

УДК 541.(144+18.052)

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Б.М. Сергеев, М.В. Кирюхин, А.Н. Прусов, В.Г. Сергеев

(кафедра химической кинетики, кафедра высокомолекулярных соединений)

Методами оптической спектроскопии и электронной микроскопии изучено формирование наночастиц серебра при фотохимическом восстановлении AgNO_3 в водных растворах полиакриловой кислоты. Показано, что при уменьшении соотношения концентраций депротонированной формы кислоты и AgNO_3 происходит рост частиц и изменение их формы от сферической к эллипсоидальной и стержневидной.

Исследования физико-химических свойств наноразмерных частиц металлов создали основу их применения в катализе [1], микроэлектронике [2] и других областях химии, физики, материаловедения и т.д. Достигнутые успехи связаны с развитием синтетических методов, обеспечивающих стабильность наночастиц в широком диапазоне размеров и концентраций. При этом в большинстве случаев получают частицы сферической формы и (или) их агрегаты. Попыток направленного синтеза несферических частиц сравнительно немного. В качестве примеров можно привести получение стержневидных наночастиц меди в цилиндрических обращенных мицеллах АОТ [3] и золота – в цилиндрических порах мембран из органических полимеров или Al_2O_3 [4]. При проявлении желатиновых фотоэмульсий [5], фотовосстановлении водных растворов хлората серебра в присутствии альгината натрия [6], а также при формировании металлических жидкоподобных пленок (*Metal Liquid-Like Films, MELLF's*) отмечено образование наряду со сферическими эллипсоидальных или стержневидных частиц серебра, обладающих характерными оптическими свойствами, в частности полосой поглощения при $\lambda > 800\text{--}900$ нм [7].

В работе исследованы условия формирования несферических наночастиц серебра при фотохимическом восстановлении AgNO_3 в водных растворах полиакриловой кислоты (ПАК). Выбор объектов исследования обусловлен известными свойствами кластеров и коллоидных частиц серебра, позволяющими соотносить положение и форму полос в спектрах поглощения с

размерами, концентрацией, степенью агрегации и формой частиц металла [8–10]. В свою очередь полиакриловая кислота достаточно эффективно стабилизирует олигомерные заряженные кластеры серебра, получаемые в водных растворах радиационнохимическим восстановлением ионов [11].

Экспериментальная часть

В работе использовали нитрат серебра («ч.д.а.») и полиакриловую кислоту (ПАК) ($M_r = 2000$, *Aldrich Chemical Co.*). Для доведения pH реакционной смеси до требуемых значений использовали концентрированные растворы гидроксида натрия и серной кислоты («х.ч.»). Все растворы готовили на деионизированной воде. Фотовосстановление катионов Ag^+ проводили на воздухе при комнатной температуре, облучая помещенный в кварцевую спектрофотометрическую кювету раствор AgNO_3 , содержащий ПАК, нефилтрованным светом ртутной лампы «ДРШ-250». В условиях эксперимента ПАК являлась восстановителем серебра.

Микрофотографии частиц серебра получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе «Hitachi-11». Препарат готовили нанесением 1–2 мкл раствора на покрытую формваром медную сетку, которую затем сушили на воздухе.

Обсуждение полученных результатов

Спектры поглощения, зарегистрированные в процессе фотооблучения 10^{-2} М раствора AgNO_3 , содержащего 10^{-1} М ПАК (pH 9.0), приведены на рис. 1.

Полоса поглощения с $\lambda_{\max} \cong 290$ нм (кривые 1–3) отвечает олигомерным кластерам серебра, а полосы с $\lambda_{\max} > 450$ нм – комплексам этих кластеров с полиакрилат-анионом [11–12]. Увеличение дозы (длительности) фотооблучения приводит к красному сдвигу коротковолновой полосы (кривые 4–6), связанному с укрупнением кластеров. Лавинообразное возникновение сферических наночастиц диаметром 1–2 нм происходит одновременно с формированием полосы с $\lambda_{\max} \cong 385$ нм [12]. Таким образом, при десятикратном избытке депротонированной ПАК образуются стабильные олигомерные кластеры и малые (1–2 нм) сферические частицы серебра. По-видимому, в этих условиях кислота наиболее прочно связывается с поверхностью частиц, создавая плотную защитную оболочку. Разрыхление полимерной оболочки может привести к изменению формы частиц, что связано с их ростом на менее защищенных (вследствие более сла-

бой адсорбции или хемосорбции полимера) участках поверхности.

Уменьшение содержания эффективно стабилизирующей (депротонированной) формы ПАК, т.е. разрыхление полимерной оболочки, проводили, снижая pH реакционной смеси, а также уменьшая общую концентрацию кислоты при pH 9.0.

Спектры поглощения образцов, полученных в результате пятиминутного фотооблучения 10^{-3} М растворов AgNO_3 при $[\text{ПАК}]_0 = 10^{-2}$ М и различных значениях pH и 10^{-3} М щелочных (pH 9) растворов AgNO_3 с различным содержанием ПАК приведены на рис. 2, 3 соответственно. На рис. 2 указаны также значения степени диссоциации (α) и отвечающие им концентрации депротонированной формы ПАК ($[\text{ПАА}^-]$) при выбранных значениях pH. Сходство спектров, приведенных на рис. 2, 3 и соответствующих близким значениям $[\text{ПАА}^-]$, указывает на то, что оптические свойства формирующихся в различных условиях систем действительно определяются содержанием ПАА^- в реакционной смеси. Снижение интенсивности поглощения в видимой области при уменьшении $[\text{ПАА}^-]$ связано с замедлением восстановления Ag^+ .

Спектры, приведенные на рис. 2, 3, состоят по меньшей мере из двух полос. Коротковолновая, с максимумом вблизи 380 нм, связана с поглощением сферических наночастиц серебра [12]. На их присутствие в системе указывают данные ПЭМ (рис. 4 а–в). Наличие длинноволновой полосы поглощения может быть обусловлено как агрегацией малых частиц, так и образованием больших сферических либо эллипсоидальных частиц [5, 8, 9, 15]. Сделать однозначный вывод о ее природе, основываясь лишь на данных УФ-спектроскопии, довольно сложно. Однако, сопоставляя полученные спектры с микрофотографиями, можно высказать некоторые предположения. На рис. 4 а–б видны крупные сферические и вытянутые частицы (или агрегаты) диаметром $d = 20$ –30 нм. Согласно теории частицы таких размеров должны иметь максимум поглощения при 440 нм [5], что подтверждается присутствием плеча при этой длине волны в спектрах, представленных на рис. 2 (кривые 3, 4) и на рис. 3 (кривые 4, 5). При $[\text{ПАА}^-] \leq 2 \cdot 10^{-3}$ М в спектрах появляется максимум при $\lambda = 480$ нм и растет поглощение при $\lambda > 700$ нм (рис. 2, кривые 1, 2; рис. 3, кривые 1–3). При $\lambda = 480$ нм должны поглощать частицы с $d \approx 60$ нм [5]. Однако на микрофотографиях такие крупные частицы отсутствуют (рис. 4, в–д). Известно, что изменение формы частицы от сферической к сфероидальной того же объема, приводит к расщеплению

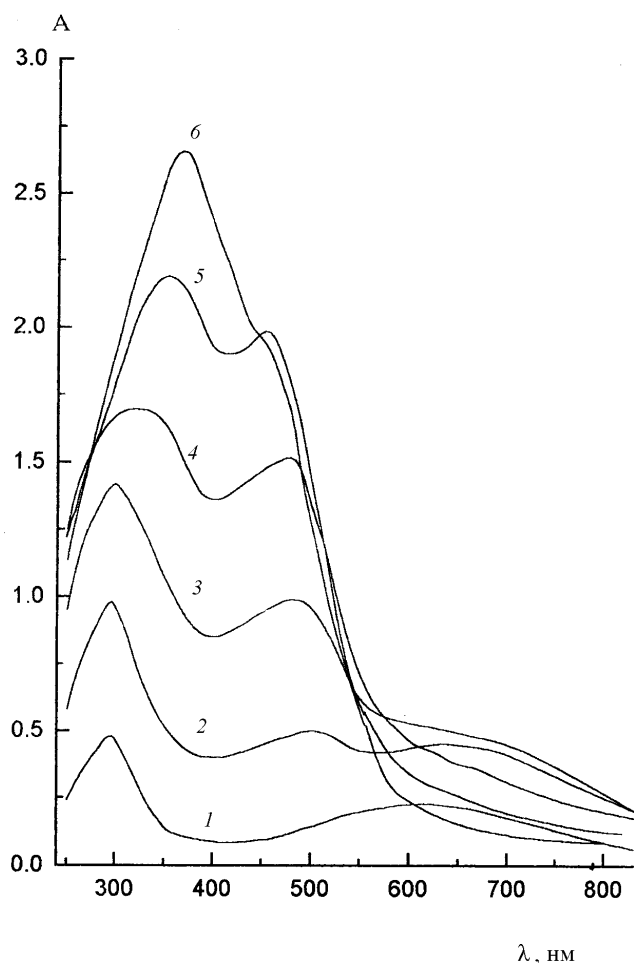


Рис. 1. Влияние на спектры поглощения 10^{-2} М растворов AgNO_3 , содержащих 0.1 М ПАК (pH 9), времени фотооблучения, с: 1 – 15, 2 – 30, 3 – 45, 4 – 60, 5 – 105, 6 – 135

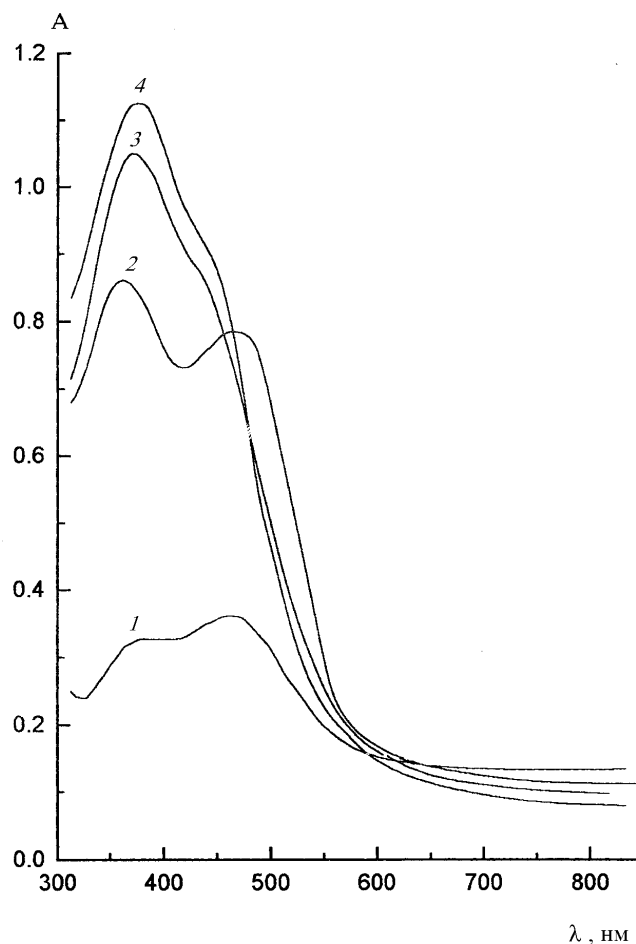


Рис. 2. Спектры поглощения, полученные после пятиминутного фотооблучения 10^{-3} М растворов AgNO_3 , содержащих 10^{-2} М ПАК при различных значениях pH: 1 – 3 ($\alpha=0$; $[\text{ПАА}^-]=0$); 2 – 5 ($\alpha=0.3$; $[\text{ПАА}^-]=3.0 \cdot 10^{-3}$ М); 3 – 7 ($\alpha=0.7$; $[\text{ПАА}^-]=7.0 \cdot 10^{-3}$ М); 4 – 9 ($\alpha=1$; $[\text{ПАА}^-]=1.0 \cdot 10^{-2}$ М). В скобках указаны значения степени диссоциации и концентрации депротонированной формы ПАК, соответствующие выбранным pH

полосы поглощения на две составляющие, причем с увеличением отношения длин осей положение коротковолновой практически не меняется, а длинноволновая смещается в красную область [10]. Если первой из них отвечает максимум, наблюдаемый при $\lambda = 480$ нм, а второй – при $\lambda > 700$ нм, то на микрофотографиях должны присутствовать эллипсоидальные или стержневидные частицы, объем которых близок к объему эквивалентной им сферы диаметром 60 нм. На рис. 4, в-д хорошо видны стержнеобразные частицы диаметром 15–20 и длиной 250–300 нм. Если приближенно представить их в виде цилиндров диаметром 20 и высотой 300 нм, то объем этих частиц будет равен объему сферы диаметром 56 нм. На этом основании

мы считаем, что наблюдаемая в спектре поглощения в ближней ИК-области (рис. 5) полоса при 1250 нм действительно является длинноволновой составляющей спектра стержневидных частиц. Аналогичная, сильно сдвинутая в красную область ($\lambda_{\text{max}} \approx 1100$ нм) полоса зарегистрирована для эллипсоидальных частиц серебра в желатиновых фотоэмульсиях [5].

Из полученных в работе данных следует, что в зависимости от соотношения концентраций ПАА⁻ и AgNO_3 меняется размер и форма наночастиц серебра, формирующихся в водных растворах при фотохимическом восстановлении Ag^+ .

Стабильность наночастиц достигается благодаря тому, что ПАК, связываясь с частицами, создает вокруг них препятствующую агрегации и росту оболочку. Повышение локальной концентрации ПАК вблизи нано-

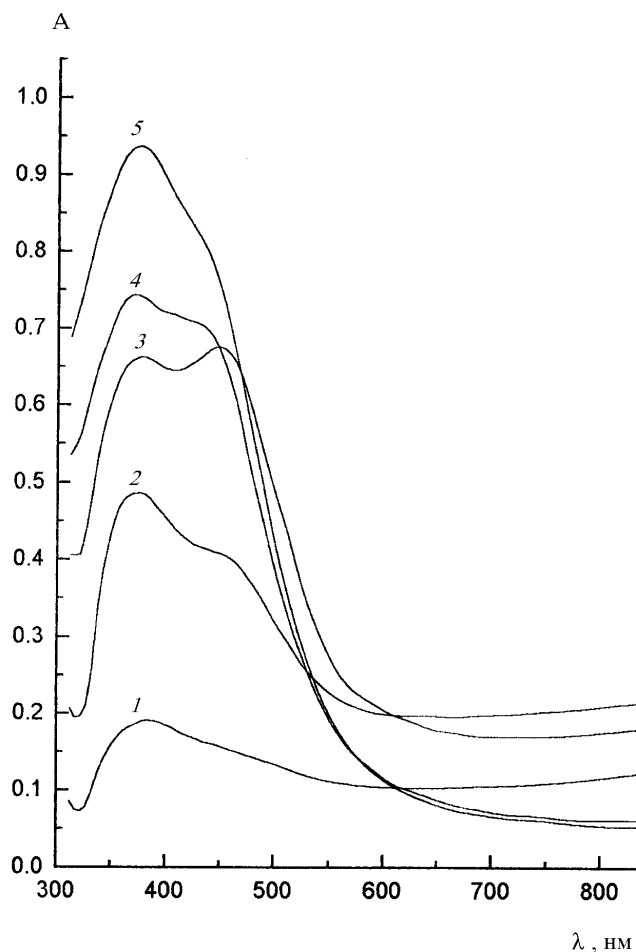


Рис. 3. Спектры поглощения, полученные после пятиминутного фотооблучения 10^{-3} М растворов AgNO_3 (pH 9) с различным содержанием ПАК, М: 1 – $1.0 \cdot 10^{-3}$; 2 – $1.5 \cdot 10^{-3}$; 3 – $2.0 \cdot 10^{-3}$; 4 – $5.0 \cdot 10^{-3}$; 5 – $1.0 \cdot 10^{-2}$

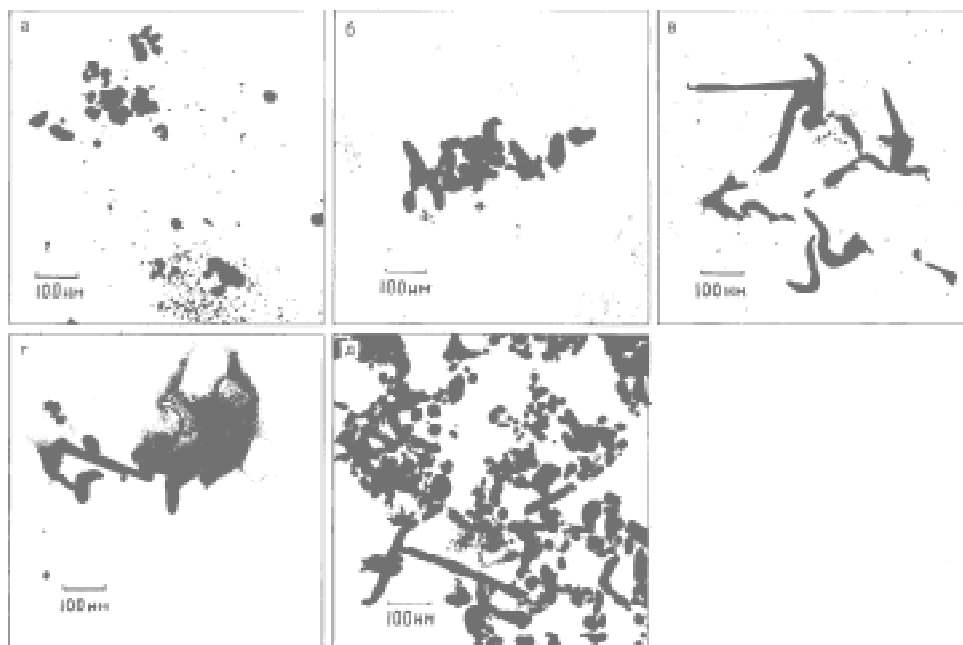


Рис. 4. Микрофотографии частиц серебра, полученных при фотохимическом восстановлении 10^{-3} М растворов AgNO_3 с различным содержанием PAA^- , М: а – $1.0 \cdot 10^{-2}$; б – $5.0 \cdot 10^{-3}$; в – $2.0 \cdot 10^{-3}$; г – $1.5 \cdot 10^{-3}$; д – $1.0 \cdot 10^{-3}$

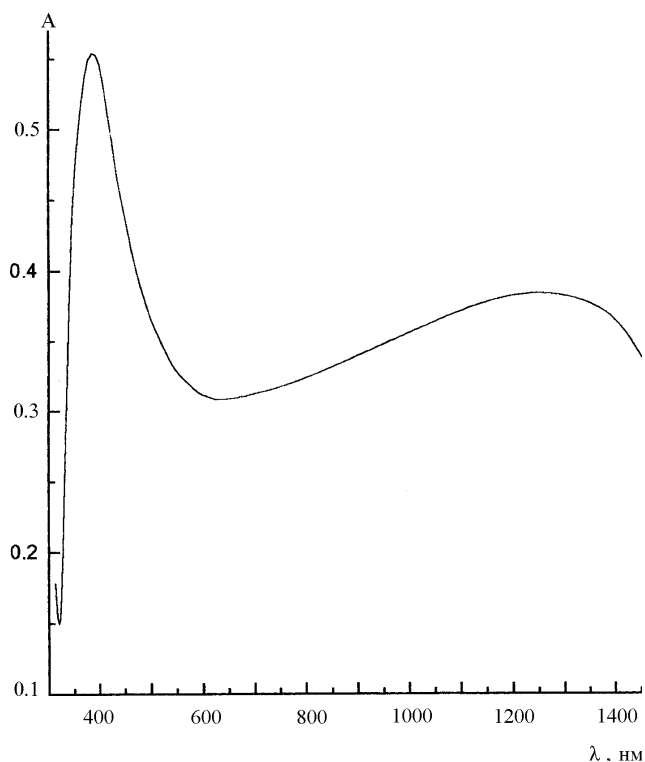


Рис. 5. Спектр поглощения, полученный после 20 мин фотооблучения 10^{-3} М раствора AgNO_3 , содержащего $1.5 \cdot 10^{-3}$ М ПАК (рН 9)

частиц серебра, с одной стороны, обеспечивает электростатическую и стерическую стабилизацию, а с другой – создает условия, в которых нельзя полностью исключить взаимодействие радикалов, образующихся при УФ-фотолизе ПАК [16–18]. Возникновение внутри- и межмолекулярных сшивок, а также формирование микрогеля, возможно, объясняет высокую агрегативную стабильность и устойчивость к окислению кластеров и малых (1–2 нм) частиц серебра в водных растворах, содержащих избыток ПАК.

Обнаруженное в работе увеличение размера частиц, их агрегация и отклонение формы от сферической говорят о том, что формируемая макромолекулами оболочка с уменьшением концентрации комплексов $[\text{PAA}^- \text{Ag}^+]$, являющихся, по существу, центрами фотовосстановления и последующего роста наночастиц, становится менее плотной, что не исключает рост, коагуляцию и, возможно, коалесценцию частиц. Детальный механизм возникновения в этих условиях стержневидных частиц остается пока неясным.

В этой связи заслуживают упоминания два фактора, потенциально способные влиять на форму частиц серебра, получаемых в результате фотохимического восстановления катионов в водных растворах ПАК. Во-первых, при фотолизе кластеров и наночастиц се-

ребра фотоэмиссия электрона поглотившей свет частицей при наличии в системе подходящего акцептора вызывает окисление металла, переход ионов в раствор и их последующее восстановление на поверхности более крупных частиц, приводящее к их дальнейшему росту [19, 20]. Кроме того, наночастицы, облучаемые в полосе поглощения поверхностного плазмона металла, благодаря диполь-дипольному взаимодействию фотокоагулируют, как это показано на примере органо-золотой [21].

По нашему мнению, результатом подобного фотостарения коллоида могут быть не только укрупнение и агрегация частиц, но и изменение их формы. Во-вторых, оболочка, формируемая ПАК вокруг кластеров, может в результате взаимодействий между макромолекулами или продуктами их фотоллиза превратиться в микрогель, поры которого способны, подобно цилиндрическим мицеллам [3], играть роль микрореакторов в процессе синтеза наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmid G. // Chem. Rev. 1992. **92**. P. 1709.
2. Ozin G.A. // Adv. Mat. 1992. **4**. P. 612.
3. Tanori J., Pileni M.P. // Adv. Mat. 1995. **7**. P. 862.
4. Martin C.R. // Science. 1994. **266**. P. 1961.
5. Skillman D.C., Berry C.R. // J. Chem. Phys. 1968. **48**. P. 3297.
6. Sato T., Ichikawa T., Ito T., Yonezawa Y., Kadono K., Sakaguchi T., Miya M. // Chem. Phys. Lett. 1995. **242**. P. 310.
7. Al-Obaidi A.H.R., Rigbi S.J., McGarvey J.J., Walmsley D.G., Smith K.W., Hellemans L., Snauwaert J. // J. Phys. Chem. 1994. **98**. P. 11163.
8. Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. // Phys. Rev. 1993. **47**. P. 10706.
9. Kreibitz U. // Z. Phys. D.-Atoms, Molecules and Clusters. 1986. **3**. P. 239.
10. Kerker M. // J. Colloid Interface Sci. 1985. **105**. P. 297.
11. Mostafavi M., Delcourt M.O., Picq G. // Radiat. Phys. Chem. 1993. **41**. P. 453.
12. Ершов Б.Г., Карташов Н.И. // Изв. АН. Серия химическая. 1995. №1. С. 35.
13. Mostafavi M., Kéghouche N., Delcourt M.O. // Chem. Phys. Lett. 1990. **169**. №1, 2. P. 81.
14. Бекмуров Е.А., Бакаюова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата, 1981. С. 9.
15. Moskovits M., Suh J.S. // J. Phys. Chem. 1984. **88**. №23. P. 5526.
16. Ulanski P., Bothe E., Rosiak J.M., von Sonntag C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. **1996**. P. 5.
17. Ulanski P., Bothe E., Hildenbrand K., Rosiak J.M., von Sonntag C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. **1996**. P. 13.
18. Ulanski P., Bothe E., Hildenbrand K., Rosiak J.M., von Sonntag C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. **1996**. P. 23.
19. Linnert T., Mulvaney P., Henglein A. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. **112**. P. 4657.
20. Henglein A. // Isr. J. Chem. 1993. **33**. P. 77.
21. Satoh N., Hasegawa H., Tsujii K., Kimura K. // J. Phys. Chem. 1994. **98**. P. 2143.

Поступила в редакцию 19.06.97