ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 543.26+546.57

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ КАТИОНОВ СЕРЕБРА В НАНОЧАСТИЦЫ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЦИТРАТА НАТРИЯ

© 2019 г. Г. И. Романовская^{*a*,*}, М. В. Королева^{*a*}, Б. К. Зуев^{*a*}

^а Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, Россия *e-mail: gromanovskaya@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.03.2008 г.

Предложен новый способ фотохимического восстановления катионов серебра в наночастицы (HЧ) различной морфологии в водных растворах цитрата натрия. Получение HЧ серебра осуществляли из нитрата серебра цитратным методом в водных растворах при комнатной температуре путем облучения светом ртутной лампы высокого давления ДКР 120 и лампы БУВ 15. Установлено, что формирование HЧ серебра от исходного катиона до конечной частицы различной морфологии определяется концентрацией исходных компонентов облучаемой смеси, длиной волны облучаемого света, временем экспозиции.

Ключевые слова: фотохимическое восстановление катионов серебра, наночастицы, водные растворы **DOI:** 10.1134/S0044453719010242

Люминесцентный анализ представляет один из методов химического анализа, область применения которого постоянно расширяется. Люминесцентный анализ интенсивно используют в химии, биологии, медицине, различных областях техники. Этот факт стимулирует постоянное совершенствование существующих и разработку новых методов, что способствует появлению новых технических средств и материалов. Особое место в последние годы уделяется созданию композитных материалов на основе наночастии благородных металлов, в частности, серебра. Наличие в новых композитных материалах в качестве компонентов как молекул люминофоров (неорганических и органических), так и наночастиц серебра различной морфологии обусловливает появление у них новых уникальных свойств [1–4]. В таких материалах оказывается возможным управление люминесцентными свойствами составляющих компонентов (усиление или ослабление их собственного свечения). Наблюдаемое явление происходит за счет резонанса электронных переходов в молекулах люминофоров с плазмонными колебаниями НЧ серебра под действием электромагнитного излучения. Этот факт позволяет реализовать оригинальные подходы к разработке высокочувствительных и селективных люминесцентных методов определения органических и неорганических веществ в различных объектах.

Сказанное говорит об актуальности разработки методов синтеза различных наночастиц благородных металлов, в частности, серебра.

В настоящее время существует много работ по восстановлению катионов серебра в наночастицы серебра различной морфологии [4, 5]. Чаще используется химическое восстановление. Олнако фотохимический способ синтеза наночастиц отличается от химического высокой скоростью протекания реакции восстановления, отсутствием необходимости введения дополнительных реагентов, отсутствием дополнительных условий для термической активации реакции. Фотохимический синтез можно останавливать в любой момент путем прекращения облучения. Также возможно управление синтезом за счет изменения энергии и длительности облучения. При фотохимическом синтезе возможно получение наночастиц серебра заданной концентрации, формы с определенными спектральными свойствами.

Также преимущество фотохимического восстановления катионов серебра состоит в образовании наночастиц, отличающихся большей чистотой, из-за отсутствия примесей, сопутствующих процессам с использованием химических восстановителей. Следует заметить, что описанные в литературе фотохимические способы синтезов наночастиц, особенно анизотропных [6–8], являются двустадийными, требуют значительного времени для их реализации, не имеют необходимой воспроизводимости. Кроме того, эти публикации характеризуются недостаточной информацией обо всех факторах, влияющих на протекание синтеза.

В нашей работе представлены результаты нового экспрессного одностадийного фотохимического синтеза НЧ серебра как с геометрией десятигранника (анизотропные НЧ), так и сферических частиц из нитрата серебра в водных растворах в присутствии цитрата натрия. Целью данной работы было выяснение основных факторов, влияющих на формирование НЧ серебра, их размеры, форму, природу промежуточных кластеров и их устойчивость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фотохимическое восстановление катионов серебра в водных растворах в присутствии цитрата натрия проводили на воздухе при комнатной температуре в односантиметровой кварцевой кювете. Облучение проводили суммарным и фильтрованным (стеклянные фильтры: УФС 1, УФС 6) светом лампы высокого давления ДРК 120 и суммарным светом лампы БУВ 15. Лампа ДРК 120 рабов режиме, обеспечивающем высокую тала интенсивность излучения в ультрафиолетовой и видимой области оптического спектра (250-600 нм [9]). Исследовали водные растворы смесей нитрата серебра (Acros, 99%) (10⁻⁵М-10⁻³ М) и цитрата натрия (Acros, 99%) (10⁻⁵-2 × 10⁻³ М) при различных соотношениях концентраций компонентов смеси. Время облучения варьировали от 0 до 60 мин. Исследование формирования наночастиц серебра проводили методами УФ-спектроскопии и электронной микроскопии. Спектры поглощения исследуемых образцов регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40". Микрофотографии наночастиц получали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JEOL JMS-6700-F с рабочим ускоряющим напряжением от 5 до 10 кВ. Обработку микрофотографий проводили вручную путем измерения не менее 50 индивидуальных частиц для каждого образца.

ОБСУЖЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При облучении анализируемых образцов подтверждением предлагаемого фотохимического образования наночастиц серебра служило окрашивание бесцветных водных растворов нитрата серебра и существенные изменения в спектрах их оптического поглощения в присутствии цитрата натрия в зависимости от концентрации компонентов смеси, длины волны облучаемого света и времени экспозиции.

Наблюдаемые изменения в спектрах позволили предположить, что процесс формирования наночастиц серебра протекает по общепринятому механизму [8]. В нашем случае формирование наночастиц протекает в контакте с продуктами фотолиза исследуемой смеси нитрата серебра с цитратом натрия и цитрат-ионами. Первые восстанавливают катионы серебра под действием света непосредственно в их хелатных комплексах. поглощающих в спектральной области 330-400 нм [10, 11]. Цитрат-ионы обнаруживают уникальную способность стабилизировать положительно заряженные кластеры серебра разной нуклеарности, которые являются предшественниками наночастиц металла.

В ходе исследования установлено, что геометрия конечного продукта (НЧ серебра) фотохимического восстановления катионов серебра протекает с различной эффективностью и зависит как от соотношения концентраций компонентов облучаемой смеси, так и от времени экспозиции при данном соотношении концентраций компонентов.

Обнаружено, что для получения анизотропных НЧ серебра концентрации исходных компонентов должны находиться в соотношении ≤AgNO₃/Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O 1/10, а для получения их максимальной концентрации нитрата серебра должно быть не меньше 10^{-4} М.

На рис. 1 приведены спектры поглощения пролуктов фотолиза для смеси 10⁻⁴ М нитрата серебра и 10⁻³ М цитрата натрия при различных временах облучения суммарным светом лампы ДРК120.

Из рис. 1 видно, что по мере увеличения времени облучения, т.е. возрастания концентраций веществ, получаемых в фотохимическом процессе, происходит падение интенсивности полосы поглощения, принадлежащей NO₃ в спектральной области 260-320 нм [12] (кривая 1), повышение интенсивности оптического поглощения раствора и заметное изменение в структуре спектра в области 320-550 нм (кривые 2-4).

Образующаяся на начальном этапе восстановления спустя 30 секунд широкая полоса поглощения (кривая 2) изменяется при увеличении времени облучения. Это свидетельствует о том, что как данная полоса поглощения, так и другие (кривые 2-4) представляют собой наложение оптических полос совокупности промежуточных кластеров и квазиметаллических частиц, что соответствует общепринятому механизму образования наночастиц любой морфологии [8]. Через 4 мин облучения появляется интенсивная несимметричная полоса поглощения с максимумом при 410 нм, полушириной 90 нм (кривая 4), что можно объяснить поглощением поверхностных плазмонов серебра со структурой десятигранника. Вид полосы совпадает с известным в литературе [5] усредненным спектром поглощения для наночастиц с геометрией десятигранника, когда падающее на них электромагнитное излучение является однородным. Наличие нескольких полос плазмонных резонансов, характерных для наночастиц с геометрией десятигранника, проявляются в спектре поглощения при изменении направления падающего на них электромагнитного излучения. Известно [4, 5, 13], что спектр поглощения сферических наночастиц представляет единичную симметричную полосу с одним максимумом, не зависящую от размера частиц и направления падающего на них электромагнитного излучения. Положение максимума полосы плазмонного резонанса для сферических частиц определяется их размером, причем его сдвиг в длинноволновую область спектра в связи с ростом частиц не превышает 40 нм. Данные микрофотографий сканирующего микроскопа свидетельствуют, что размер синтезированных частиц, спектр поглощения которых представлен на рис. 1, кривая 4, не превышает 10 нм.

При времени экспозиции больше 4 мин наблюдается рост первично образующихся анизотропных наночастиц серебра, о чем свидетельствует появление новых полос поглощения в видимой области спектра (рис. 1, кривые 5, 6). Об этом же свидетельствуют данные микрофотографий сканирующего микроскопа (размер наночастиц увеличился с 10 до 22 нм).

Подобный эффект наблюдали авторы [6, 7] при облучении видимым светом сферических наночастиц серебра, предварительно полученных химическим восстановлением.

Можно предположить, что и в нашем случае рост анизотропных НЧ серебра происходит за счет облучения видимым светом высокой интенсивности, благодаря, как уже говорилось выше, работе лампы ДКР 120 в форсированном режиме. Установлено, что при облучении УФ-светом роста анизотропных частиц не наблюдалось.

Обнаружено, что при облучении ближним УФ-светом (200-390 нм) от различных источников (фильтрованный свет лампы ДРК 120, суммарный свет лампы БУВ 15) образуются анизотропные наночастицы серебра. В качестве примера на рис. 2, кривая 1 приведен спектр поглощения анизотропных наночастиц серебра, образующихся при облучении исследуемой смеси фильтрованным (УФС 6) лампы ДРК 120 в течение 15 минут. Из сравнения спектров рис. 1, кривая 4 и рис. 2. кривая 1 видно, что на образование анизотропных частиц серебра фильтрованным светом требуется большее время экспозиции. Это обусловлено меньшей интенсивностью облучающего фильтрованного света [9]. При дальнейшем увеличении времени экспозиции спектр поглощения анизотропных наночастиц серебра существенно изменяется, превращаясь в единичные симметричные полосы с одним максимумом (рис. 2, кривые 2-6). Эти спектры совпадают со спектрами поглощения, характерными для усеченных десятигранников – сферических наночастиц [5].

Образование сферических НЧ серебра в нашем случае возможно за счет окислительных процессов



Рис. 1. Спектры поглощения продуктов фотолиза смеси 10^{-4} М нитрата серебра и 10^{-3} М цитрата натрия при различных временах облучения: 0 (*1*), 30 с (*2*); 1 (*3*), 4 (*4*), 15 (*5*), 20 мин (*6*).

на поверхности анизотропных НЧ серебра образующимися продуктами фотолиза нитрат-иона [12].

Обнаружено, что окисление протекает эффективнее при больших концентрациях цитрата натрия. При таких концентрациях образуются НЧ малых размеров [8], поверхности которых легче окислить. Согласно [12] основным окислителем стабилизированной поверхности НЧ серебра может быть атомарный кислород, образующийся из фотолизованного нитрат-иона при распаде комплекса [NO₂... O][–] на составляющие компоненты.

Установлено (рис. 2, кривая 3), что образование НЧ сферической геометрии также возможно при облучении смеси 10^{-4} М нитрата серебра и 10^{-3} М цитрата натрия суммарным светом лампы БУВ 15. Из сравнения спектров поглощения сферических наночастиц, образующихся при равном времени облучения УФ-светом от различных источников излучения видно, что максимальный выход сферических НЧ серебра зависит от интенсивности облучающих линий. определяющих количество наночастиц и количества образованного окислителя (рис. 2, кривые 2, 3, 5). Наиболее интенсивное УФ-излучение суммарное и фильтрованное (УФС 1, УФС 6) наблюдается у ртутной лампы ДРК 120 по сравнению с лампой БУВ 15. Основной интенсивной линией (около 90% излучения) лампы БУВ 15 является 254 нм, линии же, лежа-



Рис. 2. Спектры поглощения продуктов фотолиза смеси 10^{-4} М нитрата серебра и 10^{-3} М цитрата натрия при облучении различными источниками света при различных временах экспозиции: *1* – облучение 15 мин фильтрованным (УФС 1) светом лампы ДРК 120, *2* – облучение 40 мин суммарным светом лампы БУВ 15, *3* – облучение 40 мин фильтрованным (УФС 6) светом лампы ДРК 120, *4* – облучение 20 мин фильтрованным (УФС 1) светом лампы ДРК 120, *5* – облучение 40 мин фильтрованным (УФС 6) светом лампы ДРК 120, *5* – облучение 40 мин фильтрованным (УФС 6) светом лампы ДРК 120, *6* – облучение 70 мин фильтрованным (УФС 6) светом лампы ДРК 120, *6* – облучение 70 мин фильтрованным (УФС 6) светом лампы ДРК 120.

щие в УФ-спектральной области 320–390 нм, совпадающие со спектральной областью поглощения комплекса катиона серебра с цитратом натрия, малоинтенсивные.

Кроме того, следует отметить, что монодисперсный аквазоль сферических наночастиц образуется при облучении фильтрованным (УФС 6) светом лампы ДРК 120, тогда как при облучении фильтрованным (УФС 1) светом лампы ДРК 120 и суммарным светом лампы БУВ 15 образуются полидисперсные аквазоли серебра. В первом случае спектр поглощения представляет собой узкую полосу с максимумом 390 нм и полушириной 50 нм (рис. 2, кривая 3), во втором случае спектры поглощения уширяются, максимумы сдвигаются в длинноволновую сторону (рис. 2, кривая 4 и кривая 2 соответственно). Выход сферических наночастиц растет с увеличением времени экспозиции (например, рис. 2, кривые 6 и 5).

Следует сказать, что все наночастицы серебра, получаемые предлагаемым в данной работе способом синтеза, устойчивы при хранении в темноте в течение месяца.

Таким образом, с помощью предлагаемого нами способа фотохимического синтеза наночастиц серебра, можно получать анизотропные и сферические наночастицы заданных размеров с заданными оптическими свойствами. Совместное присутствие таких наночастиц серебра в новых композитных материалах, содержащих неорганические и органические люминофоры, позволит управлять люминесцентными свойствами последних в требуемых областях оптического спектра. Это, как уже сообщалось нами ранее [14, 15], будет обусловлено наличием резонанса электронных переходов в молекулах люминофоров с плазмонными колебаниями наночастиц под действием электромагнитного излучения. Подбирая соответствующую пару люминофора и наночастиц серебра возможно получение новых материалов с уникальными оптическими свойствами в любой спектральной области (от ультрафиолетовой до инфракрасной).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Evanoff D.D., Jr., Chumanov G.* // Chem. Phys. Chem. 2005. V. 6. № 7. P. 1221.
- 2. *Суздалев И.П.* Нанотехнология. М.: ЛИБРОКОМ, 2008. 589 с.
- Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Хлебцов Б.Н. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3-4. С. 69.
- 4. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2010. 480 с.
- Gonsalez L., Noguer C. // J. Comput. Nanosci. 2007. V. 4. P. 231.
- 6. *Murshid N., Keogh D., Kitaev V. //* Part. Part. Syst. Charact. 2014. V. 31. P. 178.
- Yang L.C., Lai Y.S., Tsai M., et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 24292.
- Ghosh S.K., Kundu S., Mandal M., et al. // J. Nanoparticle Research. 2003. V. 5. P. 577.
- 9. *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. М.: Мир, 1968. 671 с.
- Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с.
- 11. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
- Миклин, М.Б., Ананьев В.А., Лырщиков С.Ю. и др. // Ползуновский вестник. 2006. № 2. С. 53.
- 13. Дементьева О.В., Рудой В.М. // Коллоидн. журн. 2011. Т. 73. № 6. С. 726.
- Романовская Г.И., Королева М.В., Бронский В.С., Зуев Б.К. // ДАН. 2016. Т. 467. № 3. С. 296.
- Романовская Г.И. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 5. С. 871.