

УДК 541(14+64):546.57

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАТИОНОВ СЕРЕБРА В ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ МАТРИЦЕ¹

© 2000 г. М. В. Кириюхин*, 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 21.07.1999 г.

Принята в печать 31.01.2000 г.

Исследовано влияние ММ полиакриловой кислоты на связывание катионов серебра и размер наночастиц, образующихся при фотохимическом восстановлении полученного комплекса. Показано, что в присутствии поликислоты с $M = 4.5 \times 10^5$ образуются монодисперсные сферические наночастицы диаметром 1–2 нм. При уменьшении ММ до 2×10^3 формируются крупные полидисперсные частицы диаметром до 20 нм.

ВВЕДЕНИЕ

При получении и стабилизации малых частиц металлов широко используются высокомолекулярные соединения, выступающие в качестве стабилизирующих добавок, либо непосредственно участвующие в процессе образования наночастиц [1, 2]. Так, при фотохимическом восстановлении полиакрилата серебра ($\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАА}$) в водных растворах происходит образование как сферических, так и цилиндрических наночастиц металла [3]. В данной системе, по-видимому, макромолекулы ПАА выступают в качестве своеобразной матрицы, образуя комплексы с катионами серебра, участвуя в их фотовосстановлении и стабилизируя последовательно формирующиеся олигомерные кластеры и наночастицы металла.

В настоящей работе исследовано влияние ММ полианиона на его взаимодействие с катионами серебра и размер наночастиц, образующихся в процессе фотохимического восстановления металла.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-33416 и 99-03-32206).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат серебра (ч. д. а.), полиакриловую кислоту ($M_w = 2.0 \times 10^3$ (ПАА₂₀₀₀) и 4.5×10^5 (ПАА₄₅₀₀₀₀, "Aldrich Chemical Co.") и деионизованную воду. Кислотность водного раствора полиакриловой кислоты доводили до значения pH 9.0 с помощью концентрированного раствора NaOH (х. ч.).

Концентрацию свободных (несвязанных) катионов серебра $[\text{Ag}^+]_f$ измеряли потенциометрически при pH 9.0 и 20°C с помощью ионселективного электрода (ЭЛИТ-211, Россия). По результатам измерений рассчитывали величину степени заполнения макромолекул катионами серебра: $\theta_{\text{Ag}} = (c_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+]_f)/[\text{ПАА}]$, где c_{Ag} и $[\text{ПАА}]$ – общая концентрация серебра и нормальность ПАА в растворе.

Фотохимическое восстановление катионов Ag^+ в присутствии ПАА проводили на воздухе при 20°C [3]. Реакционную смесь, отвечающую по составу различным точкам на изотермах связывания, готовили, добавляя к 3 мл 2×10^{-3} М раствора ПАА (pH 9.0) определенные количества 0.1 М раствора AgNO_3 . Облучение проводили нефильтрованным светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-250.

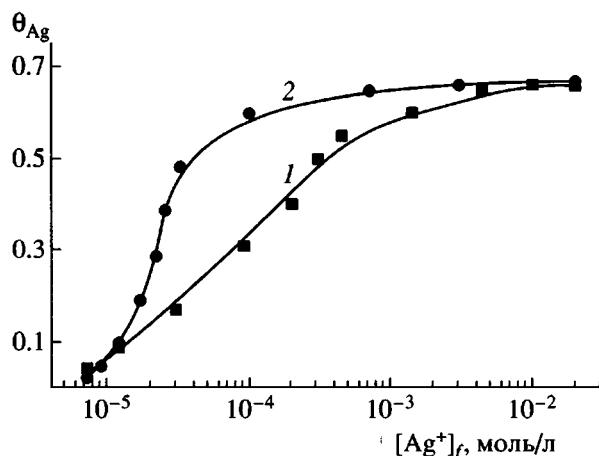


Рис. 1. Изотермы связывания катионов серебра в 2×10^{-3} М растворах ПАА₂₀₀₀ (1) и ПАА₄₅₀₀₀ (2) при 20°C и pH 9.0.

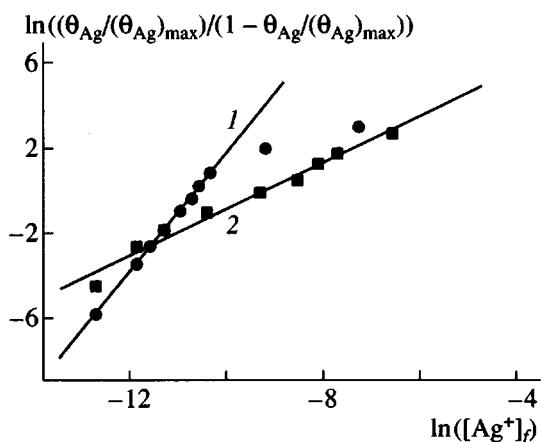


Рис. 2. Результаты обработки изотерм связывания катионов серебра в 2×10^{-3} М растворах ПАА₂₀₀₀ (1) и ПАА₄₅₀₀₀ (2) по уравнению Хилла.

Спектры поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40".

Седиментационные исследования проводили на аналитической ультрацентрифуге "Beckman-E" с абсорбционной сканирующей системой при скорости вращения ротора 48000 об/мин и температуре 20°C. Седиментационные профили регистрировали по изменению оптической плотности растворов при $\lambda = 400$ нм. Перед проведением анализа исходные золи с различными концентрациями серебра доводили до оптической плотности, равной 1.

Микрофотографии наночастиц получали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе "Hitachi-11". Препарат готовили нанесением 1–2 мкл золя на покрытую формва-

ром медную сетку, которую затем сушили на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было отмечено, фотохимическое восстановление катионов серебра в водных растворах полиакрилата серебра приводит к образованию сферических и цилиндрических наночастиц [3].

В работе проведено исследование влияния молекулярной массы ПАА на взаимодействие макромолекул с катионами серебра и установлен размер наночастиц, формирующихся в процессе фотохимического восстановления. На рис. 1 представлены изотермы связывания катионов серебра в 2×10^{-3} М растворах ПАА₂₀₀₀ и ПАА₄₅₀₀₀. Видно, что в обоих случаях заметное связывание катионов Ag^+ начинается лишь после достижения ими в растворе определенной концентрации. В присутствии ПАА₂₀₀₀ степень заполнения макромолекул катионами линейно возрастает с увеличением их концентрации в растворе в интервале значений $\theta_{\text{Ag}} = 0 - 0.55$, после чего выходит на насыщение. В присутствии ПАА₄₅₀₀₀ изотерма имеет характерную S-образную форму. Значение максимальной степени заполнения $(\theta_{\text{Ag}})_{\text{max}}$ не зависит от ММ полимера и составляет ~ 0.65 .

Обработка изотерм связывания по уравнению Хилла (рис. 2) $\ln \frac{\theta_{\text{Ag}} / (\theta_{\text{Ag}})_{\text{max}}}{(1 - \theta_{\text{Ag}} / (\theta_{\text{Ag}})_{\text{max}})} = n \ln ([\text{Ag}^+]_f) - n \ln (K_d)$ [4] позволяет определить значения параметров кооперативности n и характеристических констант диссоциации K_d комплексов $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАА}$ (при $\theta_{\text{Ag}} = (\theta_{\text{Ag}})_{\text{max}}/2$). Так, в присутствии ПАА₂₀₀₀ $n = 1.09 \pm 0.06$, а $K_d = (9.4 \pm 0.4) \times 10^{-5}$. Близость к единице параметра n указывает на некооперативный характер связывания катионов серебра [4]. В присутствии ПАА₄₅₀₀₀ $n = 2.83 \pm 0.04$, а $K_d = (2.4 \pm 0.7) \times 10^{-5}$. Тот факт, что значение n превышает единицу, означает, что связывание катионов ПАА₄₅₀₀₀ происходит кооперативно [4].

Причиной возникновения кооперативности связывания ионов серебра длинной и относительно гибкой макромолекулой ПАА₄₅₀₀₀, по-видимому, является ограничение ее конформационного набора, вызванное присоединением первого иона серебра, который выступает в качестве своеобразного сшивывающего агента, образуя комплекс $-\text{COO}^- \dots \text{Ag}^+ \dots \text{OOC}-$ с углом между связями, равным 180° [5]. Присоединение последующих ионов серебра вблизи места первоначальной сшивки приводит к значительно меньшему проигрышу в энтропии, чем образование новых сшивок [6]. Та-

кой механизм предполагает диспропорционирование. В результате макромолекулы заполняются катионами не равномерно, а последовательно, т.е. с увеличением содержания серебра в растворе растет концентрация цепей, в предельной степени заполненных катионами, и образуется комплекс $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАА}_{450000}$ характеристического состава с $\theta_{\text{Ag}} = 0.65$. Аналогичный эффект был обнаружен при изучении связывания ионов меди поли-4-винилпиридином [7]. В то же время в присутствии ПАА₂₀₀₀, когда связывание происходит некооперативно, увеличение θ_{Ag} приводит к постепенному заполнению макромолекул катионами серебра, состав комплекса непрерывно изменяется, и значение θ_{Ag} приближается к 0.65. Таким образом, при одной и той же величине $\theta_{\text{Ag}} < (\theta_{\text{Ag}})_{\max}$ состав комплексов $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАА}_{2000}$ и $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАА}_{450000}$ будет различаться. Можно предположить, что это окажет влияние и на размер наночастиц, образующихся в результате фотовосстановления катионов серебра в таком комплексе.

При фотохимическом восстановлении бесцветные растворы $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАА}$ становятся окрашенными, их цвет последовательно изменяется от голубого к желтому. Это позволяет следить за процессом формирования золей серебра методом УФ-спектроскопии [8]. Оказалось, что вид спектров, зарегистрированных на разных стадиях фотовосстановления, практически не изменяется при переходе от ПАА₂₀₀₀ к ПАА₄₅₀₀₀₀. Типичные спектры поглощения представлены на рис. 3. Видно, что через 2 мин фотооблучения (кривая 1) в спектре появляются полосы с максимумами при 300 и 750 нм, относящиеся к заряженным кластерам серебра, стабилизированным ПАА и состоящим из одного–трех атомов [9]. Увеличение экспозиции приводит к исчезновению этих полос и появлению новых – при 370 и 460 нм. Их интенсивность достигает максимального значения через 15 мин (кривая 2). Аналогичные полосы наблюдали в спектрах поглощения золей серебра, полученных радиационно-химическим восстановлением катионов в присутствии ПАА и состоящих из сферических наночастиц диаметром ~1.5 нм [9]. Для интерпретации данных электронной спектроскопии необходимо иметь дополнительные сведения о размере и степени полидисперсности наночастиц серебра.

Для оценки дисперсного состава исследуемых золей использовали методы скоростной седimentации и просвечивающей электронной микроскопии. Седimentограммы образцов, полученных при разных значениях θ_{Ag} , приведены на рис. 4. Видно, что частицы, сформированные в присут-

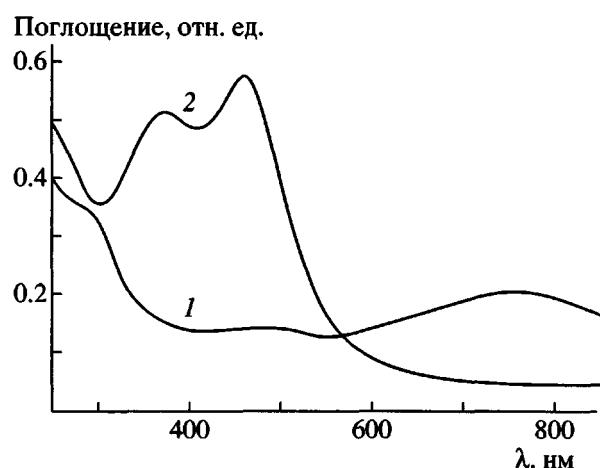


Рис. 3. Спектры поглощения, зарегистрированные при фотохимическом восстановлении комплекса $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАА}_{450000}$ ($\theta_{\text{Ag}} = 0.3$). Время облучения 2 (1) и 15 мин (2) (длина оптического пути 2 мм).

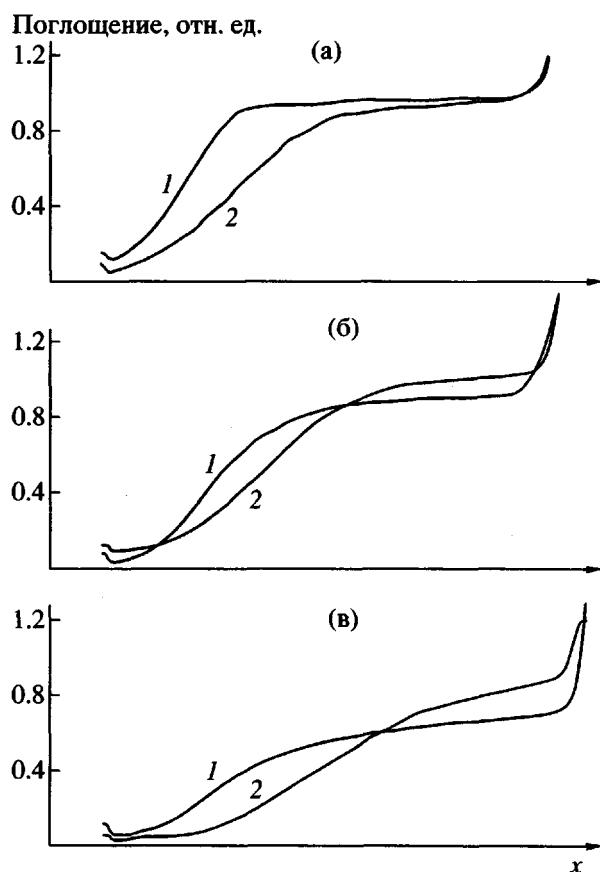


Рис. 4. Седиментограммы золей серебра, полученных в результате 15 мин облучения комплексов $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАА}_{2000}$ (1) и $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАА}_{450000}$ (2) при степени заполнения $\theta_{\text{Ag}} = 0.1$ (а), 0.3 (б) и 0.5 в случае ПАА₂₀₀₀ и 0.65 для ПАА₄₅₀₀₀₀ (в). Время седиментации 30 мин.

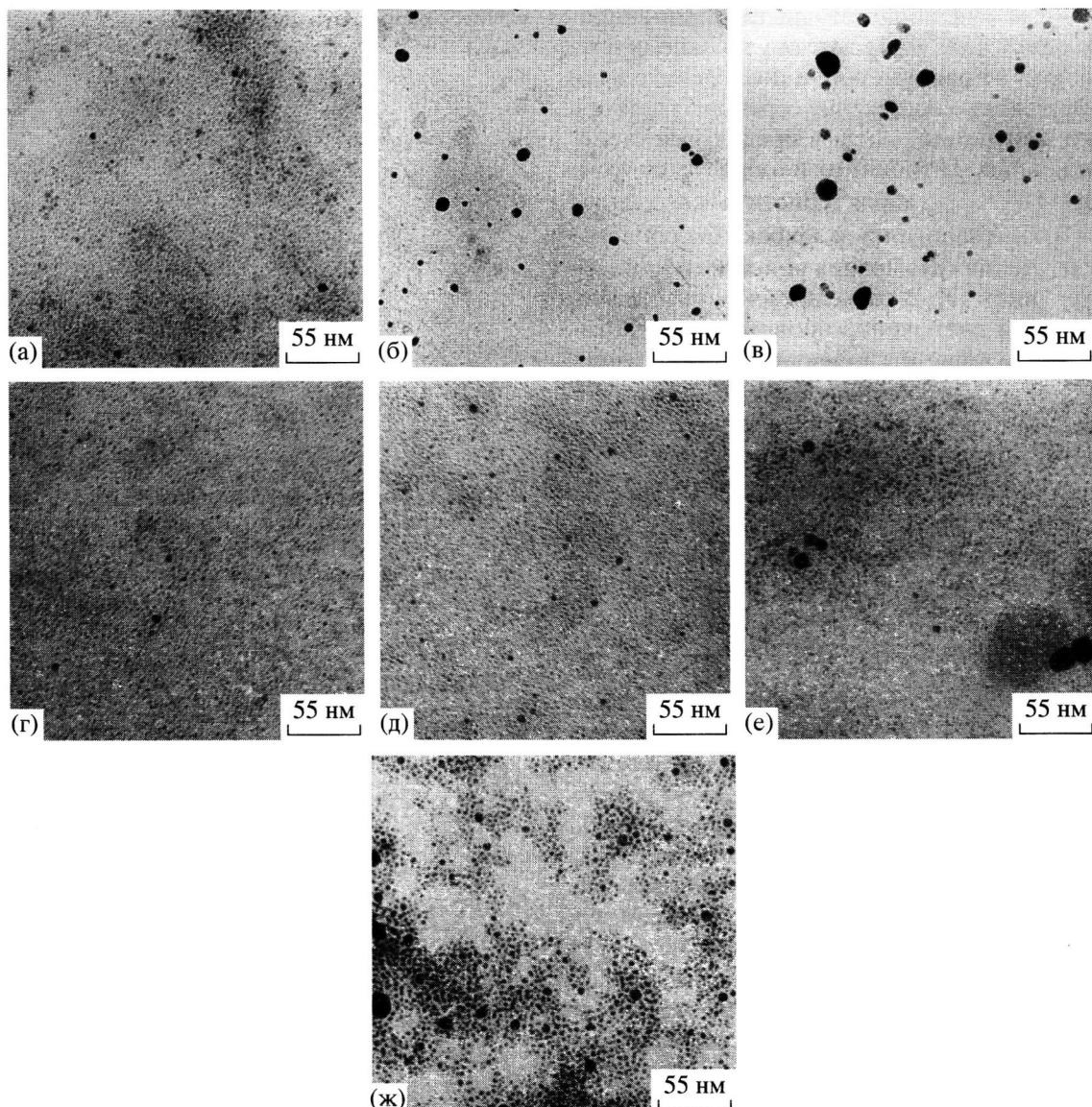


Рис. 5. Микрофотографии наночастиц серебра, полученных в результате 15 мин облучения комплексов $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАА}_{2000}$ (а–в) и $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАА}_{450000}$ (г–ж). Степень заполнения 0.1 (а, г), 0.3 (б, д), 0.5 (в, е) и 0.65 (ж).

ствии ПАА₂₀₀₀ при $\theta_{\text{Ag}} = 0.1$, монодисперсны: на седиментограмме наблюдается только одна седиментирующая ступенька с коэффициентом седиментации 6 ± 1 ед. Сведберга (рис. 4а, кривая 1). При повышении степени заполнения полимера поглощение вблизи дна кюветы начинает со временем уменьшаться, что свидетельствует о появлении второй фракции с большим коэффициентом седиментации, оседающей на дно в процессе центрифугирования (рис. 4б–4в, кривые 1). Результаты седиментационного анализа подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии, согласно которым в присутствии ПАА₂₀₀₀ монодисперсные сферические частицы диаметром ~ 1 нм формируются только при низкой

степени заполнения полиэлектролита $\theta_{\text{Ag}} = 0.1$ (рис. 5а), а повышение θ_{Ag} приводит к появлению крупных частиц диаметром до 20 нм, увеличению среднего размера и полидисперсности наночастиц серебра. Так, при $\theta_{\text{Ag}} = 0.3$ диаметр частиц увеличивается до 4 ± 2 нм, а при $\theta_{\text{Ag}} = 0.5$ – до 5 ± 3 нм (рис. 5б, 5в).

Седиментационный анализ золей серебра, полученных в присутствии ПАА₄₅₀₀₀₀, показал, что во всей области кооперативного связывания они состоят из монодисперсных частиц, характеризующихся коэффициентом седиментации, равным 9 ± 1 ед. Сvedberga (рис. 4а, 4б, кривые 2). Только при приближении к насыщению ($\theta_{\text{Ag}} > 0.6$) на се-

диментограмме появляется тяжелая фракция (рис. 4в, кривая 2). Эти данные также хорошо согласуются с результатами электронно-микроскопического исследования. При $\theta_{Ag} < 0.6$ в ходе фотовосстановления формируются практически монодисперсные сферические частицы диаметром 1–2 нм (рис. 5г–5е). Увеличение степени заполнения выше 0.6 сопровождается ростом среднего размера до 2–3 нм и появлением относительно крупных частиц диаметром 10–20 нм (рис. 5ж).

Полученные данные можно объяснить тем, что во всей области кооперативного связывания, когда доля свободных катионов серебра составляет менее 5% и постоянна, в фотовосстановлении и формировании наночастиц участвуют катионы, связанные в комплекс характеристического состава, который является своеобразным микрореактором. Тогда при повышении θ_{Ag} общее число микрореакторов, содержащих постоянное количество катионов Ag^+ , увеличивается, а определяемый характеристическим составом комплекса размер наночастиц остается постоянным, что и наблюдается в эксперименте.

С ростом доли свободных катионов серебра в растворе, а именно, при степенях заполнения $\theta_{Ag} > 0.1$ в присутствии ПАА₂₀₀₀, и при $\theta_{Ag} > 0.6$ в присутствии ПАА₄₅₀₀₀₀, происходит увеличение размера и полидисперсности наночастиц. В этих условиях размер частиц уже не определяется составом исходного комплекса, а зависит от общего содержания серебра в системе и возможной коагуляции частиц.

Таким образом, установлено, что в процессе фотохимического восстановления $Ag^+ \cdot$ ПАА ма-

кромолекулы играют роль своеобразных микрореакторов. Характер заполнения микрореактора катионами серебра, а, следовательно, его состав и размер образующихся наночастиц, определяются ММ полиэлектролита.

Авторы выражают признательность П.В. Калмыкову и Н.Н. Магретовой за помощь в проведении седиментационного анализа и обсуждении его результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
- Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Вольинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 312.
- Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. // Вестн. МГУ. Сер. хим. 1999. Т. 40. № 2. С. 129.
- Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: Мир, 1980. С. 505.
- Comprehensive Coordination Chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1987. V. 5. P. 808.
- Strauss U.P., Begala A.J. // Adv. Chem. Ser. 1980. V. 187. P. 327.
- Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 1. С. 129.
- Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 1995.
- Mostafavi M., Keghouche N., Delcourt M.O. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 169. P. 81.

Photochemical Reduction of Silver Cations in a Polyelectrolyte Matrix

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—The effects of molecular mass of polyacrylic acid on the degree of binding of silver cations and the dimensions of nanoparticles produced by the photochemical reduction of the resulting complex were studied. It was shown that, in the presence of polyacid with $M = 4.5 \times 10^5$, monodisperse spherical nanoparticles 1–2 nm in diameter are formed. As the molecular mass of polyacid decreases to 2×10^3 , the coarse polydisperse particles with diameter up to 20 nm are produced.