wardman P. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. P. 1637–1755. https://doi.org/10.1063/1.555843
- Henglein A. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1990.
 V. 94. P. 600–603. https://doi.org/10.1002/bbpc.19900940513
- Ershov B.G., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 339–343. https://doi.org/10.1021/j100104a013
- Boronina T., Klabunde K.J., Sergeev G. // Environ. Sci. Technol. 1995. V. 29. P. 1511–1517. https://doi.org/10.1021/es00006a012
- Doremus R.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 414–417. https://doi.org/10.1063/1.1695709

ELECTRONIC STATE OF SILVER NANOPARTICLES DURING THEIR PHOTOCHEMICAL FORMATION IN A DEAERATED AQUEOUS SOLUTION

V. A. Ershov^{*a,b*}, Corresponding Member of the RAS N. P. Tarasova^{*a,#*}, and Corresponding Member of the RAS B. G. Ershov^{*b*}

^a Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation ^b A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation [#]E-mail: tarasnp@muctr.ru</sup>

The effect of increasing the electron density in silver nanoparticles during their formation *via* photochemical reduction of Ag^+ ions in the presence of oxalate was first found and substantiated. The effect causes a shift in the band of localized surface plasmon resonance (SPR) from 402 to 383 nm and a decrease in its width. The quantitative relationship between the band shift value and electron density was revealed. The observed shift of 19 nm corresponds to an increase in the concentration of electrons in nanoparticles by about 10%. The discovered effect may be common to other metals and affects the efficiency of various catalytic reactions involving metals in the nanoscale state.

Keywords: electron density, silver nanoparticles, localized surface plasmon resonance, interband transitions, spectrophotometry