

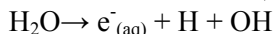
**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ АГРЕГАЦИЯ  
ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ**

**Р.Ф.АББАСОВА, З.И.ИСМАИЛОВ, С.М.ВЕЙСОВА,  
Ш.Ш.ШИХАЛИБЕЙЛИ, Т.М.ИЛЬЯСЛЫ**  
*Бакинский Государственный Университет*  
*rena\_abbasova@azdata.net*

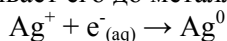
*Представленные в работе данные ИК спектроскопического исследования образцов в области 4000-500 см<sup>-1</sup> служат подтверждением получения и агрегации и наночастиц серебра при фотохимическом восстановлении катионов серебра в полиакриловой кислоте. Исследования показали, что увеличение времени экспозиции способствует агрегации наночастиц серебра и седиментационной неустойчивости раствора.*

Методы фотохимического восстановления в последнее время широко используют для получения наночастиц благородных металлов [1-5]. В основе данного метода лежит генерация сильных высокоактивных восстановителей типа электронов, радикалов, возбужденных частиц. Для фотолиза типична энергия меньше 60 эВ. К основным особенностям химических процессов под влиянием высоких энергий относятся неравновесность в распределении частиц по энергиям, перекрывание характерных времен физических и химических процессов, определяющее значение для химических превращений активных частиц, многоканальность и нестационарность процессов в реагирующих системах. Преимущество метода перед химическим восстановлением состоит в образовании наночастиц, отличающихся большей чистотой, из-за отсутствия примесей, сопутствующих процессам с использованием химических восстановителей.

Фотохимическое восстановление в растворах наиболее часто применяют для синтеза частиц благородных металлов. При получении подобных частиц из соответствующих водных растворов солей в среде под воздействием света образуются активные частицы:



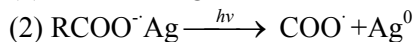
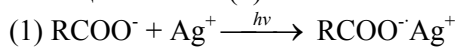
Сольватированный электрон взаимодействует с ионом серебра и восстанавливает его до металла



Фотостимулированная агрегация частиц серебра исследована во многих работах. Механизм агрегации связан с возникновением под влиянием света частиц, имеющих заряды разных знаков. Появление таких частиц вызвано обменом электрическими зарядами, возникающими в результате фотоэмиссии. Подобный обмен связан с зависимостью энергии Ферми от размера частиц, происхо-

дит через дисперсную фазу и приводит к выравниванию потенциала частиц разных размеров. В результате обмена возникают дальнедействующие электрические силы, способствующие сближению частиц до расстояний, когда проявляются силы Ван-дер-Ваальса, ведущие к агрегации.

Поликарбоновые кислоты акрилового ряда благодаря наличию ионизированных карбоксильных групп взаимодействуют с катионами металлов, в частности, серебра, связывая их в прочный комплекс (1), восстанавливают их под действием света непосредственно в этом комплексе (2) и стабилизирует последовательно образующиеся в ходе синтеза малые заряженные кластеры и наночастицы металла (3)



Весь процесс формирования наночастиц от исходного катиона до конечной частицы протекает в непосредственном контакте с полимерной матрицей. Одним из основных факторов, определяющих данный процесс, является содержание в полимере ионизированных карбоксильных групп, которое можно варьировать, меняя молекулярную массу поликарбоновых кислот, степень их ионизации или используя сополимеры. Облучение водного раствора комплекса  $\text{Ag}^+$ -ПА полным светом ртутной лампы высокого давления вызывает фотовосстановление катионов  $\text{Ag}^+$ . Под влиянием света в результате фотовосстановления идут не только процессы получения наночастиц определенного размера, но и формируются более крупные агрегаты.

Исследованию подвергли образцы исходного водного раствора полиакриловой кислоты, облученного водного раствора полиакриловой кислоты (время экспозиции 5 мин), 3 образца, содержащих 1мкл  $\text{AgNO}_3$  в 2 мл водного раствора полиакриловой кислоты, подверженных различному по времени (5, 10, 15 мин) облучению.

При проведении эксперимента использовали следующие реактивы: 0,1 м раствор нитрата серебра (ч.д.а.), деионизированную воду, полиакриловую кислоту (ПАК), полученную полимеризацией по радикальному механизму при  $40^\circ\text{C}$  и остаточном давлении 22 мм.рт.ст., молекулярную массу ПАК определили криоскопическим методом и она соответствует  $M_r=2000$ . Кислотность водного раствора довели до нужного значения pH с помощью концентрированного раствора KOH (х.ч.).

Фотохимическое восстановление катионов  $\text{Ag}^+$  в присутствии ПАК проводили на воздухе при комнатной температуре по методике, описанной в [5]. Облучение приготовленной смеси, помещенной в односантиметровую кварцевую кювету, проводили нефилтрованным светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-250 при комнатной температуре на воздухе.

Для выявления зависимости процесса агрегации от времени облучения было проведено 4 опыта:

- 1 - холостой раствор (чистый раствор ПАК) время облучения 10 мин
- 2 - 3 мл  $2 \times 10^{-3}$  М раствора ПАК 6 мкл 0,1 М раствора  $\text{AgNO}_3$  время облучения 5 мин
- 3 - 3 мл  $2 \times 10^{-3}$  М раствора ПАК 6 мкл 0,1 М раствора  $\text{AgNO}_3$  время облучения 10 мин

4 - 3 мл  $2 \times 10^{-3}$  М раствора ПАК 6 мкл 0,1 М раствора  $\text{AgNO}_3$  время облучения 15 мин

При фотохимическом облучении наглядным подтверждением процесса образования золь серебра было изменение цвета бесцветных растворов  $\text{Ag}^+$ ПА в зависимости от времени экспозиции. Бесцветный холостой раствор - водный раствор ПАК – не изменился после облучения, 2 раствор ( время экспозиции 5 мин) поменял цвет от бесцветного до светло-розового 3 раствор ( время экспозиции 10 мин) поменял цвет от бесцветного до розовато-фиолетового, 4 раствор ( время экспозиции 15 мин) поменял цвет от бесцветного до светло-фиолетового.

По сравнению с видимым светом УФ облучение действует более активно. Установлено, что скорость агрегации зависит от природы растворителя и длины волны света. Влияние длины волны света связано с усилением сил Ван-дер-Ваальса и вызванного светом изменения кулоновского взаимодействия поверхностных зарядов.

В отсутствие УФ облучения образцы стабильны в течение нескольких недель, облученные образцы седиментационно неустойчивы, причем неустойчивость непосредственно зависит от времени экспозиции.

Через неделю после 15 минутного облучения образцов происходит полное оседание частиц серебра.

ИК спектроскопическое исследование полученных образцов было проведено на ИК-спектрометре марки «Varian FI-IR 3600». Для сравнения были сняты ИК спектры поглощения всех вышеуказанных образцов и необлученного чистого раствора ПАК в области  $4000 - 500 \text{ см}^{-1}$  (Рис.1) .

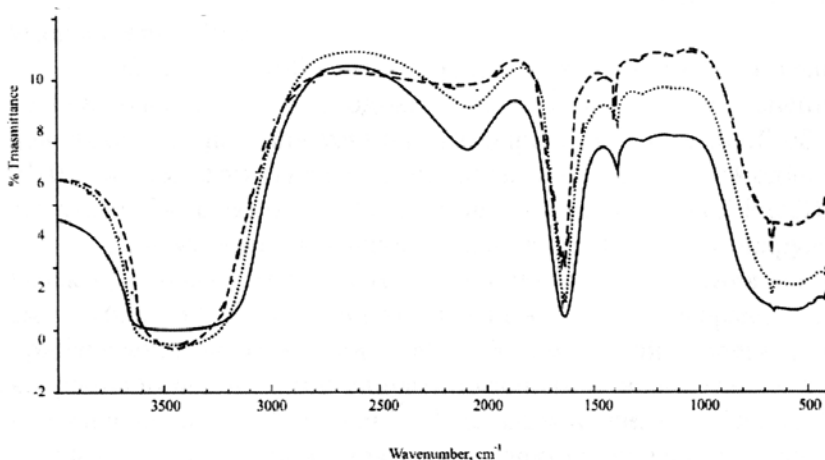
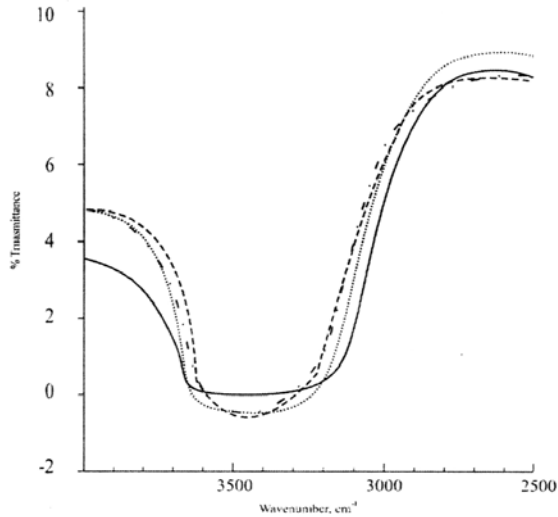


Рис. 1. ИК спектры образцов в области  $4000-500 \text{ см}^{-1}$

Детальный анализ 5 вышеуказанных спектров [7-9] представлен ниже.

В области  $3500-3200 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям ассоциированных гидроксильных групп, с увеличением времени экспозиции происходит уширение пика с образованием плеча, что, может быть, связано с образованием клатратов воды и, следовательно, образованию более крупных кластеров наночастиц  $\text{Ag}$ . Таким образом, образование водородных связей понижает частоту и

расширяет полосу поглощения (Рис.2).



**Рис.2.** ИК спектры образцов в области 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$

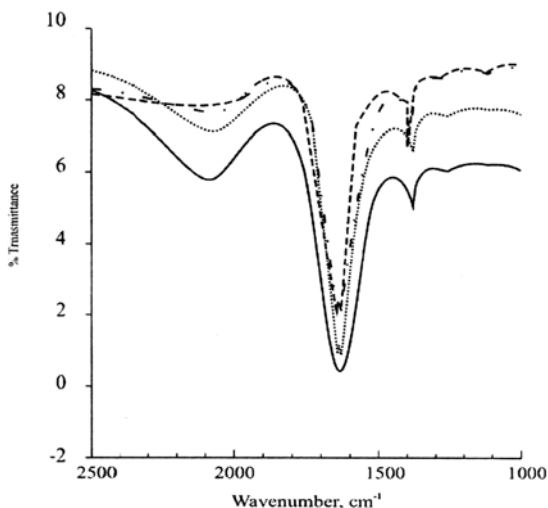
В области  $2100 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается усиление пика от 1 до 4 образца и некоторое его смещение (Рис.3).

В спектрах необлученной ПАК, облученной ПАК и всех образцов наблюдается полоса поглощения с максимумом при  $\sim 700 \text{ nm}$ , при чем в образцах выдержанных большее время интенсивность пика существенно уменьшается (Рис.4).

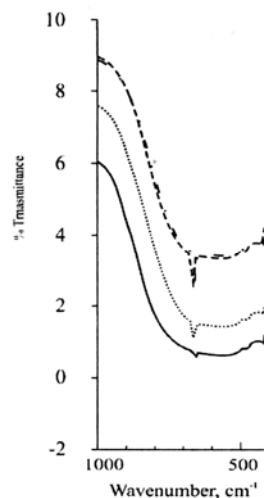
Область  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  хотя и характерна для валентных колебаний карбоксильной группы, однако, по мнению многих специалистов, является довольно сложной для точной интерпретации. В данной области для образцов 1-3 наблюдается расщепление пика, для образца 4 один из пиков исчезает, это может быть связано с изменением состояния воды (Рис.3).

Присутствие молекул воды в образце обнаруживается по двум характеристическим полосам в ИК спектре поглощения – в области  $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$  и  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . Если вода находится в клатратной форме, то дополнительно еще прибавляется полоса при  $600\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ , если молекула воды находится в координационной сфере гидратированных ионов металла, то может появиться полоса в области  $880\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ . Уменьшение пика в области  $670 \text{ cm}^{-1}$ , вплоть до почти полного его исчезновения в спектре образца с максимальным временем облучения, также может свидетельствовать об изменении состояния молекулы воды в образце.

Для исследования степени агрегации коллоида мы использовали часто практикуемый в последнее время метод [6], не требующий непосредственного исследования структуры агрегата. Степень агрегации коллоида однозначно связана с оптическими свойствами агрегата, а именно, величина уширения спектра характеризует степень его агрегации.



**Рис.3.** ИК спектры образцов в области в 2500-1000  $\text{cm}^{-1}$



**Рис.4.** ИК спектры образцов области 1000-500  $\text{cm}^{-1}$

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод фотохимического восстановления удобен для получения наночастиц серебра, при этом полиакриловая кислота в процессе фотохимического восстановления ионов серебра играет роль своеобразного микрореактора, а увеличение времени экспозиции способствует укрупнению частиц, что непосредственно ведет к уменьшению устойчивости системы и выпадению осадка через определенное время. Однако снятые вновь после перемешивания образцов спектры полностью соответствуют первоначальным, что свидетельствует о том, что выпадение осадка не сопровождается изменениями размеров частиц. Также показано, что результаты ИК спектроскопического исследования образцов позволяют изучать процессы образования и агрегации наночастиц серебра в растворе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.:МГУ, 2003, 288 с.
2. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. Получение наночастиц серебра в водных растворах полиакриловой кислоты // Вестник МГУ, серия Химия, 1999, т.40, №2, с.129-133.
3. Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. Фотохимическое восстановление катионов серебра в полиэлектролитной матрице // Высокомолекулярные соединения, Серия Б, 2000, т.42, №6, с.1069-1073.
4. Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. Образование несферических наночастиц серебра при фотовосстановлении катионов в присутствии частично декарбоксилированной полиакриловой кислоты // Высокомолекулярные соединения, Серия Б, 2000, т.42, №6, с.2171-2176.
5. Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. Фотохимическое восстановление катионов серебра в полиэлектролитной матрице // Высокомолекулярные соединения, Серия Б, 2000, т.42, №6, с.1069-1073.
6. Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В. Наблюдение двухфотонного фотоэффекта в оптических полях низкой интенсивности при фотостимулированном образовании фракталь-

- ных агрегатов коллоидного серебра // Письма в ЖЭТФ, 1997, т. 66, вып. 2, с. 97-100.
7. Применение спектроскопии в химии / Под ред. В. Вест. 1959. М.: Иностранная литература, 700 с.
  8. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971, 439 с.
  9. Наканиси Койи. Инфракрасные спектры и строение органических молекул. М.: Мир, 1965.

**GÜMÜŞ NANOHISSƏCİKLƏRİNİN POLİAKRİL TURŞUSUNUN SULU  
MƏHLULARINDA FOTOKİMYƏVİ REDUKSIYA VASİTƏSİLƏ  
ALINMASI VƏ AQRƏQASİYASI**

**R.F.ABBASOVA, Z.İ.İSMAYILOV, S.M.VEYSOVA, Ş.Ş.ŞIXALİBƏYLİ, T.M.İLYASLI**

**XÜLASƏ**

Bu işdə nümunələrin İQ spektroskopik üsulu ilə 4000-500  $\text{sm}^{-1}$  intervalında tədqiqi gümüş nanozərrəciklərinin fotokimyəvi üsulla poliakril turşusunda gümüş kationunu reduksiya etməklə alınması və aqrəqasiyası təsdiqlənmişdir. Tədqiqatlar göstərir ki, ekspozisiya müddətinin artması gümüş nanohissəciklərinin aqrəqasiyasına və məhlulun sedimentiq qeyri-tarazlığına səbəb olur.

**PREPARATION OF SILVER NANOPARTICLES IN AQUEOUS SOLUTION  
OF POLYACRILIC ACID AND THEIR AGGREGATION BY THE  
PHOTOCHEMICAL REDUCTION**

**R.F.ABBASOVA, Z.I.ISMAYILOV, S.M.VEYSOVA,  
Sh.Sh.SHIKHALIBEYLI, T.M.ILYASLY**

**SUMMARY**

The paper presents IR spectroscopic study of samples in the region of 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  that confirms preparation of silver nanoparticles and their aggregation by the photochemical reduction of silver cations in polyacrilic acid. The investigation shows that the increase in exposition time leads to clustering of silver nanoparticles and sediment instability of solution.