

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.26 – 546.57

ВЛИЯНИЕ ЦИТРАТА НАТРИЯ НА ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ
НАНОСТРУКТУР СЕРЕБРА С ЗАДАННЫМ ОПТИЧЕСКИМ СПЕКТРОМ
ЛОКАЛИЗОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО
ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

© 2021 г. Г. И. Романовская^{a,*}, М. В. Королева^a

^a Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, Москва, Россия

*e-mail: Gromanovskaya@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

Исследовано влияние содержания цитрата натрия в реакционной смеси (водного раствора нитрата серебра и цитрата натрия) на фотохимическое получение анизотропных наноструктур серебра с заданным оптическим спектром локализованного поверхностного плазмонного резонанса. Наноструктуры серебра формировались в процессе фотохимического восстановления нитрата серебра (1×10^{-4} М) в присутствии различных концентраций (5×10^{-4} М– 1×10^{-1} М) цитрата натрия. Определены оптимальные условия образования наночастиц (НЧ) серебра с геометрией декаэдра, НЧ дендритной формы (фрактальных агрегатов), сферических наночастиц серебра.

Ключевые слова: наноструктуры серебра, локализованный поверхностный плазмонный резонанс

DOI: 10.31857/S0044453721080239

В последние годы наблюдается повышенный интерес исследователей к разработке новых способов синтеза наночастиц (НЧ) благородных металлов анизотропной структуры. Это вызвано наличием в их оптических спектрах полос локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) с очень высоким сечением резонансного поглощения. Для анизотропных наночастиц характерно существование нескольких полос ЛППР, положение которых можно изменять в широком спектральном диапазоне. Это способствует преобразованию энергии электронного возбуждения окружающими НЧ объектами, например, молекулами, клетками, биологическими структурами. Результаты экспериментальных и теоретических исследований свидетельствуют о том, что вид оптического спектра ЛППР металлических наночастиц обусловлен, прежде всего, их формой и размерами [1–3]. Изменение данных параметров НЧ дает возможность осуществлять контроль над их оптическими свойствами, что позволяет влиять на взаимодействие этих наноструктур со светом и окружающими их молекулами. Эти взаимодействия с успехом используются как при создании наноустройств, применяемых в оптических системах (светодиодах, лазерах, ячейках солнечных батарей, фотоэлектрических преобразователях и др.), так и при разработке новых

способов люминесцентного определения органических и неорганических соединений в различных объектах.

Следует отметить, что оптические свойства наноструктур серебра существенно зависят от способа их синтеза и состава исходной реакционной смеси. Это обуславливает необходимость изучения влияния различных факторов на процесс получения наночастиц серебра с требуемыми оптическими свойствами, то есть с заданным положением полос в их оптических спектрах ЛППР.

Ранее нами [4] был предложен одностадийный способ получения наночастиц серебра путем фотохимического восстановления ионов серебра цитратом натрия в водных растворах. Было установлено, что формирование наночастиц серебра зависит от концентраций исходных компонентов облучаемой смеси и времени экспозиции.

Целью данного исследования было изучение влияния содержания цитрата натрия в реакционной смеси (при постоянной концентрации нитрата серебра) на фотохимическое получение наночастиц серебра с заданным положением полос в оптических спектрах ЛППР.

Фотохимическое восстановление нитрата серебра (Acros, 99%) в водных растворах цитратом натрия (Acros, 99%) проводили по ранее разработанной нами [4] методике. Концентрация нитра-

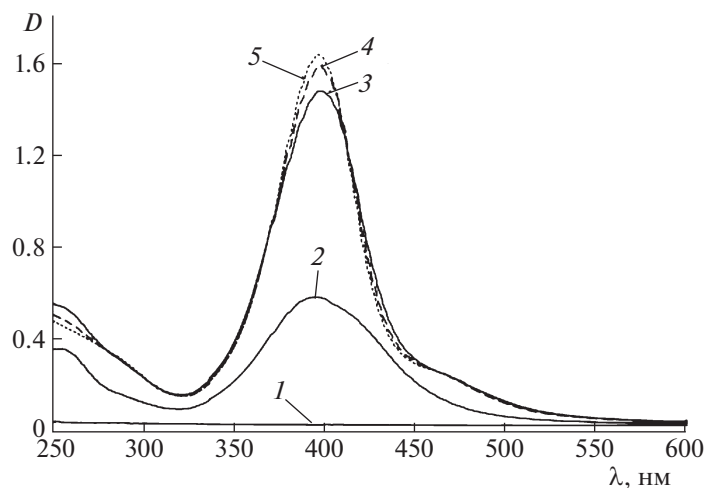


Рис. 1. Спектры поглощения ЛППР наноструктур серебра, полученные в результате облучения водного раствора нитрата серебра (1×10^{-4} М) в присутствии цитрата натрия (1×10^{-3} М) в течение: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20 мин.

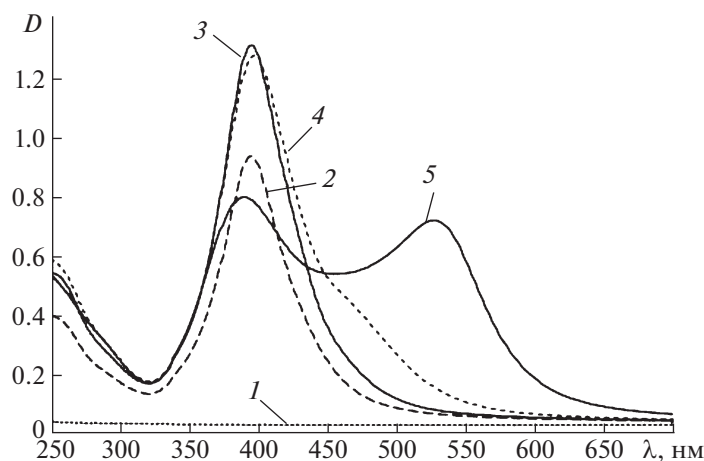


Рис. 2. Спектры поглощения ЛППР наноструктур серебра, полученные в результате облучения водного раствора нитрата серебра (1×10^{-4} М) в присутствии цитрата натрия (5×10^{-4} М) в течение: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20 мин.

та серебра во всех экспериментах была постоянной, равной 1×10^{-4} М. Исследование влияния содержания цитрата натрия в интервале концентраций от 5×10^{-4} М до 1×10^{-1} М в реакционной смеси на фотохимическое формирование наночастиц серебра с заданным положением полос в оптических спектрах ЛППР проводили методами УФ-спектроскопии. Облучение исследуемых образцов осуществляли суммарным светом лампы высокого давления ДРК-120. Лампа ДРК-120 работала в режиме, обеспечивающем высокую интенсивность излучения в ультрафиолетовой и видимой областях оптического спектра (250–600 нм) [5]. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре “Specord M-40”. Относительная суммарная погрешность при регистрации опти-

ческих спектров не превышала 2%. Все исследование проводили при комнатной температуре.

Подтверждением фотохимического образования анизотропных наноструктур серебра при различных исходных концентрациях цитрата натрия и постоянной концентрации нитрата серебра служили характерные изменения в спектрах поглощения исследуемых растворов при их облучении. На рис. 1–3 приведены типичные спектры поглощения продуктов фотолиза водных растворов смеси 1×10^{-4} М нитрата серебра и цитрата натрия при разных концентрациях последнего при различных временах облучения.

В результате проведенного исследования фотохимического восстановления нитрата серебра обнаружены три характерные области концен-

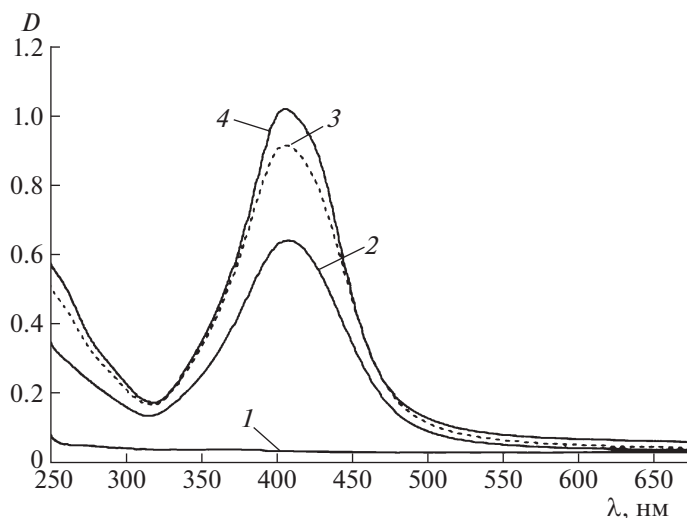


Рис. 3. Спектры поглощения ЛППР наноструктур серебра, полученные в результате облучения водного раствора нитрата серебра (1×10^{-4} М) в присутствии цитрата натрия (1×10^{-1} М) в течение: 1 – 0, 2 – 2.5, 3 – 5, 4 – 7.5 мин.

траций цитрата натрия, при которых наблюдаются существенные различия в спектрах поглощения конечных продуктов фотолиза. Ниже приведены результаты, полученные при фотолизе смеси для трех интервалов концентраций цитрата натрия: от 1×10^{-3} М до 9×10^{-3} М (условие 1), от 5×10^{-4} М до 9×10^{-4} М (условие 2), от 1×10^{-2} М до 1×10^{-1} М (условие 3).

Установлено, что при фотохимическом восстановлении ионов серебра цитратом натрия при соблюдении условия 1 (рис. 1) при облучении в течение 5 мин наблюдается образование НЧ серебра с геометрией декаэдра размером 10 нм. Оптический спектр поглощения ЛППР характеризуется полосой с $\lambda_{\max} = 400$ нм. При увеличении времени облучения до 20 мин происходит рост декаэдров до 20–22 нм. Доказательством может служить появление полосы ЛППР с $\lambda_{\max} = 480$ нм. Спектры поглощения, приведенные на рис. 1 совпадают со спектрами поглощения ЛППР для наночастиц серебра данных структур, известных в литературе [3]. Следует отметить, что полученные при этих условиях наночастицы серебра устойчивы при хранении на воздухе в темноте в течение месяца.

При соблюдении условия 2 в реакционной смеси (рис. 2) при облучении в течение 5 мин наблюдается образование наночастиц с полосой поглощения с $\lambda_{\max} = 390$ нм, характерной для наноструктур серебра сферической формы [3]. Такой же спектр наблюдали при введении в реакционную смесь предварительно облученного раствора цитрата натрия. Увеличение времени облучения и в том и другом случае приводило к образованию новой структуры НЧ, обладающих поглощением

в длинноволновой области оптического спектра, причем положение максимумов спектров новых наноструктур серебра определялось временем экспозиции. Согласно [6] данные наночастицы можно отнести к наноструктурам серебра дендритной формы (фрактальным агрегатам). Эти наноструктуры также устойчивы в течение месяца. После месяца стояния в темноте облученного раствора наблюдали выпадение осадка, который при встряхивании снова переходил в раствор без изменения спектров поглощения.

Обнаружено, что облучение реакционной смеси при соблюдении условия 3 (рис. 3) приводит к увеличению скорости фотовосстановления и образованию большего количества НЧ серебра малых (10 нм) размеров, обладающих полосой поглощения ЛППР с $\lambda_{\max} = 400$ нм [3]. Это может быть объяснено тем, что при высоких концентрациях цитрата натрия промежуточные кластеры серебра не достигают критического размера, необходимого для преодоления потенциального барьера при образовании и росте новой фазы коллоидной системы [2]. Эти наночастицы обладают устойчивостью в течение недели при хранении в темноте.

Известно [7, 8], что лимонная кислота, ее соли являются хелатообразующими реагентами, способными взаимодействовать с катионами металлов, в частности серебра, связывая их в прочные комплексы пентагональной структуры. В ходе фотохимического восстановления последовательно образуются малые заряженные кластеры и НЧ серебра. Цитрат-ионы восстанавливают катионы серебра под действием света непосредственно в их комплексах, а также выступают в качестве матриц, взаимодействующих с наночастицами и

стабилизирующими их. Следует заметить, что цитрат-ион обнаруживает уникальную способность стабилизировать положительно заряженные кластеры серебра различной нуклеарности, которые являются предшественниками наночастиц металла. Данное предположение не противоречит общепринятому механизму образования наночастиц любой морфологии [9].

Таким образом, в результате проведенного исследования можно утверждать, что разработанный ранее одностадийный фотохимический метод получения наночастиц серебра, основанный на фотохимическом восстановлении нитрата серебра в водных растворах цитрата натрия перспективен для получения наночастиц серебра различной морфологии, причем тип наноструктур определяется главным образом значением концентрации цитрата натрия в реакционной смеси. Определены оптимальные условия образования анизотропных наночастиц серебра с заданным положением полос поглощения в их оптических спектрах ЛППР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2010. 480 с.
2. *Суздаев И.П.* Нанотехнология. М.: ЛИБРОКОМ, 2008. 589 с.
3. *Gonzalez L., Noguer C.* // J. Comput. Nanosci. 2007. V. 4. P. 231.
4. *Романовская Г.И., Королева М.В., Зувев Б.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 144.
5. *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. М.: Мир, 1968. 671 с.
6. *Карнов С.В., Слабко В.В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск.: СОРАН, 2003. 265 с.
7. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с.
8. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
9. *Ghosh S.K., Kundu S., Mandal M. et al.* // J. Nanoparticle Research. 2003. V. 5. P. 577.