

УДК 541(64+14).539.2

ОБРАЗОВАНИЕ НЕСФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПРИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИИ КАТИОНОВ В ПРИСУТСТВИИ ЧАСТИЧНО ДЕКАРБОКСИЛИРОВАННОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2000 г. М. В. Кирюхин*, Б. М. Сергеев*, А. Н. Прусов**, В. Г. Сергеев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

**Научно-исследовательский институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского
при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 14.03.2000 г.

Принята в печать 21.06.2000 г.

Исследовано связывание в комплекс и фотовосстановление катионов серебра поликариловой кислотой, подвергнутой частичному декарбоксилированию в процессе фотолиза в присутствии кислорода. Показано, что с увеличением степени декарбоксилирования растет константа диссоциации комплекса, меняется его характеристический состав и в значительной мере утрачивается кооперативность связывания. Фотовосстановление катионов серебра в присутствии частично декарбоксилированной поликислоты позволяет получать стабильные частицы металла стержневидного типа, длина которых может достигать 500 нм.

ВВЕДЕНИЕ

Высокомолекулярные соединения широко используют в качестве стабилизирующих добавок при синтезе коллоидов, в том числе, наночастиц металлов [1–4]. При этом макромолекулы могут влиять на процесс роста частиц, контролируя их размер [5]. Ранее нами было показано, что поликариловая кислота (ПАК) эффективно связывает ионы Ag^+ в комплекс $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАК}$, формируя “микрореактор”, в котором происходит фотовосстановление катионов серебра и стабилизация олигомерных кластеров и наночастиц металла [6]. В то же время фотолиз ПАК под действием УФ-облучения [7, 8], приводящий к изменению структуры и свойств полиэлектролита, может влиять на условия роста наночастиц серебра.

В работе исследовано влияние фотолиза ПАК на комплексообразование с катионами серебра, а также размер и форму металлических наночас-

тиц, образующихся при фотовосстановлении ионов Ag^+ в присутствии модифицированного полиэлектролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат серебра (ч.д.а.), ПАК ($M_w = 4.5 \times 10^5$, “Aldrich Chemical Co.”) и дистиллированную воду. Кислотность водного раствора ПАК доводили до значения pH 9 концентрированным раствором NaOH.

Фотолиз ПАК проводили в односантиметровой кварцевой кювете при 20°C, облучая 2×10^{-3} М раствор поликислоты нефильтрованным светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-250. Для проведения фотолиза в отсутствие кислорода раствор ПАК перед облучением насыщали аргоном в течение 30 мин. Перед дальнейшими экспериментами облученные образцы выдерживали в атмосфере аргона в течение 24 ч, чтобы обеспечить полное исчезновение долгоживущих радикалов, образующихся при фотолизе в анаэробных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33416).

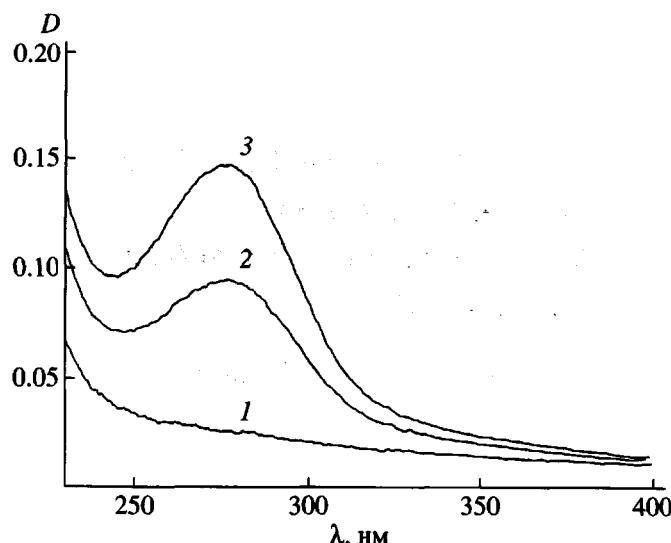


Рис. 1. Спектры поглощения 2×10^{-3} М раствора ПАК до (1) и после облучения в течение 5 (2) и 15 мин (3). Длина оптического пути 1 см.

условиях, и исключить возможность их взаимодействия с кислородом [7].

Степень фотодекарбоксилирования ПАК $\gamma = (1 - [\text{COO}^-]_t / [\text{COO}^-]_0) \times 100\%$, где $[\text{COO}^-]_0$ и $[\text{COO}^-]_t$ – нормальность исходной и облученной в течение времени t поликислоты соответственно, определяли методом потенциометрического титрования [9]. Углекислоту, образующуюся при декарбоксилировании и мешающую определению карбоксильных групп ПАК, удаляли перед проведением анализа двухминутным кипячением образцов, подкисленных до $\text{pH} \sim 3$.

Комплексообразование в системе ПАК– Ag^+ изучали при $\text{pH} 9$ и 20°C потенциометрическим методом с использованием ион-селективного электрода (ЭЛИТ-211, Россия), измеряя концентрацию свободных катионов серебра $[\text{Ag}^+]_f$ в растворе. По результатам измерений рассчитывали величину степени связывания θ_{Ag} , отражающую состав комплекса $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАК}$: $\theta_{\text{Ag}} = (C_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+]_f) / [\text{COO}^-]_i$, где C_{Ag} – общая концентрация серебра в системе.

В опытах по фотохимическому восстановлению серебра использовали исходный 2×10^{-3} М раствор ПАК и растворы, полученные его облучением в течение различных промежутков времени. Реакционную смесь готовили, добавляя к 3 мл раствора ПАК ($\text{pH} 9$) 6 мкл 0.1 М раствора AgNO_3 ,

Образцы облучали в течение 15 мин нефильтрованным светом лампы ДРШ-250 в двухмиллиметровой кварцевой кювете на воздухе при 20°C .

Микрофотографии наночастиц получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе "Hitachi-11". Препарат готовили нанесением 2 мкл золя на покрытую формваром медную сетку, которую затем сушили на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры поглощения 2×10^{-3} М раствора ПАК, зарегистрированные в процессе его облучения. Видно, что фотолиз приводит к появлению в спектре полосы поглощения при ~ 280 нм, интенсивность которой увеличивается со временем облучения. Аналогичная полоса поглощения зарегистрирована при радиолизе растворов ПАК на воздухе и отнесена к карбонилсодержащим продуктам декарбоксилирования поликислоты [8]. Значения степени декарбоксилирования при облучении ПАК в течение 30, 45, 60 и 90 мин составляют 28, 37, 57 и 68 % соответственно.

Наряду с декарбоксилированием при фотолизе ПАК на воздухе может также происходить ее деструкция [8]. Однако эксперименты, выполненные с ПАК, облученной в течение 180 мин в атмосфере аргона, когда основным процессом при деструкции является распад цепи [7], показали, что изотермы связывания ионов Ag^+ и размер сферических наночастиц (2–3 нм), образующихся при фотовосстановлении серебра, практически не отличаются от полученных нами ранее с использованием немодифицированного полимера [6]. На основании этих результатов мы считаем, что возможная фотодеструкция макромолекул в условиях эксперимента не оказывает существенного влияния на комплексообразование в системе ПАК–серебро, а также размер и форму наночастиц металла, образующихся при фотовосстановлении ионов Ag^+ .

Влияние декарбоксилирования ПАК на процесс связывания катионов серебра представлено на рис. 2. Видно, что в присутствии немодифицированной ПАК (кривая 1) связывание катионов начинается при $[\text{Ag}^+]_f \sim 10^{-5}$ М и происходит в сравнительно узком интервале концентраций ионов Ag^+ , что свидетельствует о кооперативности процесса [6, 10]. Максимальная степень связывания $(\theta_{\text{Ag}})_{\text{max}}$ составляет 0.63. С увеличением степени декарбоксилирования до $\sim 30\%$ изотерма связывания (кривая 2) смещается в область больших

концентраций $[Ag^+]_f$, а значение $(\theta_{Ag})_{max}$ практически не меняется. При декарбоксилировании ПАК выше 37% (кривые 3–5) изотермы не только сдвигаются вправо, но и становятся более пологими. Одновременно начинает возрастать величина $(\theta_{Ag})_{max}$. Изменение характеристического состава комплекса $Ag^+ \cdot$ ПАК, по-видимому, обусловлено тем, что по мере декарбоксилирования уменьшается число карбоксилатных групп ПАК, способных образовывать с катионами серебра линейный комплекс $-COO^- \cdots Ag^+ \cdots OOC-$ состава 2 : 1 [6, 10], и поэтому увеличивается доля комплекса состава 1 : 1.

На рис. 3 показано влияние декарбоксилирования ПАК на величины констант диссоциации K_d комплекса $Ag^+ \cdot$ ПАК (кривая 1) и параметра кооперативности связывания n (кривая 2), найденных обработкой изотерм по уравнению Хилла [6]. Видно, что в узком интервале значений γ (~28–37%) резко меняются характеристики взаимодействия ПАК с катионами серебра: величина n падает с ~2.7 до ~1.8 и почти в 3 раза увеличивается значение K_d . Таким образом, установлено пороговое значение степени декарбоксилирования ПАК ($\gamma \sim 28\%$), выше которого связывание катионов серебра в значительной мере утрачивает кооперативный характер, а образующийся комплекс имеет иной характеристический состав и оказывается менее прочным, чем в случае немодифицированной ПАК.

Поскольку именно взаимодействие карбоксилатных групп с олигомерными заряженными кластерами [11, 12] и наночастицами серебра [13, 14] обеспечивает их стабилизацию поликислотой, можно предположить, что ее декарбоксилирование должно привести к изменению условий роста и стабильности наночастиц.

На рис. 4 приведены спектры поглощения золей, полученных фотовосстановлением катионов серебра в присутствии ПАК с различной степенью декарбоксилирования. В случае немодифицированной ПАК в спектре присутствуют две полосы поглощения с максимумами при 384 и 443 нм (кривая 1). Первая полоса поглощения, по-видимому, обусловлена стабильными на воздухе квазиметаллическими частицами, например кластерами Ag_{14}^{2+} , поглощающими в области 360–380 нм [15]. Полосу поглощения при 443 нм мы относим к сферическим наночастицам серебра, стабили-

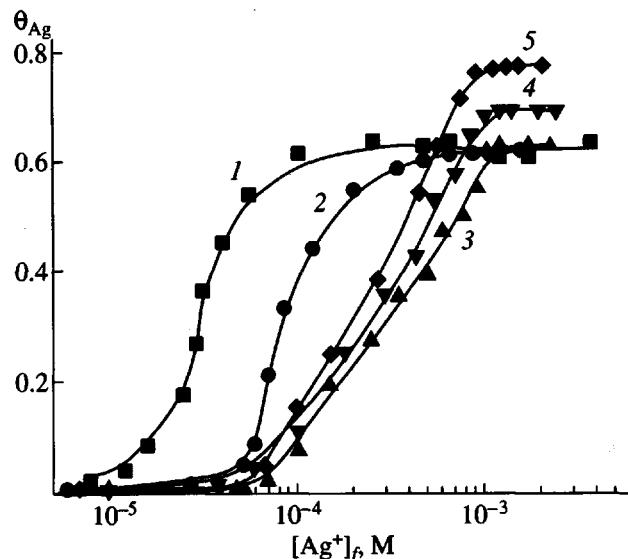


Рис. 2. Изотермы связывания катионов серебра исходной (1) и декарбоксилированной на 28 (2), 37 (3), 57 (4) и 68 % ПАК (5). pH 9.0, 20°C.

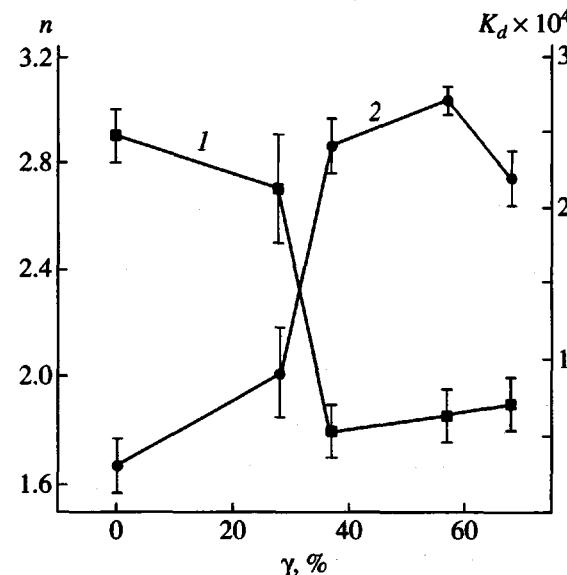


Рис. 3. Зависимость параметра кооперативности связывания n (1) и константы диссоциации K_d комплекса $Ag^+ \cdot$ ПАК (2) от степени декарбоксилирования ПАК. pH 9.0, 20°C.

зированным адсорбционным слоем полианиона [16, 17]. Их размер, по данным ПЭМ, составляет 1–2 нм (рис. 5а).

В присутствии ПАК, декарбоксилированной на 28%, в УФ-спектре (рис. 4, кривая 2) на коротковолновом крыле полосы поглощения наночастиц ($\lambda_{max} = 427$ нм) наблюдается плечо в области 380 нм, отвечающее поглощению кластеров. Ос-

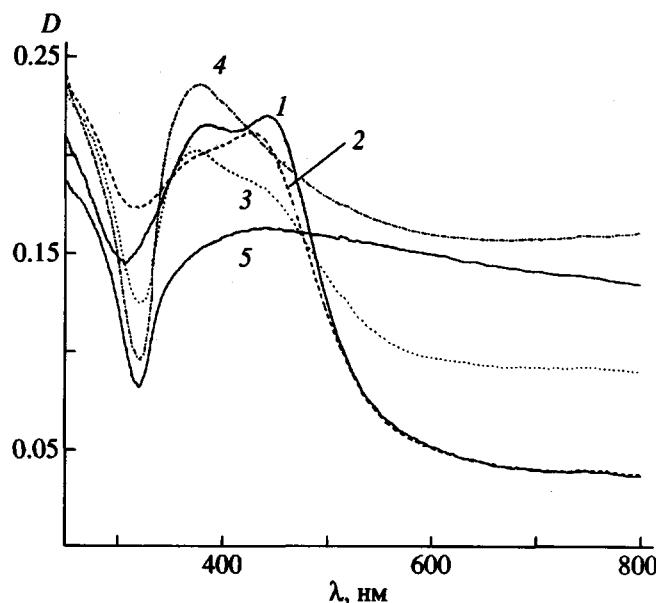


Рис. 4. Спектры поглощения золей серебра, полученных в результате фотооблучения в течение 15 мин. 2×10^{-4} М раствора AgNO_3 в присутствии исходной (1) и декарбоксилированной на 28 (2), 37 (3), 57 (4) и 68 % ПАК (5). Длина оптического пути 2 мм.

лабление интенсивности полосы поглощения кластеров свидетельствует об уменьшении их стабильности в присутствии ПАК, декарбоксилированной на 28%. Аналогичный эффект снижения способности стабилизировать малые кластеры серебра по мере уменьшения содержания карбоксилатных групп наблюдали у различающихся по составу сополимеров акриловой кислоты и акриламида [12]. По данным ПЭМ, размер сферических частиц, формирующихся в присутствии декарбоксилированной на 28% ПАК, составляет 2–4 нм (рис. 5б). Подобное укрупнение частиц по сравнению с образующимися в случае немодифицированной ПАК (1–2 нм) не должно влиять на положение их полосы поглощения [17]. Ее смещение в коротковолновую область к 427 нм (рис. 4, кривая 2), по нашему мнению, связано с уменьшением концентрации карбоксилатных групп в адсорбционном слое ПАК по мере ее декарбоксилирования. Аналогичный высокочастотный сдвиг полосы поглощения наночастиц серебра наблюдали при десорбции анионов SH^- и I^- с их поверхности [16].

Спектральная картина значительно изменяется при использовании ПАК со степенью декарбоксилирования выше пороговой. Спектр поглощения, соответствующий $\gamma = 37\%$, приведен на рис. 4 (кривая 3). Видно, что наряду с полосой при 376 нм и плечом при 430 нм в спектре появляется

интенсивное поглощение при $\lambda > 500$ нм. По данным ПЭМ (рис. 5в), при фотовосстановлении в этом случае образуются частицы двух типов: сферические, диаметром 3–5 нм, и вытянутые, длиной до ~80 нм и толщиной 15–20 нм. Возможно, что частицы второго типа возникают в результате агрегации и последующей коалесценции малых сферических частиц. Их спектры поглощения характеризуются наличием двух составляющих: коротковолновой, слабо смещающейся в высокочастотную область по мере отклонения формы частиц от сферической, и длинноволновой, сдвигающейся в низкочастотную область с увеличением длины вытянутых частиц [17]. На этом основании полосу при 376 нм (рис. 4, кривая 3) можно отнести к коротковолновой составляющей полосы поглощения вытянутых частиц, поглощение в области более 550 нм считать результатом наложения длинноволновых полос поглощения частиц разной длины, а плечо при 430 нм отнести к поглощению сферических наночастиц серебра. Аналогичную спектральную картину наблюдали для вытянутых наночастиц серебра разной длины, полученных фотохимическим восстановлением катионов Ag^+ в присутствии полиалльгината [18].

В присутствии ПАК со степенью декарбоксилирования 57% длина образующихся наноструктур уже достигает 500 нм при толщине 20–25 нм, и появляется некоторое количество агрегатов несферических частиц (рис. 5г). При этом в спектре (рис. 4, кривая 4) растет интенсивность полосы поглощения при 376 нм и происходит дальнейшее увеличение поглощения при $\lambda > 500$ нм.

При фотовосстановлении серебра в присутствии ПАК, декарбоксилированной на 68%, образуются нестабильные, склонные к агрегации вытянутые наночастицы (рис. 5д), спектр которых не имеет выраженных максимумов в области 400–800 нм (рис. 4, кривая 5).

В заключение можно высказать некоторые предположения относительно вероятных причин образования наноструктур серебра в присутствии модифицированной ПАК. Нарушение структурной однородности поликислоты по мере ее декарбоксилирования приводит к тому, что адсорбционный слой макромолекул на поверхности растущих частиц претерпевает существенные изменения. С уменьшением содержания карбоксилатных групп сокращается число связей полимер–частица и уменьшается эффективность электростатической стабилизации. Формирование

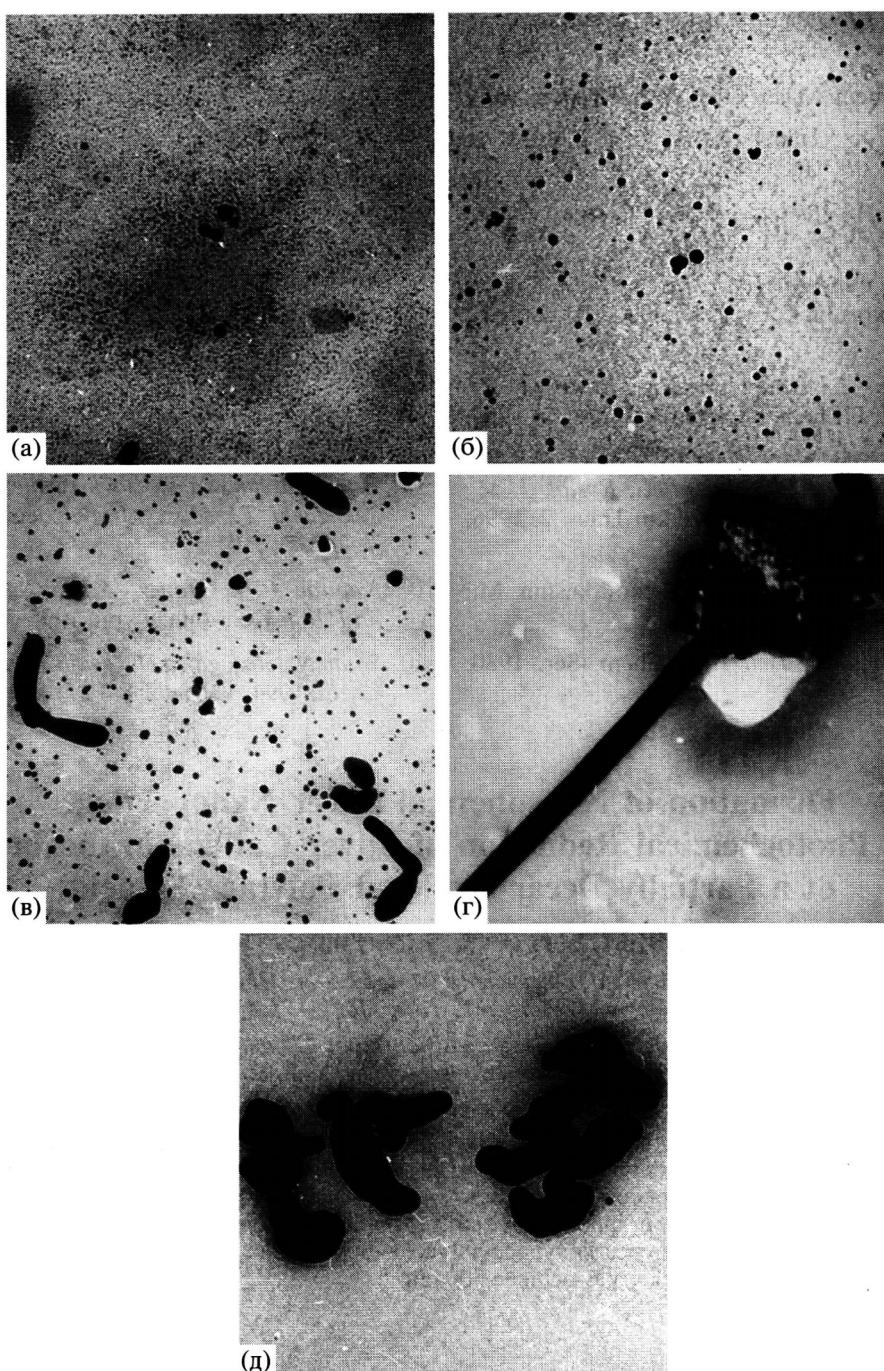


Рис. 5. Микрофотографии наночастиц серебра, полученных в результате фотооблучения в течение 15 мин. 2×10^{-4} М раствора AgNO_3 в присутствии исходной (а) и декарбоксилированной на 28 (б), 37 (в), 57 (г) и 68 % ПАК (д).

частиц стержневидного типа свидетельствует о том, что в этих условиях отдельные участки поверхности наночастиц (грани микрокристаллов) серебра оказываются покрытыми менее плотным или более подвижным адсорбционным слоем полимера, т.е. создаются условия для их направленного роста, возможно, включающего ста-

дии фотостимулированной агрегации и коалесценции сферических частиц [19, 20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986.

2. Andrews M.P., Ozin G.A. // Chem. Mat. 1989. V. 1. P. 174.
3. Fendler J.H. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1616.
4. Помогайло А.Д. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 8. С. 750.
5. Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
6. Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 6. С. 1069.
7. Ulanski P., Bothe E., Hildenbrand K., Rosiak J. M., von Sonntag C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. № 1. P. 13.
8. Ulanski P., Bothe E., Hildenbrand K., Rosiak J. M., von Sonntag C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. № 1. P. 23.
9. Крецков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1971. Т. 2. С. 177.
10. Strauss U.P., Begala A.J. // Adv. Chem. Ser. 1980. V. 187. P. 327.
11. Mostafavi M., Delcourt M.O., Picq G. // Radiat. Phys. Chem. 1993. V. 41. № 3. P. 453.
12. Ershov B.G., Henglein A. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 10663.
13. Siiman O., Bumm L.A., Callaghan R., Blatchford C.G., Kerker M. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 1014.
14. Wang W., Chen X., Efrima S. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 7238.
15. Ерилов Б.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 1. С. 1.
16. Mulvaney P. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 788.
17. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 1995.
18. Sato T., Ichikawa T., Ito T., Yonezawa Y., Kadono K., Sakaguchi T., Miya M. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 242. P. 310.
19. Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В., Шевнина Г.Б. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 2. С. 199.
20. Satoh N., Hasegawa H., Tsujii K., Kimura K. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 8. P. 2143.

Formation of Nonspherical Silver Nanoparticles by the Photochemical Reduction of Silver Cations in the Presence of a Partially Decarboxylated Poly(acrylic acid)

M. V. Kiryukhin*, B. M. Sergeev*, A. N. Prusov**, and V. G. Sergeev*

**Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

***Belozerskii Institute of Molecular Biology and Bioorganic Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—Complexation and photoreduction of silver cations by poly(acrylic acid) subjected to a partial decarboxylation under photolysis in the presence of oxygen were studied. It was shown that as the degree of decarboxylation grows, the constant of complex dissociation increases, the characteristic composition of the complex changes, and the cooperativity of binding is lost to an appreciable extent. The photoreduction of silver cations in the presence of the partially decarboxylated polyacid allows one to obtain stable particles of the rodlike type, and the length of these particles may achieve 500 nm.