

УДК 546.3 + 541.182.642

Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства

Б. Г. Ершов

БОРИС ГРИГОРЬЕВИЧ ЕРШОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института физической химии РАН (ИФХ РАН). Область научных интересов: химия высоких энергий, кинетика и механизм быстротекущих реакций, физикохимия наночастиц.

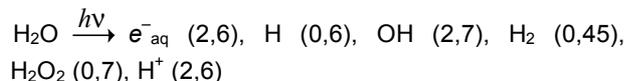
119991 Москва, Ленинский просп., 31, ИФХ РАН, тел. (095)429-93-44, факс (095)335-17-78,
E-mail ershov@ipc.rssi.ru

В последние годы интерес к изучению наноразмерных частиц существенно возрос. Это связано с тем, что открылись новые перспективные возможности использования наноматериалов во многих областях науки и техники, в частности, для получения эффективных и избирательных катализаторов, для создания элементов микроэлектронных и оптических устройств, для синтеза новых материалов. Растворы золь металлов, преимущественно золота, серебра и металлов платиновой группы, интенсивно изучались в прошедшем столетии. Среди методов их получения преобладают методы, основанные на восстановлении ионов металлов в растворах в присутствии высокомолекулярных соединений и ПАВ в качестве стабилизаторов, и приемы испарения и конденсации металлов. В начале 1990-х годов применение радиационно-химического метода восстановления позволило получить такой химически активный металл как кадмий в коллоидной форме в водном растворе и изучить его электронные, оптические и другие свойства [1]. Разработанный подход оказался продуктивным и его применение дало возможность за короткий срок существенно расширить круг металлов, получаемых в наноразмерном состоянии в водных растворах.

Исследования в указанном направлении в группе, возглавляемой автором настоящего обзора, развивались преимущественно в следующих двух направлениях: 1) изучение методом импульсного радиолиза механизма быстротекущих процессов нуклеации металлов при восстановлении ионов в полярных растворах, синтез кластеров различной сложности и их последовательная агрегация с выделением фазы металла; 2) получение наночастиц металлов в водных растворах и комплексное экспериментальное и теоретическое исследование их свойств, включая электронные, оптические и каталитические. Результаты исследований по первому направлению обобщены в обзорах [2, 3]. Поэтому в настоящем сообщении первоочередное внимание уделено результатам исследований по второму направлению и прежде всего получению устойчивых растворов наночастиц кобальта и никеля, изучению электронных и оптических свойств наночастиц различных металлов, а также каталитических свойств платины и палладия. Эти исследования в основном были выполнены в последние 3—4 года.

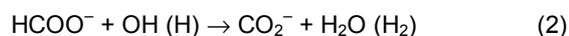
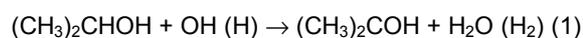
Радиационно-химическое восстановление ионов металлов в водных растворах. Образование золь металла

Радиационно-химическое восстановление (или окисление) ионов металлов в водных растворах осуществляется ионными и радикальными частицами, которые генерируются под действием ионизирующего излучения. В общем виде процесс генерации активных частиц может быть выражен в виде следующей схемы:



где в скобках приведены значения первичных радиационно-химических выходов продуктов радиолиза воды или разбавленных растворов в расчете на 100 эВ поглощенной энергии для легких видов излучения (γ -лучей или ускоренных электронов), линейная передача энергии для которых мала.

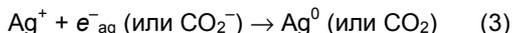
Образующиеся гидратированный электрон и атом водорода имеют высокие восстановительные потенциалы (–2,9 и –2,3 В, соответственно), а гидроксильный радикал, напротив, обладает высокой окислительной способностью (1,9 В) [4]. Для создания благоприятных условий для восстановления ионов металлов в воду добавляют органические соединения (спирты или соли органических кислот), которые являются эффективными акцепторами радикалов ОН. Их взаимодействие обеспечивает трансформацию сильного окислителя — радикала ОН в органический радикал, обладающий свойствами восстановителя. Заметим, что атомы Н также реагируют с органическими соединениями с образованием тех же радикалов. Таким образом, при использовании, например, изопропилового спирта или формиат-ионов, в результате протекания реакций



инициированных действием на водный раствор ионизирующего излучения, в нем генерируются только восстановительные частицы: e^-_{aq} и радикалы $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ или

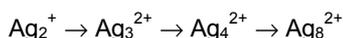
CO_2^- , восстановительные потенциалы их равны, соответственно, $-1,4$ и $-1,9$ В [4].

Зная мощность поглощенной дозы, легко рассчитать, исходя из величин радиационно-химических выходов, концентрацию возникающих радикалов-восстановителей в единицу времени облучения раствора. Радиационно-химическое восстановление ионов металлов происходит в реакциях одноэлектронного переноса, например:



Атомы и ионы в необычных и неустойчивых состояниях окисления, образующиеся на начальном этапе восстановления ионов металлов в водном растворе, являются источником формирования наночастиц [2]. Для их изучения также, как и реакций с их участием, используется метод импульсного радиолиза. Установлено, что выделению металла предшествует ряд промежуточных стадий образования, как правило, неустойчивых малых кластеров. В процессе их последовательного слияния формируются все более крупные частицы вплоть до появления квазиметаллических и далее наноразмерных частиц [3]. Проиллюстрируем механизм нуклеации металла на примере серебра.

Установлено, что возникающие в реакции (3) атомы Ag^0 далее в результате последовательных превращений дают семейство «магических» кластеров [5—9]:



Кластер Ag_8^{2+} оказывается достаточно устойчивым, его время жизни измеряется десятками минут. Спектры поглощения (рис. 1) иллюстрируют исчезновение этого кластера (полосы при 290 и 325 нм), которое сопровождается появлением вначале широкой полосы при 350—370 нм, принадлежащей квазиметаллическим частицам, и далее полосы поглощения с максимумом при 390 нм. Последняя принадлежит золям серебра и обусловлена поглощением света электронами проводимости (поверхностными плазмонами). Высокая плотность элек-

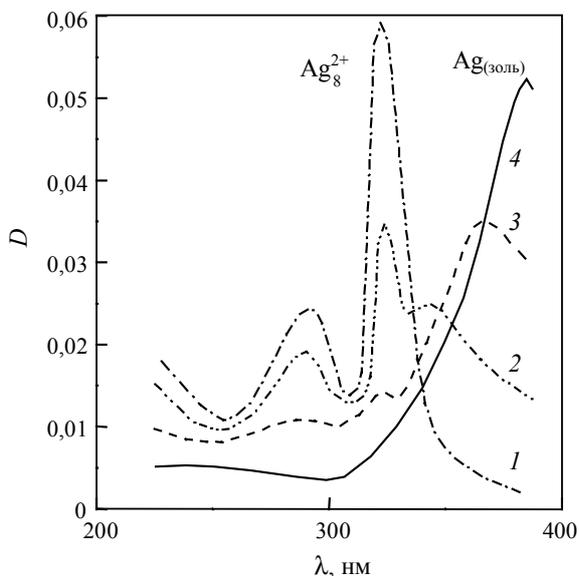


Рис. 1. Спектры поглощения раствора соли серебра после воздействия электронного импульса (трансформация кластеров Ag_8^{2+} в золь серебра).

Раствор $1 \cdot 10^{-4}$ М AgClO_4 + 0,1 М изопропилового спирта. Продолжительность облучения: 6 с (1), 1 мин (2), 5 мин (3), 15 мин (4). В результате облучения образуется $4 \cdot 10^{-6}$ М e^-_{aq} и радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$

тронных уровней в квазиметаллических частицах приближает их по свойствам к наноразмерным металлическим частицам, в которых электронные уровни вырождены, валентные электроны обобществлены и существуют как электроны проводимости. Изменения электронного состояния в ряду «кластер—квазиметаллическая частица—наночастица» ярко проявляются в оптических спектрах: индивидуальные узкие оптические полосы, свойственные кластерам различной сложности, переходят по мере увеличения размера кластера в широкие оптические полосы, характерные для квазиметаллических частиц, и далее в полосу поглощения плазмонов, уже отвечающую металлическому состоянию.

Описанная картина отражает переход атомно-молекулярных свойств частицы, составленной из n атомов металла, к свойствам компактного металла при увеличении значения n . Частицы $\text{Au}_{18}\text{Ag}_{20}$ [10] и Au_{55} [11] уже имеют выраженное поглощение поверхностных плазмонов. Кластеры с атомно-молекулярными электронными характеристиками содержат примерно 8—13 атомов. Поэтому можно заключить, что частицы промежуточного размера проявляют квазиметаллические свойства. Именно эти частицы, по-видимому, служат зародышами металлической фазы, основными отличительными признаками которых являются наличие физической поверхности раздела и способность к восстановлению сорбированных ионов металла, т.е. способность зародышей к росту. Присутствие индифферентного электролита NaClO_4 , а также ионов OH^- , SO_4^{2-} , HCOO^- и др., которые склонны к специфической сорбции на металле, ускоряет процесс нуклеации серебра или другого металла. Механизм нуклеации других металлов изучен в меньшей степени, однако и для них отмечается наличие тех же общих стадий формирования промежуточных кластеров различной сложности [3].

Радиационно-химическое восстановление многих ионов металлов в водных растворах в присутствии стабилизаторов приводит к образованию золь металлов. Этот способ получения металлических наночастиц имеет ряд несомненных преимуществ, что обеспечило его достаточно широкое применение. К числу достоинств можно отнести, по крайней мере, следующие. Во-первых, вводимые в исходный раствор добавки не загрязняют образующиеся металлические золи, что неизбежно при использовании NaBH_4 и других восстановителей. Во-вторых, при облучении радикалы-восстановители генерируются равномерно по объему раствора, что позволяет избежать локальных пересыщений, создаваемых при обычном проведении восстановительной реакции. В-третьих, простота проведения эксперимента — реакционный сосуд с вакуумированным раствором помещают на источник излучения, восстановительный процесс заканчивается после удаления раствора от источника излучения. В-четвертых, приготовленные растворы, содержащие в необходимой концентрации органические соединения, практически прозрачны даже в глубоком ультрафиолетовом свете, что позволяет успешно применять для исследования золь наиболее информативный метод электронной спектроскопии. Радиационно-химический метод полезно дополняет другие приемы получения металлических наночастиц (фотохимические, электрохимические, сонохимические и др.); использование для этих целей разнообразных восстановителей и стабилизаторов; восстановление в обратных мицеллах и многие другие.

Наночастицы кобальта и никеля

При γ -облучении деаэрированных $2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ M растворов $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, содержащих 10^{-3} — 10^{-1} M HCOONa , происходит восстановление ионов металлов с образованием частиц металла с широким распределением по размерам — от 6 и до 30 нм (электронно-микроскопические исследования). С течением времени металл постепенно выделяется на дне и стенках сосуда.

Внесение добавки (10^{-4} — 10^{-3}) M стабилизатора (полиэтиленимин, поливиниловый спирт, полиакрилат или поливинилсульфат) делает коллоидные растворы никеля и кобальта устойчивыми. При этом формируются сферические частицы с узким распределением по размерам и средним диаметром 2—4 нм, которые пространственно отделены друг от друга.

Оптические свойства и реакционная способность. На рис. 2 показаны спектры поглощения наночастиц никеля и кобальта. Поглощение никеля [12] имеет максимум при 215 ± 5 нм, а значение коэффициента экстинкции ϵ , отнесенное к концентрации атомов металла, при указанной длине волны составляет $4,8 \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Кроме того, имеется слабо выраженное плечо приблизительно при 350 нм. Спектр золей кобальта [13, 14] представляет собой монотонно спадающее в длинноволновую область поглощение без наличия максимума, $\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при 200 нм. Оптические спектры золей никеля и кобальта обусловлены межзонными электронными переходами и резонансным поглощением плазмонов. В отличие от золей золота и серебра в их спектрах отсутствует инди-

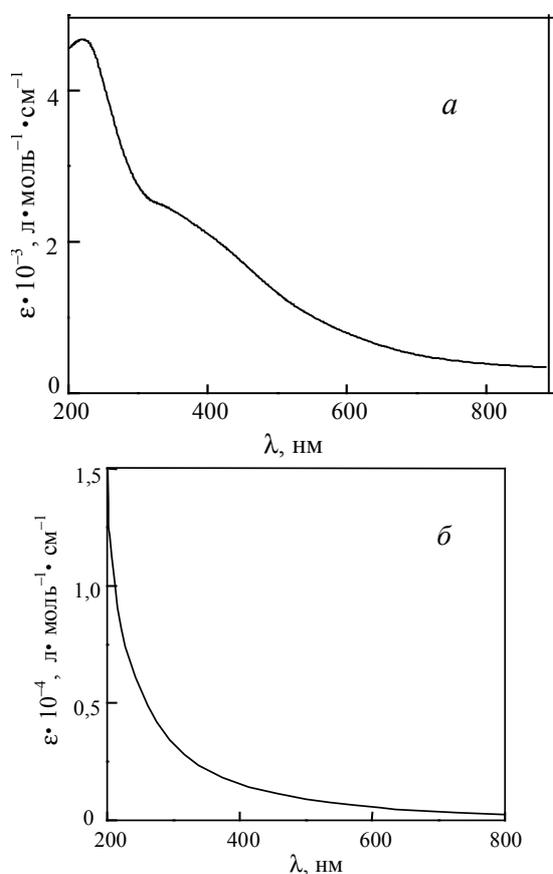
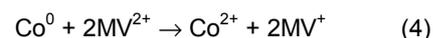


Рис. 2. Спектры поглощения наночастиц никеля (а) и кобальта (б) в воде

видуальная полоса поглощения плазмонов, что можно рассматривать как следствие менее выраженного свободного состояния электронов в них. Экспериментальные спектры находятся в хорошем согласии с рассчитанными по теории Ми [12—14].

Наночастицы никеля и кобальта более выражено, чем массивные металлы, проявляют восстановительные свойства. Так, они легко окисляются кислородом и пероксидом водорода. В случае кобальта при этом наблюдается образование наночастиц CoO (полоса с максимумом при 210 нм и плечом при 350 нм, см. рис. 2). По-видимому, и при окислении наночастиц никеля образуется малорастворимый оксид металла NiO .

В щелочной среде золи металлов восстанавливают в одноэлектронном процессе катионы метилвиологена (MV^{2+})



Отметим, что взаимодействие с метилвиологеном золей кадмия, таллия и свинца, стандартные потенциалы которых близки к таковым для никеля и кобальта, происходит практически мгновенно. Для кобальта и никеля этот процесс завершается за сутки.

Коллоидные никель и кобальт восстанавливают ионы серебра с образованием коллоидных частиц серебра. Реакция развивается достаточно медленно. Из рис. 3 видно, что в ходе реакции интенсивность полосы поглощения золя серебра увеличивается, максимум ее сужается и смещается от 420 к 390 нм. Как показывают электронно-микроскопические исследования, в первую очередь исчезают самые маленькие частицы никеля, а для относительно крупных частиц фиксируется появление смешанных агрегатов, представляющих собой контактную пару из серебра и никеля.

Изменение положения полосы поглощения коллоидного серебра на начальном этапе его образования в реакции золей никеля с ионами серебра можно связывать с тем, что на этой стадии возникают серебряно-никелевые агрегаты. Сдвиг полосы поглощения в видимую спектральную область («красный сдвиг») по сравнению с поглощением «чистых» золей серебра свидетельствует о снижении плотности электронов в металле. Подобные оптические эффекты наблюдаются при адсорбции на поверхности частиц серебра некоторых

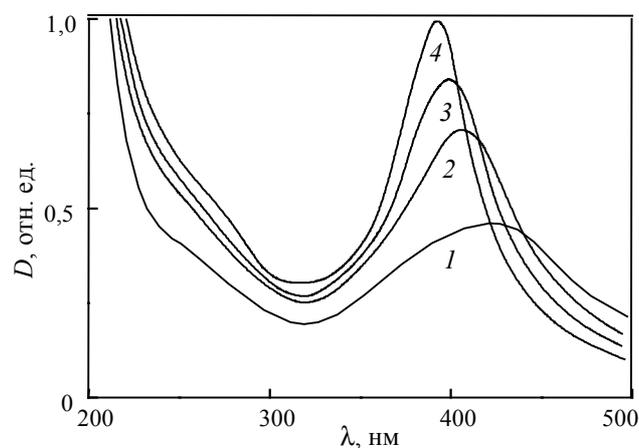


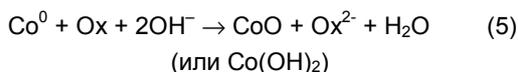
Рис. 3. Спектры поглощения золей серебра, образующихся при взаимодействии Ag^+ с золями никеля.

В раствор Ni^0 ($1 \cdot 10^{-4}$ M) вводили AgClO_4 ($5 \cdot 10^{-4}$ M). Спектры регистрировали спустя 2 мин (1), 15 (2), 30 (3), 120 мин (4)

соединений или ионов металлов, которые также изменяют электронную плотность в них и влияют на положение уровня Ферми. Доля серебряно-никелевых агрегатов уменьшается со временем, в результате образуются золи, состоящие только из частиц серебра, имеющие полосу с максимумом при 390 нм.

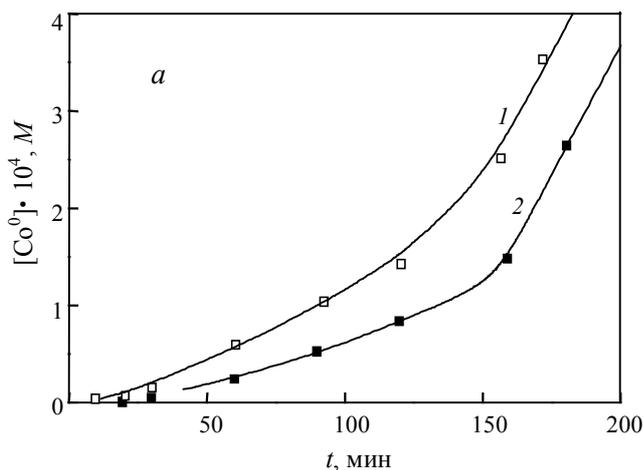
Следует заметить, что ранее были разработаны методы синтеза металлических частиц, включающих два и более металлов [15, 16]. Они имеют структуру луковицы, в которой ядро, состоящее из одного металла, покрыто слоями менее благородных металлов. При этом важно, что в растворе присутствуют только ионы металла, составляющего мантию такой частицы, т.е. менее благородного металла, чем металл, из которого состоит ядро. В нашем случае частица состоит из двух металлов, имеющих общую границу контакта. Стандартные потенциалы металлов такой электрохимической контактной пары существенно отличаются от стандартных потенциалов индивидуальных металлов (напомним, что $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{\text{ТВ}}) = -0,25 \text{ В}$, $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{ТВ}}) = 0,799 \text{ В}$), а в растворе присутствуют в избытке ионы обоих металлов. Такая термодинамически неустойчивая и тем не менее достаточно долго существующая в водном растворе ультрамалая смешанная металлическая частица наблюдается экспериментально, как мы полагаем, впервые.

Реакции наночастиц с окислителями развиваются, вероятно, по электрохимическому механизму. Коррозионному растворению наночастиц никеля и кобальта препятствует образование на их поверхностях защитной нерастворимой и плотной пленки оксида, возникающей в результате реакции с окислителем (Ох)



Как видим, и в наноструктурном состоянии эти металлы проявляют ряд особенностей в химических свойствах, вызванных теми же причинами, что и в случае компактных металлов.

Механизм радиационно-химического восстанов-



ления ионов Co^{2+} и Ni^{2+} в водном растворе. Восстановление ионов Co^{2+} осуществляется в присутствии формиат-ионов; процесс не идет, если в качестве акцепторов радикалов ОН используются спирты. Началу образования металла предшествует индукционный период (рис. 4а), это справедливо для растворов, содержащих $2 \cdot 10^{-4}—5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$. Следовательно, восстановление развивается в автокаталитическом режиме — появление золь металлов и увеличение их концентрации ускоряет процесс.

Реакция восстановления Ni^{2+} протекает как в присутствии спирта, так и с участием формиат-ионов (рис. 4б). В случае проведения реакции со спиртом ее развитию предшествует индукционный период, последний отсутствует в системе с формиат-ионами.

Необычная кинетика восстановления кобальта и никеля объясняется соотношением восстановительных потенциалов их промежуточных форм окисления и восстановительных потенциалов возникающих органических радикалов — $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ в системе с изопропиловым спиртом и CO_2^- в присутствии формиат-ионов. Сравним их значения. Расчет потенциалов пар $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ из стандартных восстановительных потенциалов

$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{\text{ТВ}}) = -0,25 \text{ В}$ и $E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}_{\text{ТВ}}) = -0,277 \text{ В}$ (путем вычитания из них энергии атомизации металлов в газовой фазе, допуская, что энергия сольватации атомов в воде близка к нулю) дает значения

$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = -2,2 \text{ В}$ и $E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0) = -2,33 \text{ В}$, т.е. потенциалы оказываются существенно более отрицательными, чем для массивных металлов.

Известно [3], что $E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+) \approx -1,8 \text{ В}$. Поскольку $E^0(\text{Co}^+/\text{Co}^0) = 2 E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+) - E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+)$,

получаем $E^0(\text{Co}^+/\text{Co}^0) \approx -2,9 \text{ В}$. Восстановительный потенциал ион-радикала CO_2^- составляет $-1,9 \text{ В}$. Значит, только гидратированный электрон ($-2,9 \text{ В}$) способен эффективно восстанавливать ион Co^{2+} . Действительно, методом импульсного радиолита было доказано проте-

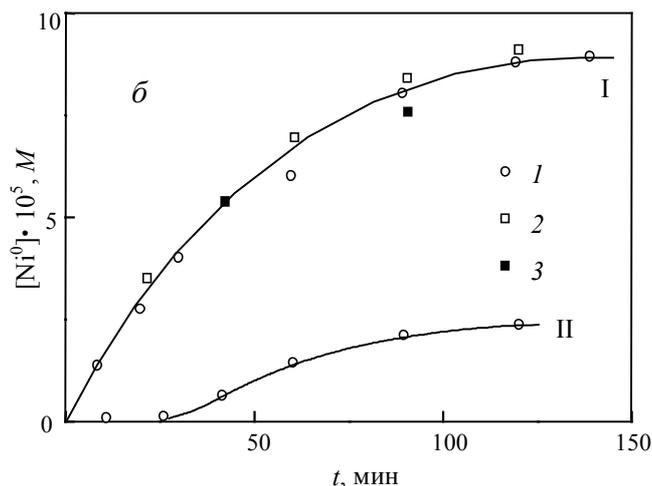


Рис. 4. Зависимость концентрации коллоидного кобальта (а) и коллоидного никеля (б) от продолжительности γ -облучения реакционного раствора.

Для а: растворы $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ в концентрации $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ (1) и $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ (2) с добавками HCOONa ($1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$) и полиакрилата ($1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$). Мощность поглощенной дозы 1 кГр/ч , за 1 мин облучения образуется $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ $e^-_{\text{ақ}}$ и $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ CO_2^- .

Для б: растворы $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ в концентрации $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ с добавками полиэтиленимина (1), полиакрилата (2), поливинилового спирта (3), HCOONa (I) или изопропилового спирта (II). Мощность поглощенной дозы $0,5 \text{ кГр/ч}$, за 1 мин облучения образуется $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ $e^-_{\text{ақ}}$ и $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ CO_2^- .

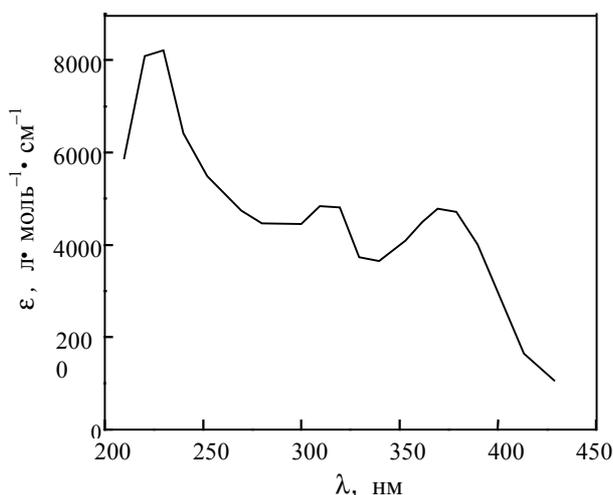
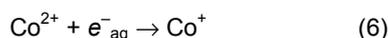


Рис. 5. Спектр поглощения иона Co^+ .

Раствор $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M Co}(\text{ClO}_4)_2 + 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M HCOONa}$. Спектр зарегистрирован спустя 1 мкс после действия электронного импульса

вание реакции ($k = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [14]



На рис. 5 приведен спектр поглощения иона Co^+ . Он включает полосы с максимумами при 310 нм ($\epsilon = 4,4 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и 370 нм ($\epsilon = 4,8 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и на него налагается поглощение ион-радикала CO_2^- ($\lambda_{\text{макс}} = 235 \text{ нм}$ и $\epsilon = 3,0 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Близость значений потенциалов пар $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ и $\text{CO}_2/\text{CO}_2^-$ не позволяет с определенностью указать вероятное направление реакции

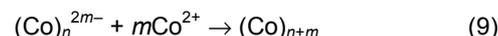


Можно полагать, что оно в значительной степени определяется концентрационным соотношением участвующих реагентов, а также вкладом конкурирующей реакции рекомбинации радикалов CO_2^- . Спад поглощения ионов Co^+ происходит по реакции второго порядка как в случае спиртов, так и формиат-ионов, используемых для акцептирования радикалов OH и атомов H . Из рассчитанных нами величин потенциалов следует, что Co^0 обладает большей восстанавливающей способностью, чем ион Co^+ . Таким образом, диспропорционирование ионов Co^+ термодинамически невыгодно, поскольку экзотермичность перехода $\text{Co}^+ \rightarrow \text{Co}^{2+}$ меньше эндотермичности перехода $\text{Co}^+ \rightarrow \text{Co}^0$. В этих условиях предпочтительным оказывается окисление ионов Co^+ в реакции с органическими радикалами, так как восстановительные потенциалы последних недостаточны, чтобы восстановить Co^+ . Константы скоростей реакций иона Co^+ с радикалами CH_2OH , CH_3CHOH , $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{OH}$, получаемыми из метилового, этилового, изопропилового и *трет*-бутилового спиртов, соответственно, равны ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) $9,6 \cdot 10^9$; $8,9 \cdot 10^9$; $8,1 \cdot 10^9$; $5,8 \cdot 10^9$, а с CO_2^- $1,8 \cdot 10^{10}$. Таким образом, ионы Co^+ возникают только в реакции (6) и они быстро окисляются в реакции со спиртовыми радикалами и CO_2^- .

Термодинамически выгодным оказывается восстановление ионов Co^{2+} на частицах золя металла. Существует конечная вероятность появления зародышей металла, в том числе и на поверхности реакционного сосуда, микропримесей или структурных неоднородностях раствора. Возникновению зародышей отвечает

индукционный период, наблюдаемый в экспериментах по γ -облучению растворов $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, содержащих формиат-ионы. Образующие золи металла способны катализировать на поверхности частиц те реакции восстановления, которые по термодинамическим причинам не осуществляются в объеме или происходят слишком медленно. Эти причины вызваны различием в потенциалах окислительно-восстановительных пар на поверхности и в объеме раствора: стандартный потенциал $E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}_{\text{об.}}) = -0,277 \text{ В}$, а $E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0) = -2,33 \text{ В}$. Таким образом, восстановление ионов Co^{2+} на частицах золя металла (микроэлектрод) оказывается существенно более энергетически выгодным, чем в объеме раствора до атомарного состояния.

Участие ион-радикалов CO_2^- в восстановлении ионов Co^{2+} в водном растворе, как мы предполагаем, преимущественно ограничивается реакциями, катализируемыми золями металла. Такие реакции имеют электрохимическую природу и связаны с передачей электронов от частиц-восстановителей золю металла и зарядением последнего до потенциала, необходимого для протекания на нем последующей реакции восстановления. Этот процесс можно выразить следующими реакциями:

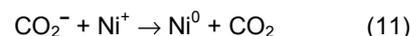


Реакции данного типа уже наблюдались. Укажем, в частности, что при зарядении микроэлектродов (золей серебра или золота) путем разряда на них органических радикалов, получаемых радиационно-химическим способом при облучении водных растворов, достигается потенциал, при котором происходит восстановление воды с образованием молекулярного водорода [17–20]. Предлагаемый механизм радиационно-химического восстановления ионов Co^{2+} с учетом каталитического действия золей металла позволяет объяснить наблюдаемое ускорение с увеличением содержания золей в растворе.

Сходными причинами объясняются особенности радиационно-химического восстановления ионов Ni^{2+} в растворах, содержащих формиат-ионы и спирт. Потенциал $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+)$ оценен примерно в $-2,7 \text{ В}$ [2]. Расчет потенциалов для пар $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ и Ni^+/Ni^0 дает значения $-2,2$ и $-1,7 \text{ В}$, соответственно. Таким образом, ионы Ni^{2+} в растворах, содержащих ионы HCOO^- или спирт, восстанавливаются только в реакции ($k = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$):

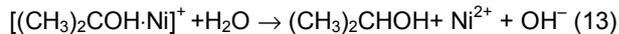
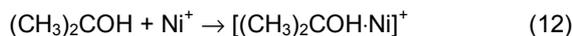


В присутствии HCOO^- далее имеет место реакция, приводящая к образованию атомов металла ($k = 6,6 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$):



Затем происходит формирование металлических золей. Таким образом, e^-_{aq} и CO_2^- , возникающие при радиолитическом восстановлении ионов HCOO^- , эффективно используются в реакциях восстановления ионов Ni^{2+} и поэтому не наблюдается индукционного периода. В растворе, содержащем изопропиловый спирт, потенциал радикала $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ($-1,4 \text{ В}$) оказывается недостаточным для восстановления не только иона Ni^{2+} ,

но и Ni^+ . В отличие от CO_2^- , этот радикал окисляет ион Ni^+ через промежуточную стадию образования никель-органического комплекса:



Следовательно, присутствие изопропилового спирта не благоприятствует восстановлению ионов Ni^{2+} . Однако при длительном облучении (индукционный период) появляются частицы металла, которые в дальнейшем катализируют восстановление ионов Ni^{2+} (автокаталитический механизм).

Последовательное укрупнение кластеров никеля и кобальта, предшествующих наночастицам, сопровождается снижением их химического потенциала, что делает процесс нуклеации термодинамически выгодным.

Наночастицы платины и палладия

Ультрамалые частицы платины и палладия проявляют уникальные каталитические свойства (чрезвычайно высокая активность и селективность). Поэтому физикохимия наночастиц этих металлов привлекает особо пристальное внимание исследователей.

Оптические спектры поглощения. Несмотря на интенсивные исследования золей платины и палладия в водных растворах на протяжении нескольких последних десятилетий, их электронные спектры поглощения не были известны. Это объясняется тем, что при получении и стабилизации золей использовались соединения, которые сами имели интенсивное поглощение в УФ-области. Поэтому практически доступной оставалась лишь видимая область. И только относительно недавно измерены спектры золей палладия [21, 22] и платины [23] (рис. 6 и 7). При радиационно-химическом восстановлении ионов Pd^{II} и Pt^{II} наблюдается образование сферических частиц со средним размером 2–4 нм, а при химическом восстановлении водородом размер достигает примерно 8 нм. Спектры представляют собой полосу с максимумом при 215 нм ($\epsilon = 5,8 \cdot 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) для платины и полосу при 230 нм ($\epsilon = 6,1 \cdot 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) для палладия, которые плавно спадают в длинноволновую область.

Известна способность платины и палладия раство-

рять в себе большие количества водорода. Было найдено, что спектр поглощения наночастиц платины при этом не претерпевает заметных изменений, что, возможно, свидетельствует о несущественном изменении электронных свойств металла. Что касается палладия, то интенсивность поглощения наночастиц этого металла при насыщении водородом уменьшается, максимум уширяется и полоса поглощения смещается к 265 нм ($\epsilon = 4,3 \cdot 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Наблюдаемое «красное» смещение полосы указывает, скорее всего, на частичное связывание электронов сорбатом. Можно говорить о некоторой «деметаллизации» и возникновении ковалентной связи между атомами металла и водорода. Таким образом, есть основания полагать, что катализ реакций гидрирования осуществляется за счет не металлической, а гидридной формы нанокластеров палладия.

В связи с тем, что платину и палладий в наноразмерном состоянии рассматривают как весьма перспективные материалы для катализа и в настоящее время предпринимаются успешные попытки направленного синтеза частиц определенного размера и формы с целью изучения их селективности и активности в катализе, важно знать параметры их оптического поглощения.

Оптические свойства коллоидных систем и влияние на них фактора размера и формы частиц традиционно изучались на золях серебра и золота — удобных модельных объектах [24–26]. Серебро и золото в коллоидной форме в воде обнаруживают узкие и отчетливые полосы поглощения в ультрафиолетовой или видимой областях. Электроны в них существуют в свободном состоянии в форме электронного газа. Для малых сферических частиц этих металлов положение максимума полосы плазмонного поглощения определяется условием $\epsilon_1 = -2n_0^2$ (ϵ_1 — действительная часть диэлектрической постоянной металла, n_0 — показатель преломления среды).

Для металлов с менее свободными электронами наблюдаются преимущественно широкие области поглощения, плавно спадающие в видимую область. Характерной особенностью их является заметное изменение величин ϵ_1 и ϵ_2 (мнимая часть диэлектрической постоянной металла) от длины волны света во всей оптической области и, как следствие этого, перекрывание поглощений, обусловленных межзонными электронными

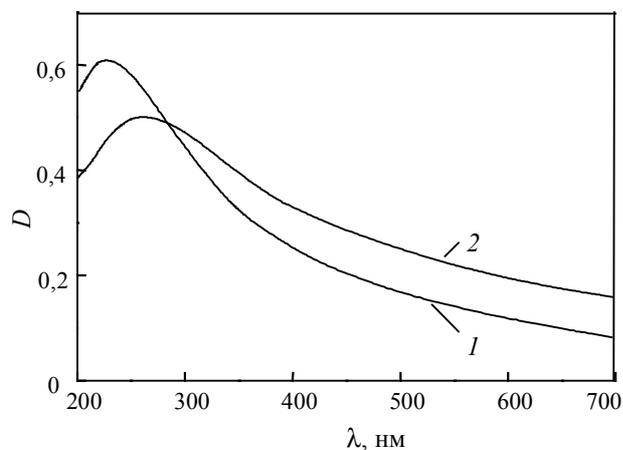


Рис. 6. Спектры поглощения наночастиц палладия (1) и палладия, насыщенного H_2 (2).

Раствор $1 \cdot 10^{-4} \text{ M Pd}^0 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ полиакрилата натрия

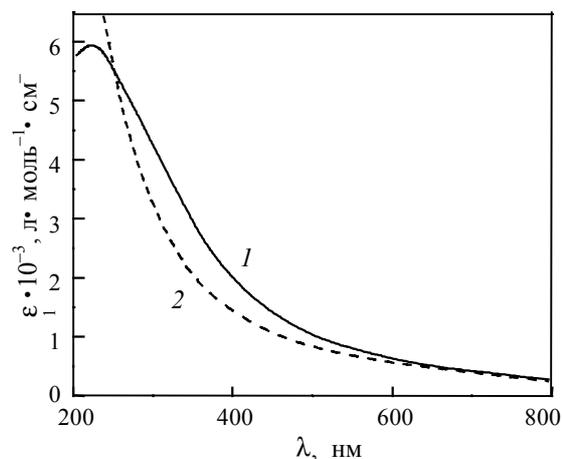


Рис. 7. Спектры поглощения наночастиц платины, стабилизированных полиэлектролитами (полиакрилат или полиэтиленмин) (1) и анионами лимонной кислоты («цитратные» золи) (2)

переходами и резонансным поглощением плазмонов. Таким образом, оптическое поглощение этих металлов носит смешанный характер, а положение пиков поглощения или областей поглощения не соответствует в точности выполнению требования $\epsilon_1 = -2n_0^2$. Именно к таким металлам относятся палладий и платина.

Нами были проведены систематические теоретические исследования электронных спектров поглощения наночастиц палладия [27] и платины [28]. Для сферических частиц они рассчитывались по теории Ми из спектральной зависимости оптических констант объемного металла в воде [24—26]. Оптические свойства металлических частиц, имеющих форму эллипсоидов вращения, вычислялись в рамках теории Ганса [29], которая представляет собой расширение теории Ми и учитывает геометрию частицы. Было найдено [27, 28], что рассчитанные спектры частиц указанных металлов диаметром до 10 нм, совпадают с экспериментальными. С увеличением размера частиц полосы поглощения смещаются в видимую область. Происходит также общее уширение спектра и уменьшение коэффициента экстинкции. Сферические частицы диаметром 50 нм должны иметь широкую полосу поглощения с максимумом примерно при 450 нм. Для более крупных частиц характерно бесструктурное поглощение во всем оптическом диапазоне и визуально они фиксируются как всем известные «черни». Общее ослабление света крупными частицами платины вызвано истинным поглощением и рассеянием. С увеличением размера частиц относительный вклад рассеяния возрастает.

На рис. 8 показаны рассчитанные спектры поглощения частиц платины, имеющих форму вытянутых эллипсоидов вращения (объем частиц во всех случаях равен объему сферической частицы диаметром 10 нм). Наблюдается расщепление полосы, вызванное поперечным и продольным резонансом. По мере вытягивания частицы полоса продольного резонанса смещается в сторону длинных волн. Однако расщепление очень слабое и полоса оказывается очень широкой по сравнению с тем, что наблюдается для спектров серебра и золота [24—26]. Это вызвано тем, что в отличие от указанных металлов вклад поглощения плазмонов в спектр платины не является определяющим. Отмеченные особенности электронных спектров поглощения крупных сферических или вытянутых частиц палладия и платины характерны также для кобальта и никеля.

Интересно отметить, что в спектре гигантского ка-

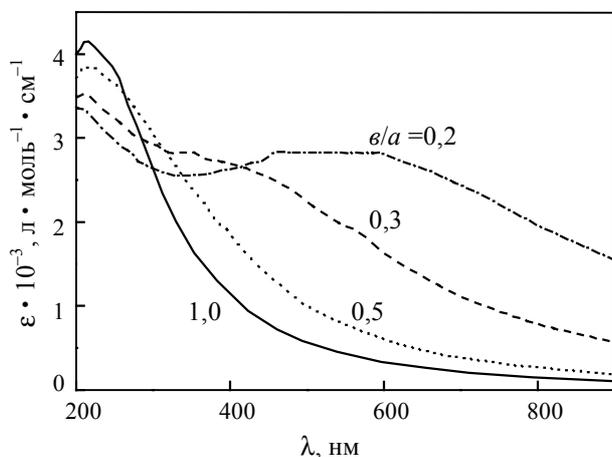


Рис. 8. Теоретические спектры оптического поглощения вытянутых наночастиц платины в воде при разных отношениях размеров осей эллипсоидов вращения (v/a)

тионного кластера $[Pd_{561}Phen_{60}](OAc)_{180}$ (Phen=1,10-фенантролин), состав и строение которого установлены в работах [30—33], преобладает типичное для наночастиц палладия поглощение во всей оптической области, плавное нарастающее при переходе к коротким длинам волн [34]. Оно несколько осложнено дополнительным поглощением входящих в его состав лигандов (Phen и AcO). Средний размер металлоостова кластера составляет 2,5 нм. Полученные результаты указывают на «металлическое» состояние атомов палладия в кластере, т.е. валентные электроны в нем находятся в несвязанном, типичном для металла состоянии.

Природа наночастиц платины и каталитическая активность. Коллоиды и кластеры металлов платиновой группы обнаруживают высокую каталитическую активность и избирательную способность по отношению ко многим реакциям (см., например, [35, 36]).

Ранее в работе [23], выполненной с нашим участием, сообщалось, что коллоидные частицы платины, синтезированные разными способами, заметно различаются по своей реакционной и каталитической активности. Так, «радиолизные» коллоиды, полученные при радиационно-химическом восстановлении ионов Pt^{II} в присутствии полиакрилата или полифосфата в качестве стабилизирующей добавки, окисляются затем примерно на 30% кислородом. Этого не происходит ни с «водородными» коллоидами, полученными путем восстановления водородом в присутствии тех же стабилизаторов, ни с «цитратными» коллоидами, полученными при восстановлении ионов Pt^{IV} в присутствии лимонной кислоты. Оказалось также, что «радиолизные» коллоиды восстанавливают $Au(CN)_2^-$ в атмосфере аргона с образованием коллоидного золота, но не катализируют восстановление $Au(CN)_2^-$ водородом. Напротив, «водородные» коллоиды платины сами не восстанавливают ионы $Au(CN)_2^-$, но катализируют их восстановление водородом. Указанные различия в химической активности «радиолизных» и «водородных» коллоидов были объяснены заметным различием в размере и форме частиц (первые — частицы нерегулярной формы, диаметр 2—4 нм, вторые — частицы сферической формы, средний диаметр 8 нм).

«Цитратные» коллоиды, имеющие практически монодисперсное распределение сферических частиц и средний размер 2,5 нм, тем не менее, существенно отличаются по своим свойствам от «радиолизных» и «водородных» коллоидов. Например, они сами (без предварительного инициирования) не восстанавливают $Au(CN)_2^-$ и не катализируют восстановление этих ионов водородом. «Радиолизные» и «водородные» коллоиды катализируют автоокисление изопропилового спирта с образованием ацетона, а «цитратные» коллоиды не проявляют этой способности. Особенности реакционной активности «цитратных» коллоидов связывают с окислением их поверхности в процессе синтеза в условиях контакта с кислородом воздуха.

Нами было продолжено изучение каталитической активности указанных частиц платины. В качестве объекта исследования была выбрана реакция восстановления иона метилвиологена (MV^{2+}) водородом в щелочном растворе, катализируемая наночастицами платины различной природы



Было найдено, что в случае «радиолизных» и «водородных» коллоидов платины сразу после напуска водорода наблюдается образование продукта восстановления – катион-радикалов MV^+ , они фиксируются по появлению характерного интенсивного поглощения с максимумом при 600 нм. Скорость реакции возрастает при увеличении концентрации коллоидной платины. Существенно по-иному протекает реакция в присутствии «цитратных» коллоидов. Здесь обнаруживается индукционный период, составляющий примерно 25 мин (рис. 9, кривая 1). Затем начинается процесс образования катион-радикалов MV^+ , а спустя несколько минут наблюдается замедление реакции и достижение «псевдоравновесного» состояния. После перемешивания раствора происходит новый скачок в образовании продукта реакции и так «ступеньками» постепенно достигается практически полное восстановление MV^{2+} .

Реакция восстановления ионов MV^{2+} водородом на платиновых «микроэлектродах» скорее всего имеет электрохимическую природу. В отсутствие перемешивания при достаточно большой плотности тока скорость реакции увеличивается до значения, при котором диффузия уже не обеспечивает переноса реагента к электроду. В результате «транспортных» затруднений скорость реакции снижается. В целом кинетика процесса лимитируется скоростью диффузии. В этом, по нашему мнению, причина «ступенек» на кинетической кривой реакции восстановления метилвиологена водородом.

Если «цитратные» коллоиды платины предварительно выдержать в течение 3 ч в атмосфере водорода, то индукционный период не обнаруживается (рис. 9, кривая 2), и в этом случае по своей каталитической активности они заметно не отличаются от «радиолизных» и «водородных» коллоидов.

Важно, что особые свойства «цитратных» коллоидов платины проявляются не только в реакциях восстановления, но также и в окислительных процессах. Выше был приведен пример, показывающий, что в отличие от «радиолизных» и «водородных» коллоидов они не катализируют автоокисление изопропилового спирта с обра-

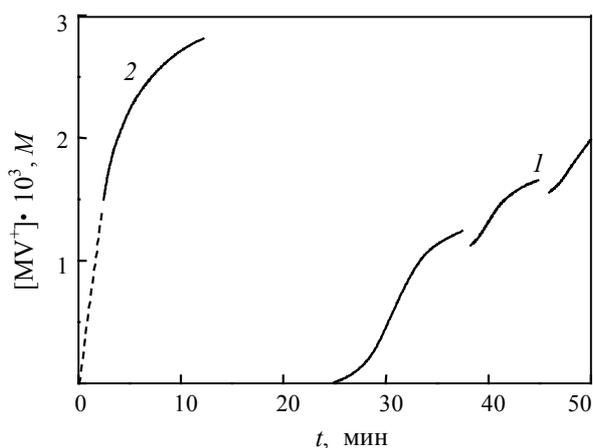


Рис. 9. Кинетические кривые образования катион-радикалов MV^+ в реакции метилвиологена MV^{2+} с H_2 , катализируемой «цитратными» золями платины (кривая 1), и в той же реакции после предварительного выдерживания золя платины 3 ч в атмосфере H_2 (кривая 2).

Реакционный раствор $1 \cdot 10^{-4}$ M Pt^0 , $1 \cdot 10^{-2}$ M NaOH, $5 \cdot 10^{-3}$ M MV^{2+}

зованием ацетона. Однако приобретают эту способность после предварительного выдерживания в атмосфере водорода. Оптический спектр «цитратных» коллоидов также заметно отличается от такового для «радиолизных» и «водородных» систем (см. рис. 7). В нем нельзя выделить, как отдельные составляющие, поглощение металлического ядра и поглощение лигандов на его поверхности. Золи выступают как единое целое. Однако после выдерживания их в растворе, насыщенном водородом, наблюдаются изменения, свидетельствующие о преобразовании их в частицы «водородного» типа [28]. Можно заключить, что эта процедура является универсальной для трансформации «цитратных» коллоидов в тип коллоидов, обладающих свойствами, присущими «радиолизным» и «водородным» коллоидам. Согласно электронно-микроскопическим данным, в результате обработки водородом «цитратных» коллоидов (имевшими практически монодисперсное распределение и средний размер 2,5 нм) возникают частицы размером 5–8 нм.

Различие в свойствах «радиолизных» и «водородных» коллоидов платины, с одной стороны, и «цитратных», с другой, вызвано различным состоянием их поверхностей, которое зависит от метода получения золя и реализованных при этом механизмов стабилизации. В первых осуществляется сольватный механизм защиты с помощью полимеров. «Цитратные» коллоиды представляют собой наноразмерные частицы металла, защищенные молекулами лиганда — анионами лимонной кислоты или продуктами ее разложения, образовавшимися при восстановлении ионов $PtCl_6^{2-}$ до металла [37]. В определенном терминологическом смысле «цитратные» коллоиды можно отнести к гигантским кластерам, которые содержат положительно заряженное, плотноупакованное ядро, включающее предпочтительное число атомов металла. Кластеры указанного типа [38, 39] образуют семейства, содержащие 13, 55, 147, 309, 561 и т.д. атомов. Очень важно, что металлическое ядро в таких кластерах стабилизировано строго координированными лигандами и внешнесферными анионами. Собственно последнее и может быть определяющим отличием гигантского кластера от золя металла, не имеющего, по-видимому, строго специфической структуры химических связей на поверхности. Для кластера платины размером 2,5 нм с плотноупакованной гранецентрированной кубической структурой можно ожидать наличия в нем пяти слоев металла вокруг одного центрального атома при общем числе атомов примерно 561. При этом, конечно, подразумевается идеализированный кластер, к составу которого очень близки реальные «цитратные» частицы платины. Анионы лимонной кислоты и продукты её разложения, по-видимому, формируют лигандное окружение кластера, обеспечивая его устойчивость и проявление особых свойств, в частности, каталитических и специфических оптических характеристик, отличных от таковых для зольей металла с сольватной защитой. Полученные результаты [37] позволили прийти к важному заключению о том, что в «цитратных» коллоидах, в отличие от коллоидов платины, имеющих сольватную защиту («радиолизные» и «водородные» коллоиды), стабилизирующие лиганды блокируют активные центры на поверхности наночастиц платины, препятствуя тем самым протеканию определенных каталитических реакций. При этом следует подчеркнуть тот важный факт, что лиганд нейтрализует поверхность платины в отношении ее каталитического действия как в восстановительном, так и в

окислительном процессах. Это говорит о сильном химическом связывании поверхностных атомов платины молекулами лиганда. В присутствии водорода лигандная защита разрушается либо в результате вытеснения лигандов, либо их разложения в реакции с водородом и в результате образовавшиеся золи приобретают каталитические свойства, присущие «радиолизным» и «водородным» коллоидам платины.

Электронная поляризация наночастиц

Электронные свойства ультрамалых металлических частиц изменяются при модификации поверхности, вызванной, в частности, сорбцией на ней различных лигандов или осаждением слоев других металлов. Более того, путем изменения окислительно-восстановительных свойств среды можно накапливать избыточные электроны или положительные дырки в металлическом золе, т. е. осуществлять его катодную или анодную поляризацию. В результате на таких «микрорезисторах» можно проводить разнообразные электрохимические реакции, включая восстановление воды или органических и неорганических соединений, а также послойное электроосаждение других металлов. Таким образом, существует определенная аналогия с процессами, реализуемыми в электрохимии, где катодная или анодная поляризация макроэлектрода происходит в электрической цепи за счет внешнего источника тока.

Поглощение плазмонов очень чувствительно к электронному состоянию металлических наночастиц. Поэтому золи серебра стали удобным объектом изучения влияния их заряжения на оптические свойства. Ранее «накачка» электронов в золи серебра была осуществлена путем разряда на них спиртовых радикалов, генерированных под действием микросекундного импульса ускоренных электронов в растворе, содержащем спирт [40]. Еще более наглядно подобный процесс был реализован при прямом заряджении золь серебра на катоде [41]. В обоих случаях электронная поляризация частиц серебра сопровождается смещением полосы поглощения, обусловленного поверхностными плазмонами, в УФ-область («синий сдвиг»).

Наноразмерные частицы металлов обладают выраженными лиофобными свойствами и для их стабилизации в воде используются различные, преимущественно органические соединения. Нами была установлена возможность применения для этих целей наноразмерных гетерополисоединений $PW_{11}O_{39}^{7-}$ и $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$ [42—44]. Уже при небольшом содержании они эффективно стабилизируют наночастицы серебра, таллия, кадмия, свинца и других металлов. Гетерополисоединения способны, сохраняя свою структуру, присоединять дополнительные электроны (восстанавливаться), образуя так называемые «сини». Можно было ожидать, что их применение в качестве стабилизатора позволит направленно влиять на электронные характеристики металлических наночастиц. Результаты подтвердили справедливость такого предположения. Было найдено [44], что при радиационно-химическом восстановлении ионов Ag^+ в присутствии наночастиц гетерополисоединений в оптическом спектре возникают полоса золя металла с максимумом при 392 нм и полоса при 650 нм, обусловленная продуктом восстановления («синь») (рис. 10).

Частицы серебра имеют сферическую форму и их размер в основном составляет 10—20 нм. Напуск воздуха приводит к окислению «сини», интенсивность полосы наночастиц серебра при этом существенно

уменьшается и смещается в длинноволновую область ($\lambda_{\text{макс}} = 410$ нм). Повторное γ -облучение раствора восстанавливает предшествующий спектр поглощения. Указанную процедуру «окисления—восстановления» можно провести несколько раз, при этом достигаются те же оптические эффекты. Таким образом, восстановление гетерополисоединения, составляющего стабилизирующий слой наночастицы серебра, обеспечивает повышение электронной плотности на металлическом ядре, что вызывает увеличение интенсивности полосы поглощения и ее «синее» смещение. Соответственно, окисление приводит к обратному эффекту.

Согласно теории Ми—Друде (Mie—Drude) [24—26] положение максимума полосы поглощения поверхностных плазмонов в металле определяется по уравнению

$$\lambda_{\text{макс}}^2 = (2\pi c)^2 m(\epsilon_0 + 2n)/4\pi N_e e^2 \quad (15)$$

где c — скорость света; m — эффективная масса электрона; e — заряд электрона; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость металла; n — показатель преломления среды; N_e — плотность свободных электронов в металле.

Видно, что увеличение N_e должно приводить к смещению полосы поглощения плазмонов в металле в синюю, т.е. в УФ-область, и уменьшение N_e — в красную, т.е. в видимую область. Из уравнения также следует, что позиции полос поглощения связаны с концентрациями электронов на металлическом ядре соотношением $\lambda_i^2/\lambda_f^2 = N_f/N_i$, где индексы i и f относятся к начальным и конечным состояниям, соответственно. Так же, как и в работах [40, 41], мы не можем установить прямой корреляции положения полосы наночастиц серебра с их зарядом. Неопределенность в значениях m , ϵ_0 и n не позволяет с необходимой точностью рассчитать заряд, исходя из максимумов поглощения λ_i и λ_f . Однако, воспользовавшись соотношением λ_i^2/λ_f^2 , находим, что восстановление гетерополисоединений и образование «сини» приводит к увеличению электронной плотности на

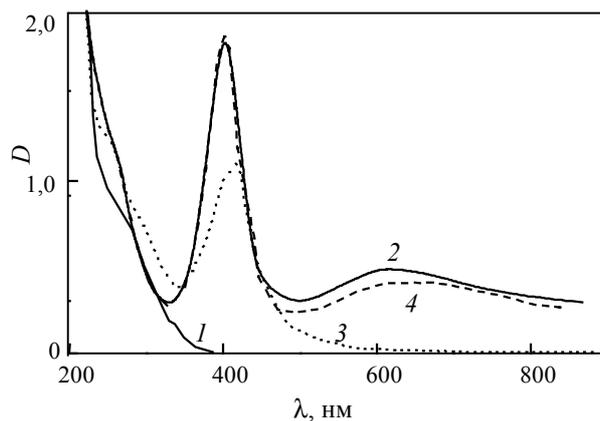


Рис. 10. Влияние электронной поляризации на спектры поглощения наночастиц серебра:

1 — до облучения; 2 — после γ -облучения в течение 30 мин; 3 — после напуска воздуха; 4 — после повторного облучения в течение 30 мин

Раствор $1 \cdot 10^{-4}$ M $AgClO_4$, 0,1 M $(CH_3)_2CHOH$ и $2 \cdot 10^{-4}$ M $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$. Мощность поглощенной дозы 1,5 кГр/ч, за 1 мин γ -облучения образуется $6,6 \cdot 10^{-6}$ M e_{aq}^- и $8,4 \cdot 10^{-6}$ M радикалов $(CH_3)_2COH$

Оптические характеристики наночастиц металлов в воде

Металл	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Ссылка
Кадмий	260	$2,0 \cdot 10^4$	1
Никель	215, плечо ~350	$4,7 \cdot 10^3$	12
Кобальт	<200	$1,3 \cdot 10^4$	13, 14
Палладий	230	$6,1 \cdot 10^3$	21, 22
Палладий-Н ₂	265	$4,5 \cdot 10^3$	22
Платина	215	$5,8 \cdot 10^3$	23
Серебро	380—410	$(1—3) \cdot 10^4$	24—26
Золото	510—540, рост в УФ-области	$(1,5—3,0) \cdot 10^3$	24—26
Медь	565, рост в УФ-области	$2,5 \cdot 10^3$	51, 52
Олово	200	$5,0 \cdot 10^3$	53
Ртуть	300	$1,8 \cdot 10^4$	54, 55
Таллий	220	$1,3 \cdot 10^4$	56
Свинец	210	$3,0 \cdot 10^4$	57
Висмут	253	$4,2 \cdot 10^3$	58

золях серебра на 9,4%. Это несколько больше, чем в случае электрохимического заряжения золя серебра, когда полоса смещается от 404 нм до 392 нм, что отвечает изменению заряда золя на 6,2% [41]. Указанному смещению соответствует изменение потенциала электрода (Ag/AgCl) от +0,15 до -0,6 В. Расчет емкости двойного электрического слоя на серебре дает значение 80 ± 10 мкФ/см². Стандартный восстановительный потенциал ГПСⁿ/ГПС (ГПС — гетерополисоединение) равен примерно -0,3 В. Этому потенциалу отвечает наблюдаемое в наших опытах зарядение золь серебра, вызывающее смещение полосы поглощения с 410 нм до 392 нм.

Несомненно, что аналогичные явления могут иметь место в реакциях, катализируемых нанокластерами и наночастицами других переходных металлов. Электронная плотность на них может направленно изменяться, что позволяет влиять на активность и селективность протекающих реакций. Вполне понятно, что заряд наночастиц определяет их устойчивость. Для золь с электростатической защитой установлено наличие критической поглощенной дозы облучения, после которой они быстро теряют свою устойчивость и коагулируют [45, 46]. Дозовый порог соответствует полному восстановлению потенциалобразующих ионов металла, что приводит к снижению электростатического потенциала, обеспечивающего устойчивость ультрамалых частиц. Для золь с сольватной защитой с помощью полимеров эффект облучения не сказывается вплоть до очень больших поглощенных доз.

Заключение

В недавно опубликованной монографии [47] и обзорах [48—50] детально проанализированы различные аспекты физической химии металлов в ультрадисперсном состоянии. Мы надеемся, что настоящая

работа дополняет их в отношении получения и изучения свойств устойчивых водных растворов наночастиц различных металлов. Представленная здесь таблица суммирует известные к настоящему времени данные об оптических свойствах индивидуальных наночастиц, имеющих сферическую форму и диаметр 3—10 нм. Помимо золота и серебра, круг металлов, изученных в коллоидном состоянии, существенно расширился. Физико-химические свойства наиболее интересных и перспективных из них, а это, как нам представляется, кобальт, никель, палладий и платина, подробно обсуждены в настоящей статье.

Есть все основания полагать, что интерес к наноразмерным частицам будет сохраняться еще длительное время и это вызвано тем, что они занимают промежуточное положение между атомно-молекулярным и конденсированным состояниями вещества. Из этого факта вытекают необычные их свойства.

Фундаментальными задачами остаются установление их электронной структуры, характера взаимодействия со средой, изучение состояния поверхности и её влияния на устойчивость наночастицы, способности оказывать каталитическое действие на протекание разнообразных химических реакций и др. В своих дальнейших исследованиях мы предполагаем акцентировать внимание на роли размерного фактора, состояния среды и поверхности на электронную структуру металлических наночастиц и взаимосвязи электронного состояния с комплексом проявляемых ими физико-химических свойств.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 97-03-32475) и проводилась при активном сотрудничестве с исследовательской группой профессора А.Хенгляйна (Германия).

ЛИТЕРАТУРА

1. Henglein A., Gutierrez M., Janata E., Ershov B.G. J. Phys. Chem., 1992, v. 96, № 11, p. 4598—4602.
2. Ершов Б.Г. Успехи химии, 1997, т. 66, № 2, с. 103—116.
3. Ершов Б.Г. Изв. АН. Сер. хим., 1999, № 1, с. 1—15.
4. Wardman P. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1989, v. 18, № 4, p. 1637—1755.
5. Ershov B.G., Sukhov N.L., Troitskii D.A. Radiat. Phys. Chem., 1992, v. 39, № 1, p. 127—131.
6. Ershov B.G., Janata E., Henglein A. J. Phys. Chem., 1993, v. 97, № 2, p. 339—343.
7. Ershov B.G., Janata E., Henglein A., Fojtic A. J. Phys. Chem., 1993, v. 97, № 18, p. 4589—4594.
8. Janata E., Henglein A., Ershov B.G. J. Phys. Chem., 1994, v. 98, № 42, p. 10888—10891.
9. Ершов Б.Г., Ионова Г.В., Киселева А.Д. Ж. физ. химии, 1995, т. 69, № 2, с. 260—270.
10. Teo B.K., Keating K., Kao Y.-H. J. Am. Chem. Soc., 1987, v. 109, p. 3494—3495.
11. Fauth K., Kreibig H. Z. Phys. D., 1991, Bd. 20, № 2, S. 297—303.
12. Ершов Б.Г. Изв. АН. Сер. хим., 2000, № 10, с. 1733—1739.
13. Ершов Б.Г. Там же, 1998, № 10, с. 1959—1964.
14. Ershov B.G., Sukhov N.L., Janata E. J. Phys. Chem. B, 2000, v. 104, № 26, p. 6138—6142.
15. Henglein A. J. Phys. Chem., 1993, v. 97, № 21, p. 5457—5471.
16. Mulvaney P. Langmuir, 1996, v. 12, p. 788—800.
17. Henglein A., Lilie J. J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 5, p. 1059—1066.
18. Meisel D., Mulac W.A., Matheson M.S. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, № 2, p. 179—183.
19. Venturi M., Mulazzani Q.G., Hoffman M.Z. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, № 5, p. 912—918.
20. Brandeis M., Nahor G., Rabani J. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, № 8, p. 1615—1619.
21. Ершов Б.Г., Троицкий Д.А. Ж. физ. химии, 1995, т. 69, № 12, с. 2179—2184.
22. Ершов Б.Г. Изв. АН. Сер. хим., 1996, № 2, с. 313—316.
23. Henglein A., Ershov B.G., Malov M. J. Phys. Chem., 1995, v. 99, № 38, p. 14129—14136.
24. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New York: Wiley, 1983.
25. Kerker M. The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation. New York: Academic Press, 1969, p. 38.
26. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 1995.
27. Ершов Б.Г., Сухов Н.Л., Троицкий Д.А. Ж. физ. химии, 1994, т. 68, № 5, с. 820—824.
28. Ершов Б.Г., Сухов Н.Л. Там же, 2001 (в печати).
29. Papavassiliou G.C. Prog. Solid State Chem., 1979, v. 12, № 1, p. 185—193.
30. Vargaftik M.N., Zagorodnikov V.P., Stolarov I.P. e. a. J. Mol. Catal., 1989, v. 53, № 2, p. 315—319.
31. Vargaftik M.N., Moiseev I.I., Kochubey D.I., Zamaraev K.I. J. Chem. Soc., Faraday Discuss., 1991, v. 92, p. 13—21.
32. Oleshko V., Volkov V., Gijbels R. e. a. Zeitschr. für Physik, 1995, Bd. D 34, S. 283—288.
33. Volokitin Y., Sinzig J., de Jongh L.J., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Nature, 1996, v. 384, № 19/26, p. 621—623.
34. Ершов Б.Г., Гордеев А.В., Варгафтик М.Н. и др. Изв. АН. Сер. хим., 2001 (в печати).
35. Lewis L.N. Chem. Rev., 1993, v. 93, № 8, p. 2692—2730.
36. Gates B.C. Chem. Rev., 1995, v. 95, № 3, p. 511—522.
37. Ершов Б.Г. Изв. АН. Сер. хим., 2001 (в печати).
38. Chini P.J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, № 1, p. 37.
39. Schmid G. Chem. Rev., 1992, v. 92, № 8, p. 1709—1727.
40. Henglein A., Mulvaney P., Linnert T. J. Chem. Soc., Faraday Discuss., 1991, v. 92, p. 31—44.
41. Ung T., Giersig M., Dunstan D., Mulvaney P. Langmuir, 1997, v. 13, № 6, p. 1773—1782.
42. Гордеев А.В., Ершов Б.Г. Химия высоких энергий, 1999, т. 33, № 4, с. 258—264.
43. Гордеев А.В., Ершов Б.Г. Там же, 2001 (в печати).
44. Ershov B.G., Gordeev A.V. Mendeleev Commun., 2001 (в печати).
45. Ершов Б.Г. Изв. АН. Сер. хим., 1997, № 2, с. 313—324.
46. Ershov B.G., Sukhov N.L., Gordeev A.V. Res. Chem. Intermed., 1999, v. 25, № 3, p. 299—312.
47. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. Москва: Химия, 2000.
48. Ролдугин В.И. Успехи химии, 2000, т. 69, № 10, с. 899—923.
49. Бухтияров В.И., Спилько М.Г. Там же, 2001, т. 70, № 2, с. 167—181.
50. Суздальев И.П., Суздальев П.И. Там же, 2001 (в печати).
51. Ершов Б.Г. Изв. АН. Сер. хим., 1994, № 1, с. 25—29.
52. Sosebee T., Giersig M., Holzwarth A., Mulvaney P. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1995, v. 99, № 1, p. 40—49.
53. Henglein A., Giersig M. J. Phys. Chem., 1994, v. 98, № 28, p. 6931—6935.
54. Katsikas L., Gutierrez M., Henglein A. J. Phys. Chem., 1996, v. 100, № 27, p. 11203—11206.
55. Henglein A., Giersig M. J. Phys. Chem., 2000, v. 104, № 21, p. 5056—5060.
56. Ershov B.G., Henglein A. Phys. Chem., 1993, v. 97, № 13, p. 3434—3436.
57. Henglein F., Henglein A., Mulvaney P. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1994, v. 98, № 2, p. 180—189.
58. Gutierrez M., Henglein A. J. Phys. Chem., 1996, v. 100, № 18, p. 7656—7661.