

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.77.051

СПЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ЧАСТИЦ ЗОЛЕЙ СЕРЕБРА В ХОДЕ СИНТЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

© 2020 г. Е. А. Кононова^{1, *}, И. И. Михаленко^{1, **}, В. Д. Ягодовский¹

¹Российский университет дружбы народов, Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

*e-mail: kononova_ea@pfur.ru

**e-mail: mikhalenko_ii@pfur.ru

Поступила в редакцию 19.09.2019 г.

После доработки 23.10.2019 г.

Принята к публикации 30.10.2019 г.

В работе методом химического восстановления ионов серебра танином были синтезированы наночастицы серебра (НЧАg) в различных средах с регистрацией спектров поглощения в ходе синтеза органозоля, органо-гидрозоля и гидрозоля. Анализ спектров позволил определить концентрацию электронов проводимости N_e , объемную долю частиц NV, коэффициент затухания плазменных колебаний γ , характеризующий дефектность поверхности частиц. Установлено, что при образовании НЧАg гидрозоля и органо-гидрозоля наблюдается увеличение NV и снижение γ . Изменяющиеся в ходе синтеза Ag золей параметры NV и γ имеют период с автоколебаниями. Предложены объяснения нестационарности образования НЧАg в золях и формального 2-го кинетического порядка процесса в неводной среде.

Ключевые слова: наночастицы серебра, анализ спектров поглощения, поверхностные дефекты

DOI: 10.31857/S004418562002014X

ВВЕДЕНИЕ

С развитием нанотехнологий на новый этап развития вышли фундаментальные исследования, направленные на разработку способов получения наночастиц благородных металлов с заданными характеристиками – размер, состав, форма частиц, их пространственное упорядочение, тип стабилизации [1–3]. Кроме уникальных оптических свойств, обусловленных поверхностным плазмонным резонансом (ППР), наночастицы Ag обладают большой емкостью ДЭС, высокой каталитической и антибактериальной активностью.

В монографиях [4, 5] и обзоре [6] излагаются основы оптических свойств наночастиц, анализируются преимущества и недостатки различных методов синтеза наночастиц серебра. Из всех металлов серебро имеет наибольшую интенсивность полосы резонанса Ми (ППР), которая обусловлена взаимодействием электромагнитного поля падающей световой волны с электронами проводимости Ag частиц. Резонансное увеличение поглощения света происходит при совпадении частоты колебаний световой волны с собственной частотой колебаний электронов, находящихся вблизи поверхности частицы. Положение максимума полосы поглощения (λ_{\max}) линейно возрастает с диаметром частиц, так для 25 и 125 нм значение λ_{\max} равно 410 и 550 нм. Так-

же с увеличением размера частиц наблюдается уширение пика. На основе теории Ми можно моделировать спектры поглощения сферических и несферических (наностержни, треугольники) частиц серебра. С электрическим полем поверхностного плазмона связано и явление усиления комбинационного рассеяния света адсорбированными молекулами (гигантское КР).

До начала 80-х годов XX века научный и прикладной интерес к Ag наночастицам был обусловлен лишь возможностью их применения в качестве высокодисперсной подложки для усиления сигнала органических молекул в спектроскопии КР, а также антимикробных добавок в медицине. Развитие новых направлений, в частности наноплазмоники, привели к увеличению числа работ, посвященных управляемому синтезу AgНЧ с заданными свойствами, что связано с введением AgНЧ в электронные, оптические, сенсорные устройства нового поколения [7–11].

Для исследования адсорбции и катализа на наночастицах металлов IV группы в виде испаренных в вакууме пленок и гидрозолей в работах [12–14] была предложена методика анализа спектров плазморезонансного поглощения света наночастицами серебра, золота и меди.

Цель данной работы – синтезировать гидрозоль, алкогидрозоль, органозоль серебра методом

химического восстановления со спектрокинетическим контролем и анализом спектров поглощения золей для определения изменения дисперсности и дефектности поверхности наночастиц Ag, образующихся в различных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение золей. Все синтезы выполнены при комнатной температуре с использованием AgNO_3 и танина (“х. ч.”, Германия) как восстановителя в реакции $6\text{Ag}^+ + \text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46} + 6\text{OH}^- \rightarrow 6\text{Ag} + \text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{49} + 3\text{H}_2\text{O}$. При синтезе гидрозоля и алкогидрозоля реакцию проводили при pH 9, концентрация серебра составляла 0.001 вес. %. Алкогидрозоль получен в среде изопропанол/вода с объемным соотношением 160/40.

Танин является хорошим стабилизатором, поэтому гидро- и алко-гидрозоли серебра были стабильны (воспроизводимость спектров поглощения золей в течение 2–3 лет). Методом ПЭМ было установлено, что частицы Ag стабильного гидрозоля имеют сферическую форму (96% НЧ) с наиболее вероятным диаметром 6–7 нм. Точечно-кольцевая дифракция свидетельствовала о кристалличности AgНЧ золей. Размер частиц алкогидрозоля составлял около 10 нм.

При синтезе органозоля для ускорения образования AgНЧ в реакционную смесь вводили боргидрид натрия (“х. ч.”, CAS [16940-66-2]) в соотношении танин/ $\text{NaBH}_4 = 1/3$. Состав дисперсионной среды органозоля включал три компонента – изопропанол, ароматическое соединение (Ag) и бесцветный лак марки ХВ-784 для деревянных покрытий (Россия, ЗАО “Петрохим”), в котором вводимые AgНЧ являются биоцидной добавкой. Концентрацию Ag в органозоле варьировали от 0.0005 до 0.005 вес. % Ag (исходная концентрация соли $\text{C}_{\text{AgNO}_3}^0$ составляла 0.33–2.67 мМ).

За процессом формирования НЧ золей серебра следили по изменению спектра поглощения наночастиц в течение 50 и 35 мин для гидрозоля /1/, алкогидрозоля /2/ и органозоля /3/ соответственно. Спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре СК-103 (Россия). Использовали кюветы с длиной оптического пути 10 мм, в канале сравнения находилась дистиллированная вода /1/, водно-спиртовая среда /2/ и смесь 52 об. % лак – 22% Ag – 26% изопропанола /3/.

Методика обработки спектров плазмонного резонанса. При анализе кривой спектра ПР поглощения была использована его длинноволновая часть с $\lambda > \lambda_{\text{max}}$, для которой определялась зависимость оптического поглощения A (l – толщина слоя

раствора) от длины волны λ в виде линейной регрессии (1) с параметрами θ_1 (2) и θ_2 (3)

$$\frac{l}{2.3A} = \frac{\theta_2}{\theta_1} + \frac{1}{\theta_1} \left(\frac{\lambda_{\text{max}}^2}{\lambda} - \lambda \right)^2, \quad (1)$$

$$\theta_1 = \frac{9\pi m_0^3 N V c}{\sigma}, \quad (2)$$

$$\theta_2 = \frac{e^4 \lambda_{\text{max}}^4 N e^2}{4\pi c^2 m_e^2 \sigma^2}. \quad (3)$$

Из значений θ_1 (см) и θ_2 (см²) рассчитываются объемная доля металлических частиц (NV), эффективная концентрация электронов проводимости металла (Ne), коэффициент затухания плазморезонансных колебаний γ , от которых зависит электропроводность наночастиц

$$\sigma = N e e^2 / m_e \gamma. \quad (4)$$

Длина волны в максимуме поглощения λ_{max} также связана с концентрацией свободных электронов уравнением

$$\lambda_{\text{max}}^2 = \frac{(2\pi c)^2 m_e (\epsilon_0 + 2m_0^2)}{4\pi N e e^2}, \quad (5)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость Ag, не зависящая от λ , e , m_e – заряд и эффективная масса электрона, c – скорость света, m_0 – показатель преломления среды. Коэффициент γ определяет полуширину линии поглощения и включает коэффициенты рассеяния электронов проводимости металла на электронах (γ_{ee}), фононах (γ_{ef}) и дефектах кристаллической решетки (γ_{ed})

$$\gamma = \gamma_{ee} + \gamma_{ef} + \gamma_{ed} = \tilde{\gamma}_0 n_d \sigma_s V_F, \quad (6)$$

здесь $\tilde{\gamma}_0 = \gamma_{ee} + \gamma_{ef}$ является константой при заданной температуре, n_d – концентрация дефектов в приповерхностном слое частицы металла, σ_s – эффективное сечение рассеяния электронов на дефектах, V_F – скорость электронов на уровне Ферми.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены спектры поглощения наночастиц серебра, регистрируемые в ходе синтеза золей. Видно, что образование НЧАг сопровождается увеличением поглощения в максимуме со смещением положения максимума λ_{max} в коротковолновую часть спектра, что связано с распадом первоначально образованных ансамблей наночастиц серебра. Максимум поглощения стабильных гидрозоля и алкогидрозоля, полученных при $\text{C}_{\text{AgNO}_3}^0 = 0.1$ мМ, находится в области 400–410 нм, что соответствует изолированным сферическим частицам серебра.

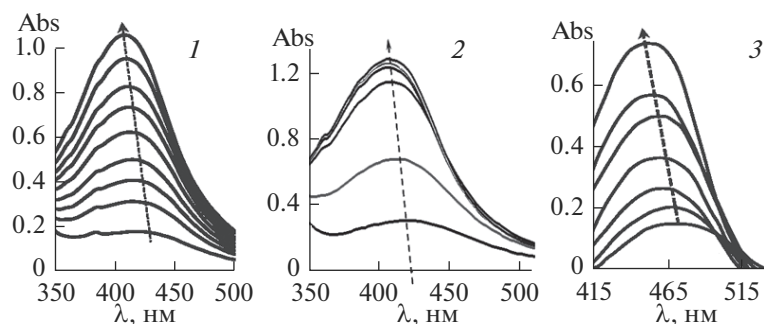


Рис. 1. Спектры наночастиц Ag в процессе образования гидрозоля (1), алко-гидрозоля (2) и органозоля (3).

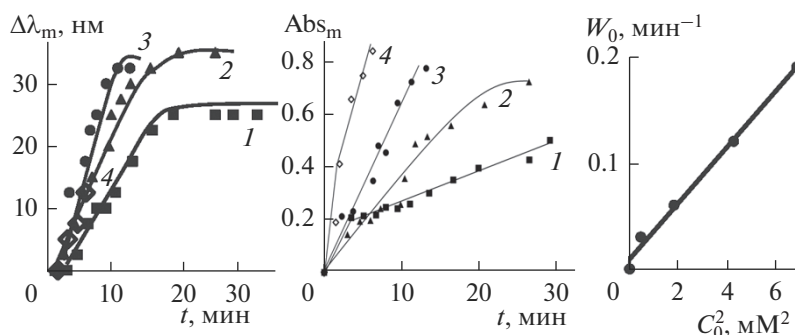


Рис. 2. Влияние концентрации нитрата серебра на величины гипсохромного сдвига $\Delta\lambda_m$, максимума поглощения A_m в ходе синтеза органозоля при 0.33 (1); 0.67 (2); 1.33 (3); 2.67 (4) mM AgNO_3 и скорость образования AgНЧ.

Значения λ_{max} и сдвига максимума $\Delta\lambda_{\text{max}}$ при образовании гидрозоля (смещение от 420 до 405 нм) и алкогидрозоля (от 485 до 450 нм) меньше, чем органозоля с трехкомпонентной дисперсионной средой (от 465 до 450 нм). Отметим, что для органозоля сдвиг максимума $\Delta\lambda_{\text{max}}$ — линейная функция времени, зависящая от начальной концентрации C_{0,AgNO_3} (рис. 2).

Временные зависимости оптического поглощения в максимуме A_{max} трех золей гладкие с резким начальным периодом. На постоянное значение λ_{max} спектров гидрозоля и алкогидрозоля выходят через 25 и 6 мин соответственно. Для органозоля наблюдалась линейная зависимость поглощения в максимуме в начальном периоде для всех C_{0,AgNO_3} (рис. 2).

Значения Ne в синтезе НЧАг гидрозоля увеличиваются с 5.34×10^{22} до 5.60×10^{22} (на 5%), в случае алко-гидрозоля рост Ne на 5–7%, а у органозоля, независимо от концентрации соли-прекурсора, повышение концентрации электронов проводимости в поверхностном слое НЧАг уже около 12–14%.

Гидрозоль. Анализ спектров показал, что в процессе образования гидрозоля временные зависимости параметров NV и γ антибатные, следова-

тельно, увеличение объемной доли частиц сопровождается уменьшением параметра γ , характеризующего дефектность поверхности частиц (рис. 2а). Кривые можно разбить на три участка. В начальном периоде временные зависимости спрямляются в полулогарифмических координатах, что говорит о выполнении *псевдопервого* кинетического порядка образования НЧАг. По тангенсу угла наклона были рассчитаны константы скорости образования частиц K_{NV} и залечивания поверхностных дефектов $K\gamma$, появляющихся в ходе их образования AgНЧ: их значения составляют 0.063 (1), 0.032 (2) мин^{-1} и 0.02 мин^{-1} соответственно. Важно отметить, что перед стабилизацией параметров в конце синтеза есть область *колебательного режима* протекания этих двух процессов.

Органозоль. Негладкие временные зависимости параметров Nv и γ были получены и при синтезе органозоля (рис. 3). В отличие от гидрозоля колебания параметров органозоля менее неперiodические и симбатные. Для удобства сопоставления кинетических зависимостей NV и γ , полученных для разных концентраций нитрата серебра мы представили их в виде относительных величин $NV^* = NV/NV_0$ и $\gamma^* = \gamma/\gamma_0$, где NV_0 и γ_0 — параметры первого спектра ($t \rightarrow 0$). Показанные на

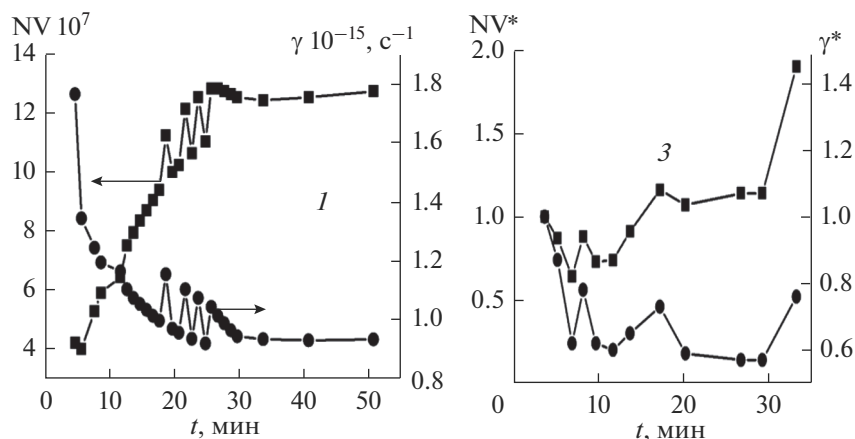


Рис. 3. Временные зависимости объемной доли частиц NV и коэффициента затухания плазменных колебаний γ в ходе синтеза гидрозоля (I) и органозоля (3).

рис. 3 зависимости NV^* и γ^* относятся к синтезу органозоля с начальной концентрацией нитрата серебра 0.33 М. Нестационарность образования Ag_n^0 имеет место и при синтезах с другими концентрациями нитрата серебра.

Колебательный режим изменения параметров наночастиц серебра в процессе образования золя можно проанализировать с использованием литературных источников, связанных с неравновесными процессами в системах с химическими реакциями [15–19]. Колебания концентраций реагентов и/или скорости реакции могут иметь различную форму: пилообразные, синусоидальные, прямоугольные и т.д. Колебательный режим химических реакций окислительно-восстановительного типа может наблюдаться в гомогенных и гетерогенных системах, в том числе каталитических, включая и ферментативные реакции.

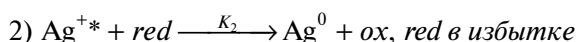
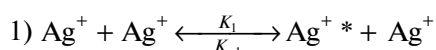
Для последних известен механизм взаимодействия фермента (энзима E) с двумя субстратами, когда один из субстратов ингибирует фермент (целевая реакция $S_1S_2E \rightarrow P/\text{продукт}/$, а образование комплекса S_1S_1E – реакция ингибирования). Система имеет два устойчивых стационарных состояния (триггер) и, если концентрация одного из субстратов является медленной переменной, система переходит в колебательный режим. По формальной аналогии с описанным выше примером нами было рассмотрено гетерогенно-каталитическое образование из ионов серебряных наночастиц и предложена 5-стадийная схема, в которой танин *red* участвует в реакции восстановления как адсорбированное вещество *red-s*. Его адсорбция происходит на суб-центре (зародыше) или кластере Ag_n^0 с адсорбированным ионом Ag^+ . Продуктом реакции является Ag_{n+1}^0 с увеличивающимся во времени числом атомов металла n .

1. $Ag_V^+ \rightleftharpoons Ag_S^+$ (адсорбция ионов серебра);
2. $red_V \rightleftharpoons red-s$ (адсорбция восстановителя);
3. $Ag_S^+ + (Ag_n^0)^* \rightleftharpoons Ag_S^+ - Ag_n^0$ (образование комплекса ион серебра-НЧ);
4. $Ag_S^+ - Ag_n^0 + red-s \rightleftharpoons Ag^0 - Ag_n^0 - ox - Ag_{n+1}^0 + ox$ (стадия восстановления – взаимодействие адсорбированного восстановителя и комплексом с образованием продукта Ag_{n+1}^0);
5. $Ag_S^+ - Ag_n^0 + Ag_S^+ \rightleftharpoons Ag_S^+ - Ag_n^0 - Ag_S^+$ (стадия ингибирования комплекса адсорбцией второго иона серебра).

Нестационарный процесс образования наночастиц серебра в реакции химического восстановления с органическим восстановителем, который детализируют рассчитанные из спектров параметры NV и γ , обнаружен нами впервые. Отметим, что периодические изменения свойств дисперсной системы относятся не только к концентрации наночастиц (продукт реакции), но и к коэффициенту затухания плазменного резонанса, т.е. состоянию формирующейся поверхности частиц.

На основании негладких временных зависимостей параметров NV^* и γ^* органозоля сложно определить кинетический порядок. Анализ концентрационной зависимости начальной скорости образования $НЧAg$, рассчитанной по поглощению в максимуме (рис. 2) показал, что образование $НЧ$ серебра органозоля $mAg^+ \rightarrow Ag_m^0$ протекает по псевдоторому кинетическому порядку в интервале выбранных начальных концентраций Ag^+ соли-прекурсора (линеаризация в координатах $W - C_{AgNO_3}^2$ с $R^2 = 0.999$).

Второй кинетический порядок можно обосновать двухстадийным механизмом реакции восстановления серебра в органической среде. Первая стадия – образование реакционно-способного иона серебра Ag^{+*} (обратимая стадия), вторая – восстановление этого иона (необратимая, лимитирующая стадия):



$$\frac{d[\text{Ag}^{+*}]}{dt} = K_1[\text{Ag}^+]^2 - K_{-1}[\text{Ag}^{+*}][\text{Ag}^+] - K_2[\text{Ag}^{+*}] = 0$$

$$[\text{Ag}^{+*}] = \frac{K_1[\text{Ag}^+]^2}{K_{-1}[\text{Ag}^+] + K_2}, \text{ при } K_{-1}[\text{Ag}^+] \ll K_2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^{+*}] = \frac{K_1}{K_2} [\text{Ag}^+]^2.$$

$$W = K_2[\text{Ag}^{+*}] = K_1[\text{Ag}^+]^2.$$

Таким образом, по спектрам поглощения наночастиц серебра установлены особенности в кинетике образования AgНЧ в различных средах (водной, водно-спиртовой и органической), нестационарность процесса с изменением кинетического порядка процесса образования частиц золь при замене водной среды на неводную многокомпонентную органическую среду. Анализ спектров позволяет контролировать не только кинетику образования AgНЧ , но и изменение состояния их поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gharibshahi L., Saion E., Gharibshahi E., Shaari A.H., Matori K.A.* // *Materials*. 2017. V. 10. № 4. P. 402. <https://doi.org/10.3390/ma10040402>
2. *Zhang Y.-X., Yang Yu.-H.* // *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 45129–45144. <https://doi.org/10.1039/C7RA07551K>
3. *Mahmudin L., Suharyadi E., Utomo A.B.S., Abraha K.* // *J. Modern Physics*. 2015. V. 6. P. 1071–1076.
4. *Соколов А.В.* Оптические свойства металлов. М.: Изд. физ.-мат. лит. 1961. 464 с.
5. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука. 1986. 368 с.
6. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 3. С. 242.
7. *Степанов А.А.* Адсорбционная иммобилизация наночастиц серебра: закономерности и применение в химическом анализе. Канд. дис. 2015, МГУ. 141 с.
8. *Дементьева О.В., Филиппенко М.А., Карцева М.Е., Рудой В.М.* // *Коллоидный журнал*. 2009. Т. 71. № 4. С. 569–571.
9. *McFarland A.D., Van Duyne R.P.* // *Nano Letters*. 2003. V. 3(8). P. 1057–1062. <https://doi.org/10.1021/nl034372s>
10. *Cepriá G., Pardo J., Lopez A., Peña E., Castillo J.R.* // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. V. 230. P. 25–30.
11. *Yamamoto Y., Miura T., Teranishi T., Miyake M., Hori H., Suzuki M., Kawamura N., Miyagawa H., Nakamura T., Kobayashi K.* // *Phys. Rev. Lett*. 2004. V. 93. P. 116801.
12. *Ягодовский В.Д., Степанов В.М., Зубарев Ю.А.* // *Кинетика и катализ*. 1971. Т. 12. № 4. С. 942–947.
13. *Топорко А.В., Цветков В.В., Ягодовский В.Д.* // *Журн. физической химии*. 1997. Т. 71. № 6. С. 1095.
14. *Копонова Е.А., Nguyen N., Mikhalenko I.I.* // *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*. 2008. V. 44. № 2. P. 170–173. <https://doi.org/10.1007/s11124-008-2010-x>
15. *Жаботинский А.М.* Концентрационные колебания. Изд. Наука. Москва. 1974. 169 с.
16. *Белоусов Б.П.* Периодически действующая реакция и ее механизм. Автоволновые процессы в системах с диффузией. Горький. 1981. С. 178–186.
17. *Prigogine I., Stengers I.* Order out of chaos. Heinemann. London. 1984. 431 p.
18. *Слинько М.М.* Автоколебательные процессы в гетерогенных каталитических системах. Дис. ... докт. хим. наук. М. Ин-т хим. физ. им. Н.Н. Семенова РАН. 2003. 328 с. Москва, 2003.
19. *Slinko M.M., Makeev A.G., Peskov N.V.* Nonlinear phenomena in heterogeneous catalysis. В книге: *Complexity and Synergetics*. 2017. pp. 71–86.