

УДК 541.14, 541.145

## Фотохимическое восстановление ионов серебра и тетрахлороаурата на поверхности наноструктурного $\text{Sn}_3\text{O}_4$ при действии видимого света

В. В. Швалагин<sup>1</sup>, Г. Я. Гродзюк<sup>1</sup>, А. В. Швец<sup>1</sup>,  
В. М. Гранчак<sup>1</sup>, С. Р. Лаворик<sup>2</sup>, Н. А. Скорик<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: shvalagin@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> ООО «НаноМедТех»  
ул. Горького, 68, Киев 03150, Украина

<sup>3</sup> Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины  
бульвар Академика Вернадского, 36, Киев 03680, Украина

*Получен двойной оксид олова  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  с пластинчатой морфологией. Обнаружена фотоактивность таких полупроводниковых материалов при действии видимого света с  $\lambda > 435$  нм в процессах фотовосстановления ионов серебра и тетрахлороаурата водой до соответствующих металлов с образованием композитных наноструктур. Показано, что в отсутствие воздуха скорость фотовосстановления ионов серебра до металла существенно ниже, что может быть связано с фотодегradацией полупроводника.*

**Ключевые слова:** наноструктуры  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ , наночастицы серебра, наночастицы золота, металл-полупроводниковые композиты.

Наноструктурные частицы полупроводников в последние несколько десятилетий вызывают интерес в связи с возможностью их применения в целом ряде окислительно-восстановительных фотокаталитических процессов: выделение водорода из воды, восстановление диоксида углерода, восстановление ионов металлов, фотополимеризация, окисление органических загрязнителей воды или воздуха и т. д. [1]. Среди недостатков таких материалов можно отметить их низкую чувствительность к видимому свету, что позволяет использовать только малую часть световой энергии солнечного света. В то же время чувствительные к видимому свету материалы очень часто обладают выраженной токсичностью (CdS, CdSe, PbS), что существенно ограничивает их широкое использование. В связи с этим актуальным является поиск и исследование новых нетоксичных полупроводниковых материалов, чувствительных к видимому свету. Одним из таких веществ может быть двойной оксид олова ( $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ), который, согласно [2, 3], может проявлять фотокаталитическую активность

в реакциях разложения воды и метиленового оранжевого при действии света с  $\lambda > 400$  нм.

В настоящей работе исследована фотокаталитическая активность двойного оксида олова при действии видимого света с  $\lambda > 435$  нм в реакциях восстановления ионов серебра и тетрахлороаурата до соответствующих металлов. Реакция фотовосстановления металлов выбрана, с одной стороны, как модельный процесс для изучения фотокаталитических свойств двойного оксида олова при действии видимого света, а, с другой стороны, образующиеся в ходе реакции металл-полупроводниковые нанокompозиты могут обладать необычными фото- и электрофизическими свойствами [4, 5], а также проявлять повышенную по сравнению с индивидуальными полупроводниками фотокаталитическую активность в восстановительных процессах [6, 7]. Установлены также некоторые особенности гидротермального получения  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ , о которых не упоминается в работах [2, 3], хотя они, как показано в настоящей работе, кардинально влияют на формирование именно двойного оксида олова.

### Экспериментальная часть

В работе использовали  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaAuCl}_4$ , полифосфат натрия категории «х. ч.». Двойной оксид олова  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  получали по известной методике [2] путем гидротермальной обработки (ГТО) хлорида олова и цитрата натрия в присутствии  $\text{NaOH}$  при температуре  $175^\circ\text{C}$  в герметичных реакторах из нержавеющей стали с тефлоновыми вкладками. Полученный осадок отделяли центрифугированием, промывали несколько раз водой и высушивали при комнатной температуре. Реакционные смеси готовили прибавлением водных растворов  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{NaAuCl}_4$  к суспензии  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  и облучали при перемешивании в стеклянных плоско-параллельных кюветах толщиной 1,0 см светом ртутной лампы ДРШ-1000, из спектра излучения которой при помощи светофильтров выделяли участок с  $\lambda > 435$  нм (светофильтр ЖС-12), а также  $\lambda = 310\text{—}390$  нм (светофильтр УФС-2). В ряде опытов перед облучением из растворов продувкой аргоном удаляли кислород.

Спектры отражения полученных материалов регистрировали с использованием спектрофотометра UV-3600 «Shimadzu». Оптическую плотность суспензий измеряли на спектрофотометре «Specord 210» («Analytik Jena»). Фазовый состав образцов исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения с  $\lambda_{\text{Cu}} = 0,1541$  нм. Растровые электронные микрофотографии (РЭМ) регистрировали на микроскопе Mira3 фирмы «Tescan», оснащенном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии X-max  $80\text{ mm}^2$  («Oxford Instruments»), при ускоряющем напряжении 5—20 кВ.

Ширину запрещенной зоны двойного оксида олова определяли как энергию в точке пересечения касательной к линейному участку спектра поглощения, преобразованного с использованием уравнения Тауца, с осью абсцисс. Кинетические кривые формирования наночастиц серебра представляли как зависимость интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастиц серебра в максимуме (400—430 нм) от продолжительности облучения.

### Результаты и обсуждение

Материал, полученный по методике [2] путем гидротермальной обработки хлорида олова и цитрата натрия в присутствии  $\text{NaOH}$  при температуре  $185^\circ\text{C}$  с последующей промывкой и сушкой, представлял собой порошок темно-серого цвета. Согласно [2, 8] двойной оксид олова  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  должен быть окрашен в желто-оранжевый цвет, что свидетельствует о получении нами другого материала. Исследование

этого образца методом РЭМ показывает, что в материале присутствуют три структуры с разной морфологией (рис. 1, а, участки 1, 2 и 3). В этих структурах, согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, атомное соотношение  $\text{Sn} : \text{O}$  существенно отличается. Так, в участке 1 соотношение  $\text{Sn} : \text{O}$  близко к значению, характерному для  $\text{SnO}$ , в участке 2 отношение олова к кислороду соответствует оксиду  $\text{SnO}_2$ , и только структуры, помеченные на рис. 1, а цифрой 3, по стехиометрии соответствуют  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . В целом, как видно из рис. 1, а', в полученном нами материале преимущественно присутствуют структуры с морфологией, соответствующей  $\text{SnO}$ .

Мы предположили, что одним из факторов, определяющих низкое содержание двойного оксида олова в полученных образцах, может быть слабый массоперенос в реакционной среде. Действительно, установлено, что при перемешивании реакционной среды в ходе гидротермальной обработки образуется материал с однородной морфологией, РЭМ-изображения которого представлены на рис. 1, б и б'. Как видно, полученный в этом случае материал представляет собой цветкоподобные агрегаты размером несколько микрон, которые состоят из пластинок размером 300—500 нм и толщиной порядка 10—20 нм. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии атомное соотношение  $\text{Sn} : \text{O}$  в таком образце близко к 3 : 4. Исследование полученного материала методом рентгенофазового анализа подтверждает формирование в этом случае двойного оксида олова  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . В дифрактограмме такого образца (рис. 1, в) наблюдается ряд рефлексов, характерных для триклинной модификации  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  (JCPDS 16-0737).

Также, в отличие от материала темно-серого цвета, полученного без перемешивания, проведение гидротермальной обработки с перемешиванием способствует образованию материала желто-оранжевого цвета, характерного для  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  [2, 8]. Спектр диффузного отражения  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ , преобразованный с помощью соотношения Кубелки — Мунка, представлен на рис. 1, г. Как видно, полученный материал характеризуется интенсивным поглощением в области 400—500 нм. Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) полученного образца составляет порядка 2,3 эВ (рис. 1, г, вставка), что хорошо согласуется с известным значением  $E_g$  для  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  [2]. Таким образом, необходимым условием преимущественного формирования двойного оксида олова  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  при гидротермальной обработке  $\text{SnCl}_2$  в присутствии цитрата натрия является перемешивание реакционной среды во время ГТО, о чем ранее не упоминалось в литературе по синтезу  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ .

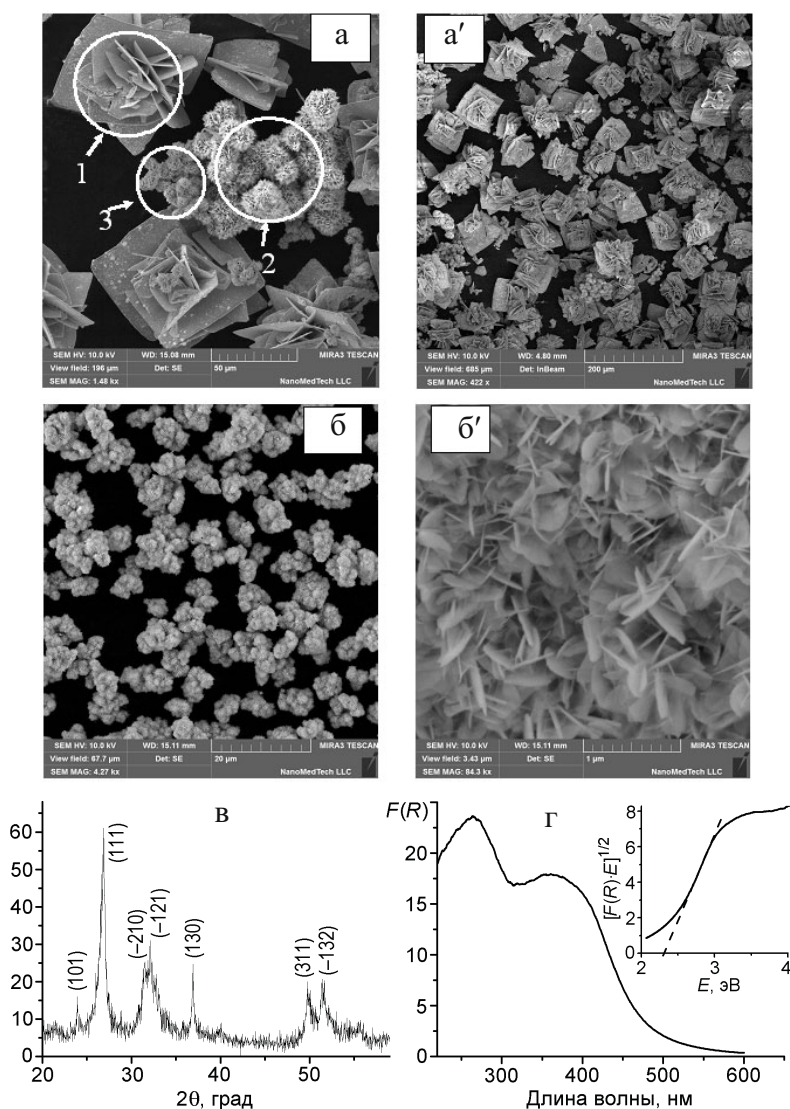


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии при разном увеличении оксида олова, полученного без перемешивания (*a, a'*), а также при перемешивании (*б, б'*) во время ГТО; дифрактограмма полученного двойного оксида олова  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  (*в*); спектр диффузного отражения  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  в координатах Кубелки — Мунка (*г*). Вставка — кривая диффузного отражения  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ , преобразованная с использованием уравнения Тауца.

Облучение водных суспензий  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  в присутствии ионов серебра светом с  $\lambda > 435$  нм приводит к появлению в спектре поглощения новой полосы в области 350—650 нм с максимумом при 410—420 нм (рис. 2, *a*). Форма, положение максимума и интенсивность этой полосы позволяют отнести ее к плазмонно-резонансному поглощению наночастиц металлического серебра [5, 9, 10]. Наличие серебра на поверхности  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  подтверждено нами также с использованием данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. При этом в электронных микрофотографиях частицы серебра на поверхности двойного оксида олова наблюдаются неотчетливо, что может быть связано с малым их размером. Низкая

контрастность частиц серебра на поверхности  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  в РЭМ-изображениях может быть обусловлена близкими атомными массами серебра и олова. Следует отметить, что восстановление ионов серебра не протекает с заметной скоростью как при их облучении видимым светом в отсутствие фотокатализатора, так и при выдерживании водных суспензий  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  в присутствии ионов серебра без облучения. Указанные наблюдения свидетельствуют, что формирование наночастиц серебра происходит благодаря их фотовосстановлению на поверхности  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ .

При исследовании влияния условий облучения системы, содержащей двойной оксид олова и ионы серебра в водных растворах, на кинетику формиро-

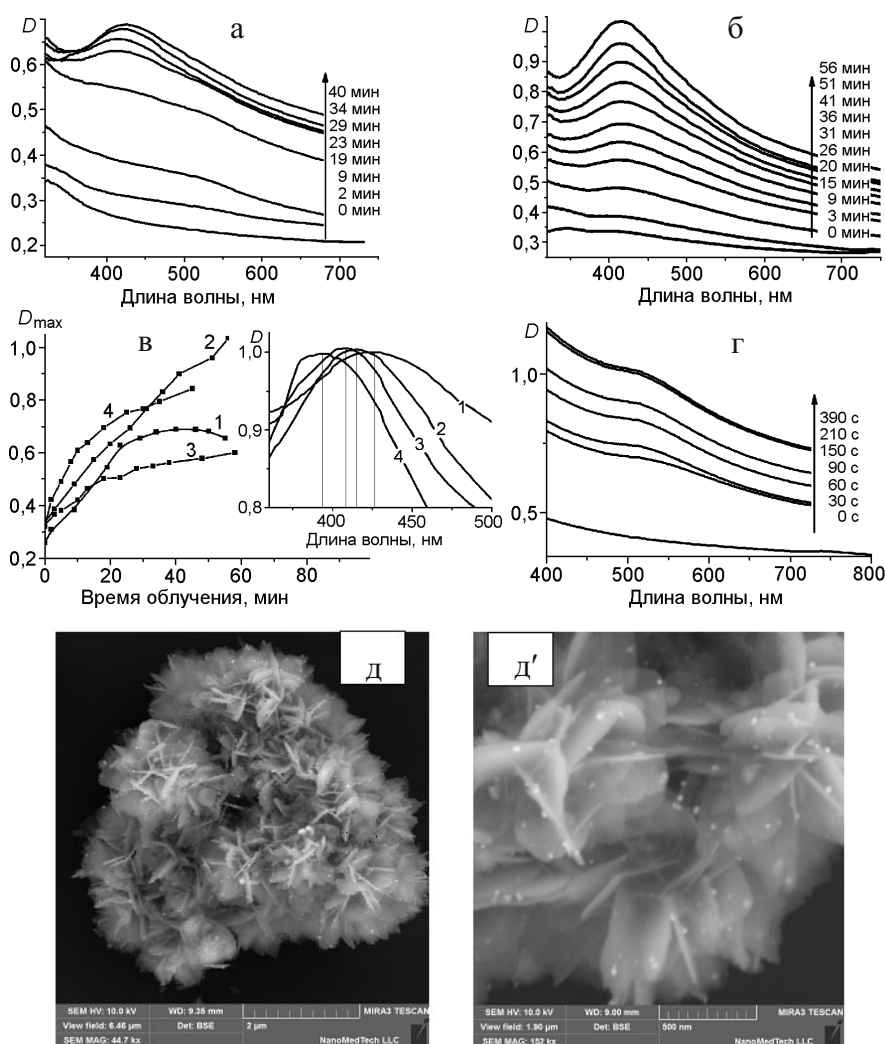


Рис. 2. Изменение спектров поглощения насыщенных кислородом воздуха водных суспензий, содержащих  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  и ионы серебра, при облучении видимым светом в отсутствие стабилизатора (а) и в присутствии ПФН (б); изменение оптической плотности водных суспензий, содержащих  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  и ионы серебра, в максимуме ППР наночастиц Ag при облучении (в): 1—3 — видимым светом; 4 — УФ-светом; 1—2 — растворы, насыщенные кислородом воздуха; 3—4 — растворы деаэрированы аргоном; 1 — раствор без стабилизатора; 2—4 — растворы стабилизированы ПФН (вставка — нормированные спектры поглощения частиц  $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ , полученных в условиях 1—4; вертикальными линиями указаны положения максимумов ППР частиц серебра); изменение спектров поглощения насыщенных кислородом воздуха водных суспензий, содержащих  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  и ионы тетрахлоаурата, при облучении видимым светом в отсутствие стабилизатора (г); РЭМ-микрофотографии с разным увеличением наноструктур  $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{Au}$  (д, д').

вания наночастиц Ag установлено, что кинетическая кривая накопления наночастиц серебра в первые 20—25 мин облучения видимым светом практически линейная (см. рис. 2, в, кривая 1). Дальнейшее облучение приводит к существенному снижению скорости роста интенсивности полосы ППР. При облучении более 40 мин наблюдается даже незначительное снижение интенсивности полосы ППР наночастиц серебра. Указанные изменения могут быть связаны с агрегацией наночастиц серебра при длительном облучении, что приводит к снижению оптической плотности системы в области полосы

ППР серебра. Помимо этого, возможно частичное окисление наночастиц серебра кислородом воздуха.

Поэтому для повышения агрегационной стабильности композитов мы дополнительно вводили в систему стабилизатор — полифосфат натрия (ПФН). Установлено, что использование стабилизатора приводит к существенному уменьшению ширины полосы ППР наночастиц серебра и увеличению ее интенсивности (рис. 2, б). В отличие от системы, не содержащей стабилизатора, уже на начальном этапе облучения отчетливо проявляется максимум полосы ППР серебра, а кинетическая кривая практически

линейна при длительном облучении (рис. 2, в, кривая 2). При этом на начальном этапе скорость фотовосстановления ионов серебра в отсутствие стабилизатора и в его присутствии практически одинакова. Кроме того, обращает на себя внимание небольшой гипсохромный сдвиг максимума полосы ППР серебра (от 425 до 415 нм) (рис. 2, в, вставка, кривые 1 и 2) при переходе от системы, не содержащей ПФН, к стабилизированным суспензиям. При этом экспериментально установлено отсутствие влияния ПФН на положение максимума ППР уже сформированных наночастиц серебра. Следовательно, указанные изменения положения максимума полосы ППР серебра могут свидетельствовать об образовании наночастиц металла меньшего размера [11].

Установлено, что деаэрация системы приводит к уменьшению скорости фотовосстановления ионов серебра уже на начальном этапе облучения (рис. 2, в, кривая 3). Указанный факт может быть обусловлен способностью ионов олова в составе  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  восстанавливаться до металлического олова при облучении [3], что приводит к частичному разрушению структуры двойного оксида олова и, как следствие, к уменьшению его фотохимической активности. По-видимому, в отсутствие кислорода воздуха этот процесс ускоряется.

Облучение деаэрированной системы УФ-светом также приводит к постепенному снижению скорости фотовосстановления серебра в ходе процесса (рис. 2, в, кривая 4), что, как и в предыдущем случае, может быть связано с разрушением фотокатализатора. Следует отметить, что при УФ-облучении на поверхности двойного оксида олова формируются частицы серебра, максимум ППР которых смещен в коротковолновую область по сравнению со спектром частиц металла, полученных при облучении видимым светом, и расположен при 390—400 нм (рис. 2, в, вставка, кривая 4). Такое смещение максимума ППР, по-видимому, связано с уменьшением размера НЧ серебра и может быть обусловлено более высокой начальной скоростью фотовосстановления ионов серебра. Эти факторы будут способствовать образованию большего начального числа центров фотовосстановления и, как следствие, приводить к формированию НЧ Ag меньшего размера. При этом впуск воздуха в систему не приводит к изменению положения максимума ППР наночастиц серебра, что позволяет исключить накопление в них избыточных электронов, которое, согласно [5, 10], влияет на оптические характеристики частиц Ag.

Изучена также возможность фотохимического осаждения наночастиц золота на поверхности двойного оксида олова. В частности, показано, что

облучение водных суспензий наноструктур  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  в присутствии ионов тетрахлоораурата видимым светом приводит к появлению в спектре поглощения суспензии новой полосы в области 450—600 нм с максимумом при 510—520 нм (рис. 2, з). Согласно [12, 13] эту полосу можно отнести к плазмонно-резонансному поглощению наночастиц металлического золота. Как видно из РЭМ-микрофотографий облученного материала (рис. 2, д и д'), на поверхности  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  присутствуют участки с высокой контрастностью (светлые элементы). Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что содержание золота на поверхности композита пропорционально количеству таких контрастных участков, что позволяет отнести их к наночастицам золота на поверхности  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . Таким образом, в отличие от наночастиц серебра, наночастицы золота отчетливо видны на РЭМ-микрофотографиях, что обусловлено более высокой атомной массой золота, существенно превышающей атомную массу олова. Размер наночастиц золота, фотохимически осажденных на поверхности двойного оксида олова, составляет порядка 10—20 нм. При этом, как и в случае ионов серебра, восстановление ионов тетрахлоораурата не протекает при их выдерживании в темноте в присутствии суспензии  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ , а также при их облучении видимым светом в отсутствие фотокатализатора.

Подводя итог, отметим, что в работе получены образцы двойного оксида олова  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  с пластинчатой цветкоподобной структурой. Установлена активность таких материалов в процессе фотовосстановления ионов серебра и тетрахлоораурата до соответствующих металлов при действии видимого света с  $\lambda > 435$  нм. Показано, что в ходе фото процесса частички металлов осаждаются на поверхности фотокатализатора. На примере системы  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  —  $\text{Ag}^+$  изучено влияние ряда факторов на скорость фотовосстановления ионов серебра. Показано, что путем изменения условий проведения процесса фотовосстановления ионов серебра с участием двойного оксида олова можно не только варьировать количество осажденного металла, но и положение максимума полос ППР, что может свидетельствовать об изменении размера наночастиц. Установлено, что удаление кислорода воздуха из системы приводит к снижению скорости фотовосстановления ионов серебра до металла. Указанный факт может быть обусловлен фотодеструкцией самого полупроводника.

### Литература

1. Крюков А. И., Строек А. Л., Кучмий С. Я., Походенко В. Д. Нанопотокатализ. — К. : Академперіодика, 2013.
2. Manikandan M., Tanabe T., Li P. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2014. — 6, N 6. — P. 3790—3793.

3. He Y., Li D., Chen J. et al. // RSC Adv. — 2014. — 4, N 3. — P. 1266—1269.
4. А. И. Кулак. *Электрохимия полупроводниковых гетероструктур*. — Минск : Университетское, 1986.
5. Wood A., Giersig M., Mulvaney P. // J. Phys. Chem. B. — 2001. — 105, N 37. — P. 8810—8815.
6. Стрюк А. Л., Крюков А. И., Кучмий С. Я., Походенко В. Д. // Теорет. и эксперим. химия. — 2005. — 41, № 4. — С. 199—218. — [Theor. Exp. Chem. — 2005. — 41, N 4. — P. 207—228 (Engl. Transl.)].
7. Овчаров М. Л., Швалагин В. В., Гранчак В. М. // Там же. — 2013. — 49, № 3. — С. 159—165. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — 49, N 3. — P. 172—177 (Engl. Transl.)].
8. Xu W., Li M., Chen X. et al. // Mater. Lett. — 2014. — 120. — P. 140—142.
9. Henglein A. // J. Phys. Chem. — 1993. — 97, N 21. — P. 5457—5471.
10. Gutiérrez M., Henglein A. // J. Phys. Chem. — 1993. — 97, N 44. — P. 11368—11370.
11. Хлебцов Н. Г. // Квантовая электроника. — 2008. — 38, № 6. — С. 504—529.
12. Henglein A. // Langmuir. — 1999. — 15, N 20. — P. 6738—6744.
13. Stroyuk O. L., Shvalagin V. V., Kotenko I. E. et al. // Хімія, фізика та технологія поверхні. — 2010. — 1, № 2. — С. 119—127.

Поступила в редакцию 5 июня 2015 г.

### Фотохімічне відновлення іонів срібла і тетрахлороаурату на поверхні наноструктурного Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при дії видимого світла

В. В. Швалагин<sup>1</sup>, Г. Я. Гродзюк<sup>1</sup>, О. В. Швець<sup>1</sup>, В. М. Гранчак<sup>1</sup>, С. Р. Лаворик<sup>2</sup>, М. А. Скорик<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: shvalagin@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> ООО «НаноМедТех»  
вул. Горького, 68, Київ 03150, Україна

<sup>3</sup> Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
бульвар Академіка Вернадського, 36, Київ 03680, Україна

*Одержано подвійний оксид олова Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з пластинчастою морфологією. Знайдено фотоактивність таких напівпровідникових матеріалів при дії видимого світла з  $\lambda > 435$  нм у процесах фотовідновлення іонів срібла і тетрахлороаурату водою до відповідних металів з утворенням композитних наноструктур. Показано, що за відсутності повітря швидкість фотовідновлення іонів срібла до металу істотно нижча, що може бути пов'язано з фотодеградацією напівпровідника.*

**Ключові слова:** наноструктури Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, наночастинки срібла, наночастинки золота, метал-напівпровідникові композити.

### Photochemical Reduction of Silver and Tetrachloroaurate Ions on the Surface of Nanostructured Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> under the Influence of Visible Light

V. V. Shvalagin<sup>1</sup>, G. Ya. Grodzyuk<sup>1</sup>, A. V. Shvets<sup>1</sup>, V. M. Granchak<sup>1</sup>, S. R. Lavorik<sup>2</sup>, N. A. Skorik<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: shvalagin@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> NanoMedTech LLC  
Vul. Horkoho, 68, Kyiv 03150, Ukraine

<sup>3</sup> G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine  
Bulvar Akademika Vernadskoho, 36, Kyiv 03680, Ukraine

*We get a double tin oxide Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with plate morphology. The photoactivity of such semiconductor materials under the action of visible light with  $\lambda > 435$  nm in the process of photoreduction of silver and tetrachloroaurate ions by water to corresponding metals with formation of composite nanostructures was found. It is shown that in the absence of air the speed of the photoreduction of silver ions to metal is significantly lower, which may be due to the photodegradation of the semiconductor.*

**Key words:** nanostructures of Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, silver nanoparticles, gold nanoparticles, metal-semiconductor composites.