

УДК 544.44

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ ПОЛИВИНИЛТРИАЗОЛА: КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ

А.А. Жариков^{1*}, А.А. Зезин², Е.А. Зезина¹, А.И. Емельянов³, Г.Ф. Прозорова³

(¹Московский государственный университет имени Ломоносова, химический факультет; ²Институт синтетических полимерных материалов Российской Академии наук; ³Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН; e-mail: garikov-aleksey@mail.ru)

Радиационно-химическое получение наночастиц серебра перспективно для синтеза антибактериальных материалов в матрице нетоксичного поливинилтриазола. Использование оптической спектроскопии и электронной просвечивающей микроскопии показало, что в облученных суспензиях поли-1-винил-1,2,4-триазола образуются наночастицы со средним размером 4 нм. Анализ данных оптической спектроскопии позволил обнаружить, что формирование наночастиц происходит в несколько стадий. На первом этапе доминирует образование кластеров, второй этап обеспечивает сборку наночастиц за счет восстановления ионов серебра на поверхности кластеров.

Ключевые слова: наночастицы серебра, радиационно-индуцированное восстановление, металлополимерные нанокомпозиты, кинетика формирования наночастиц серебра.

Нанокомпозитные материалы на основе серебра обладают уникальными оптическими, каталитическими и антибактериальными свойствами, что делает перспективным их использование в оптоэлектронике, нанофотонике, а также при разработке новых каталитических систем. Полимерные нанокомпозиты, представляющие собой стабилизированные в различных полиэлектролитных матрицах наночастицы серебра, проявляют эффективные антимикробные свойства и могут служить основой при разработке современных антибактериальных и фунгицидных препаратов. Такие широкие функциональные возможности гибридных материалов на основе наночастиц серебра определяют возрастающий на протяжении последних лет интерес к методам синтеза наноразмерных объектов.

Один из наиболее общих подходов к получению наночастиц металлов – восстановление их ионов в растворах в присутствии стабилизирующих агентов. Радиационно-химический метод получения наноразмерных частиц обладает рядом преимуществ по сравнению с методиками, использующими химические восстановители. К его основным достоинствам можно отнести возможность непосредственного контроля процессов сборки наночастиц и их размера путем варьирования времени экспозиции

и, как следствие, поглощенной дозы, а также химическую «чистоту» восстановителя (гидратированный электрон) и его высокий восстановительный потенциал (–2,9 В) [1, 2].

Существенное влияние на формирование наноразмерных частиц оказывает стабилизирующая эффективность полимерной матрицы, выбор которой, с одной стороны, должен обеспечивать настройку заданных размеров наночастиц и их селективную сборку, а с другой, должен удовлетворять практическим требованиям. Такой матрицей может служить поли-1-винил-1,2,4-триазол (ПВТ). Обеспечение эффективной стабилизации и контроля размеров формирующихся наночастиц позволяет широко использовать в качестве матриц суспензии поливинилтриазола [1]. Полимерные нанокомпозиты с наночастицами серебра в матрице ПВТ имеют перспективы применения в медицине [3–6]. Установлена их антимикробная активность в отношении некоторых штаммов бактерий, при этом сам полимер нетоксичен и биосовместим [4–6].

Матричная стабилизация с использованием ПВТ для получения металлополимерных нанокомпозитов широко применяется, однако механизм их формирования и условия, определяющие эффективность сборки, остаются неизученными. Исследование механизма формирования

наночастиц представляет особый интерес как для оптимизации экспериментальных методик, так и для теоретических исследований процессов зарождения и роста новых структур. Так, размеры наночастиц определяются, с одной стороны, кинетическими и термодинамическими условиями синтеза, а с другой – особенностями связывания ионов металлов функциональными группами полимерной матрицы и характером взаимодействия макромолекул с поверхностью наночастиц [1]. Важную роль при этом играет степень протонирования макромолекул ПВТ, способная кардинально изменить условия взаимодействия макромолекул с ионами/наночастицами [7]. Цель работы – исследование влияния рН на механизм и эффективность формирования наночастиц при восстановлении ионов серебра радиационно-химическим методом в облученных суспензиях ПВТ.

Экспериментальная часть

Для приготовления образцов использовали реагенты: поли-1-винил-1,2,4-триазол ($M_w = 80\ 000$ г/моль, синтезирован в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского, Россия, г. Иркутск), нитрат серебра («х.ч.»), серную кислоту («х.ч.»), гидроксид натрия («х.ч.»), 96,5%-й этиловый спирт. В качестве растворителя применяли дистиллированную воду. Синтез наночастиц серебра проводили в растворах ПВТ (0,2 мас.%) при значениях рН, равных 2,4 и 6,0. В эксперименте использовали суспензии с мольным соотношением звеньев ПВТ и ионов Ag^+ , равным 25:1 и 2,5:1 ($c_{ПВТ} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ М, концентрация ионов серебра (c_{Ag^+}) составляла $8,4 \cdot 10^{-4}$ и $8,4 \cdot 10^{-3}$ М). Приготовление суспензии проходило следующим образом: к подкисленному серной кислотой до рН 2,5–3,0 раствору ПВТ (0,4 мас.%) прибавляли по каплям при постоянном перемешивании равный объем раствора нитрата серебра (рН 2,5–3,0) требуемой концентрации. Далее доводили рН до нужного значения серной кислотой или гидроксидом натрия.

Облучение проводили в водно-спиртовой смеси с содержанием этанола 10 об.%. Для предотвращения окисления образующихся наночастиц кислородом воздуха, растворенным в водной среде, перед облучением образцы барботировали аргоном квалификации «ос.ч.».

Образцы облучали на рентгеновской установке с трубкой «5-БХВ-6W» (эффективная энергия фотонов 20 кэВ). Мощность дозы определяли с помощью ферросульфатного дозиметра, облу-

ченного в той же геометрии, что и исследуемые образцы (мощность поглощенной дозы составляла 19 Гр/с).

Оптические спектры регистрировали с помощью спектрометра УФ видимого диапазона «Perkin Elmer Lambda 9» (диапазон спектра 200–900 нм). Структуру полученных образцов изучали на просвечивающем микроскопе «Leo-912AB OMEGA» с разрешением 0,3 нм. Для подготовки образца облученный раствор наносили на ПЭМ-сетку и высушивали в атмосфере аргона.

Результаты и их обсуждение

Характер и условия взаимодействия макромолекул ПВТ с поверхностью наночастиц оказывают влияние на их размеры. В работе [7] было установлено, что размеры образующихся наночастиц золота зависят от степени протонирования функциональных групп ПВТ. Известно, что при рН 6,0 макромолекулы не протонированы, понижение рН до 2,4 обеспечивает 80%-ю степень протонирования [7]. Приведенные значения рН использованы при изучении радиационно-химического формирования наноразмерных частиц серебра в водных суспензиях поливинилтриазола. Облучение системы приводит к интенсивной окраске и сопровождается появлением относительно широкой полосы поглощения, обусловленным поверхностным плазмонным резонансом, с максимумом при 405–420 нм в зависимости от рН системы и стадии формирования наночастиц. Во всех изучаемых системах увеличение времени облучения приводит к возрастанию интенсивности пиков поглощения до выхода на плато, что характеризует глубину радиационно-химического восстановления и степень конверсии ионов серебра в металлические наночастицы. Появление гипсохромного сдвига полосы поглощения наночастиц серебра при увеличении дозы облучения, свидетельствующее о повышении плотности электронов в металле [2], можно объяснить процессами восстановления адсорбированных на поверхности наночастиц ионов серебра.

Использование просвечивающей электронной микроскопии подтверждает образование наночастиц в облученных системах. Обнаружено влияние степени протонирования макромолекул на размеры наноструктур. При рН 6,0 (система ПВТ : $Ag = 25:1$, $c_{ПВТ} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{Ag^+} = 8,4 \cdot 10^{-4}$ М) образуются частицы относительно малого размера (от 2 до 6 нм с максимумом распределения при 3–4 нм). При рН 2,4 распределение становится несколько шире – от

1 до 8 нм, с максимумом 4–5 нм. Таким образом, уменьшение рН системы и увеличение степени протонирования ПВТ приводит к некоторому ослаблению контроля роста наночастиц, а следовательно, к меньшей селективности по размерам. Однако полученные результаты свидетельствуют о том, что даже при высокой степени протонирования макромолекул ПВТ функциональные группы обеспечивают стабилизацию наночастиц серебра.

При концентрации ионов серебра $8,44 \cdot 10^{-4}$ М изучение кинетики формирования частиц на ранних стадиях затруднено (рис. 1, А). Поэтому для исследования начальных этапов зарождения и сборки наночастиц были использованы образцы водных суспензий с большей концентрацией Ag^+ ($8,44 \cdot 10^{-3}$ М, $\text{Ag}^+ : \text{ПВТ}$ 1:2,5) (рис. 1, 2).

Формирование наночастиц путем восстановления ионов серебра может быть описано в терминах нулевого порядка реакции, так как этот процесс происходит при постоянной скорости генерирования продуктов радиолиза. Однако, как следует из рис. 2, зависимость формирования наночастиц серебра от поглощенной дозы носит сложный характер (можно выделить два квазилинейных режима сборки наночастиц). Поскольку при выходе на плато достигается 100%-я конверсия ионов серебра в наночастицы, а распределение частиц по размерам сохраняется в широком интервале поглощенных доз, можно по отношению значений интегральной интенсивности поглощения оценить долю ионов, перешедших в металлическую фазу к моменту поглощения системой определенной дозы. Для количественной характеристики радиационно-химического фор-

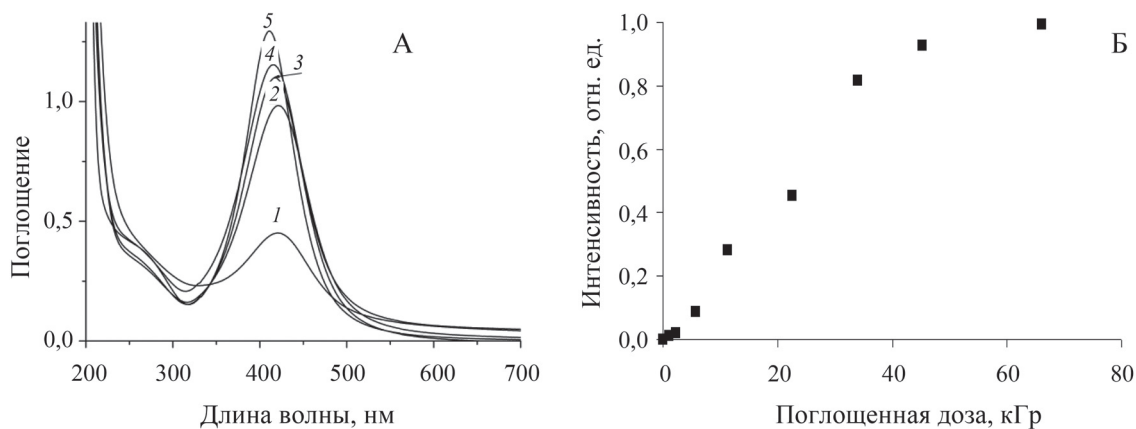


Рис. 1. А. Спектры УФ-видимого облученных суспензий ПВТ/Ag (мольное соотношение звеньев ПВТ к ионам серебра 25:1) при рН 2,4 (доза, кГр: 1 – 0,5; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 40); Б. Зависимость интенсивности плазмонного поглощения от дозы в суспензии ПВТ/Ag (мольное соотношение звеньев ПВТ к ионам серебра 2,5:1) при рН 2,4

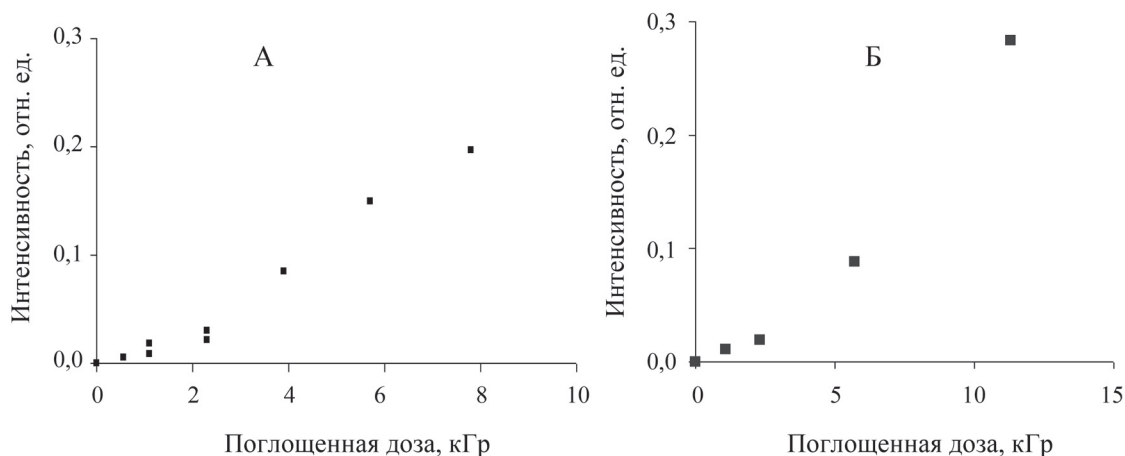


Рис. 2. Зависимость интенсивности плазмонного поглощения от дозы в суспензиях ПВТ/Ag (мольное соотношение звеньев ПВТ к ионам серебра 2,5:1) при рН 6,0 (А), и 2,4 (Б)

мирования наночастиц серебра на первом этапе была использована эффективная начальная скорость v_0 (ввиду малых степеней превращения) и радиационно химические выходы $G(1)$ конверсии ионов серебра в наночастицы. Последующий этап (от момента переключения режимов сборки наночастиц до выхода системы на плато) характеризуют эффективные константы нулевого порядка (k) конверсии ионов серебра в наночастицы и радиационно-химические выходы $G(2)$, рассчитанные в диапазоне соответствующих поглощенных доз излучения. В таблице рядом с каждым значением параметра в скобках приведено число экспериментальных точек, по которым производили расчет. Переход от тангенса угла наклона для линейных участков кинетических кривых (получены аппроксимацией по экспериментальным точкам) к эффективным константам скорости реакции нулевого порядка осуществляли по формуле (1):

$$k = P \times v, \quad (1)$$

где k – константа нулевого порядка, моль/(л·мин); P – мощность дозы, кГр/мин; v – скорость реакции, моль/(л·кГр).

Мощность дозы рентгеновского излучения при облучении водных суспензий серебра и поливинилтриазола с использованием коэффициентов поглощения фотонов можно рассчитать по формуле (2) [9]:

$$P = P_0 \frac{\sum_i W_i (\mu/\rho)_i}{(\mu/\rho)_0}, \quad (2)$$

где P – мощность дозы, соответствующая поглощению образца, P_0 – мощность дозы, соответствующая поглощению дозиметрического раствора в той же геометрии облучения, W_i – массовая доля i -го элемента в облучаемой системе, $(\mu/\rho)_i$ – массовый коэффициент поглощения фотонов [10] для элементов Ag, O, N, C (вкладом водорода пренебрегают), $(\mu/\rho)_0$ – массовый коэффициент поглощения фотонов дозиметрическим раствором (близок к коэффициенту

поглощения воды). Для расчета мощности дозы в образцах использовали данные дозиметрии на рентгеновской установке.

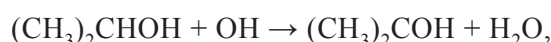
Радиационно-химический выход (G) конверсии восстановления ионов серебра в наночастицы можно вычислить по формуле (3) [6]:

$$G(-Ag^+) = (9,65 \times 10^6 \Delta C(Ag^+)) / \Delta D \rho, \quad (3)$$

где $\Delta C(Ag^+)$ – изменение концентрации ионов (моль/л), ΔD – поглощенная доза (Гр), ρ – плотность облучаемого вещества (г/см³), практически равная плотности воды.

В результате воздействия рентгеновского излучения в разбавленном водном растворе, содержащем катионы металлов, образуются ряд ионных и радикальных частиц, которые далее участвуют в восстановительных процессах с M^{n+} (в скобках приведены радиационно-химические выходы) [1, 2, 8]: Н(0,6), Н₂(0,45), Н₂О₂(0,75), $\bar{e}(aq)$ (2,8), ОН(2,8).

Наиболее сильный восстановитель в этом ряду – гидратированный электрон (–2,9 В) [2]. Образование гидроксильного радикала, проявляющего себя как окислитель (1,9 В), многократно уменьшает эффективность формирования наночастиц [2]. Для его акцептирования используют добавки спиртов (этанол, изопропанол) [1, 2]:

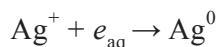


Радикалы ОН реагируют с перечисленными выше соединениями, при этом образуются радикалы, проявляющие себя как восстановители ((CH₃)₂COH = –1,4 В [2]).

Механизм радиационно-химического восстановления ионов серебра до наноразмерных частиц в водных растворах или суспензиях полимеров хорошо известен [1, 2]. Он может быть описан как сочетание процессов зародышеобразования и роста наночастиц, где первая стадия заключается в одноэлектронном восстановлении иона серебра до атома [1]:

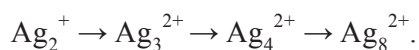
Значения начальной скорости, константы скоростей и радиационно-химические выходы конверсии ионов серебра в наночастицы на разных этапах сборки наночастиц.

pH	$v_0 \cdot 10^{-4}$, моль/л ⁻¹ ·мин ⁻¹	$G(1)$, ионы/100 эВ (начальный режим)	$k \cdot 10^{-4}$, моль/л ⁻¹ ·мин ⁻¹	$G(2)$, ионы/100 эВ
2,4	0,8 (3)	0,7 (3)	2,52 (5)	2,0 (5)
6,0	1,1 (6)	1,1 (6)	2,85 (5)	2,0 (5)

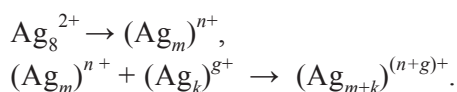


Потенциал восстановления иона Ag^+ до изолированного атома чрезвычайно высок (около $-1,8$ В) [2, 8], следовательно, именно генерация атомов Ag^0 в растворе является критической стадией получения металлических наночастиц. Этот этап обеспечивает зародышеобразование и происходит исключительно благодаря реакции с наиболее сильным восстановителем – гидратированным электроном, присутствующим в системе.

Формированию наночастиц предшествуют реакции атомов и ионов серебра, приводящие к последовательному образованию ряда «магических кластеров» [2]:



Образование наночастиц серебра, стабилизированных функциональными группами макромолекул полимеров, происходит при дальнейшем росте и агрегации кластеров [1]:



Важная особенность растущих металлических кластеров заключается в том, что по мере их укрупнения происходит уменьшение абсолютных значений отрицательных потенциалов одноэлектронного восстановления [8]. Таким образом, рост кластеров и сборку наночастиц помимо гидратированного электрона могут обеспечивать более слабые восстановители – спиртовые радикалы [1]:



где $[\text{Red}] = (\text{CH}_3)_2\text{COH}, \text{CH}_3\text{CHOH}$.

Приведенный выше механизм позволяет объяснить наличие двух режимов сборки наночастиц. Начальный этап (до 3–4 кГр) отражает преобладание процессов зародышеобразования (взаимодействие ионов серебра с самым сильным восстановителем в системе – гидратированным электроном) над процессами сборки наночастиц. На этом этапе значимую роль играют процессы окисления лабильных кластеров, что

в итоге приводит к явному уменьшению эффективной скорости восстановления ионов серебра и генерации наночастиц по сравнению с последующим этапом.

Увеличение наблюдаемой скорости конверсии ионов серебра в наночастицы на последующем этапе можно объяснить сочетанием нескольких факторов.

Во-первых, по мере укрупнения кластеров происходит изменение стандартных потенциалов (от значения, характерного для восстановления иона в изолированный атом, в сторону металлического серебра), а следовательно, увеличивается их термодинамическая устойчивость к процессам окисления. Соответствующим образом действует и кинетический фактор: крупные частицы оказываются более стабильными, чем малые кластеры, по отношению к процессу, обратному сборке, т.е. окислению до аквакомплексов ионов серебра.

Во-вторых, по мере накопления относительно крупных кластеров значимую роль начинают играть процессы адсорбции и восстановления ионов на их поверхности, что также приводит к увеличению эффективной скорости формирования наноструктур. Это происходит потому, что в процессах восстановления принимают участие не только гидратированный электрон, но и спиртовые радикалы. Однако следует еще раз подчеркнуть, что процессы зародышеобразования по-прежнему имеют место на втором этапе сборки, доказательством чего служит ограниченный рост наночастиц в матрицах ПВТ [8, 10].

Полученные результаты демонстрируют многостадийность процессов формирования наночастиц серебра. На первой стадии преобладает процесс образования кластеров, на второй – формирование наночастиц. Экспериментальные результаты показали, что при pH 6,0 и pH 2,4 формируются относительно малые наночастицы. Это свидетельствует о том, что сборка наночастиц происходит в условиях сильного взаимодействия макромолекул с поверхностью наночастиц в случае как непротонированных групп ПВТ, так и протонированных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zevin A.A. // Polymer Science, Series C. 2016. Vol. 58. N 1. P. 118.
2. Ершов Б.Г. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. XLV. № 3. С. 20.
3. Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Prozorova G.F. // Polymer Science. Ser. B. 2014. Vol. 56. N 2. P. 238.
4. Прозорова Г.Ф., Коржова С.А., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Ермакова Т.Г., Дубровина В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 6. С. 1437.
5. Соседова Л.М., Новиков М.А., Титов Е.А., Поздняков А.С., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Прозорова Г.Ф. // Хим.-фарм. журн. 2018. № 52. С. 37.

6. Pozdnyakov A., Emel'yanov A., Kuznetsova N., Ermakova T., Fadeeva T., Sosedova L., Prozorova G. // *Int. J. Nanomedicine*. 2016. P. 1295.
7. Zezin A.A., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F., Zezina E.A., Feldman V.I., Abramchuk S.S., Pozdnyakov A.S. // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29. P. 158.
8. Belloni J. // *Catal. Today*. 2006. Vol. 113. N 3–4. P. 141.
9. Зезин А.А., Фельдман В.И., Дудников А.В., Зезин С.Б., Абрамчук С.С., Белопушкин С.И. // *Химия высоких энергий*. 2009. Т. 43. № 2. С. 143.
10. Litmanovich A.A., Papisov I.M. // *Polym. Sci., Ser. B*. 1997. Vol. 39. N 2. P. 41.

Поступила в редакцию 03.08.2019

Получена после доработки 25.08.2019

Принята к публикации 14.09.2019

RADIATION-CHEMICAL REDUCTION OF SILVER IONS IN AQUEOUS SUSPENSIONS OF POLYVINYLTRIAZOLE: KINETICS OF NANOPARTICLE FORMATION

A.A. Zharikov^{1*}, A.A. Zezin², E.A. Zezina¹, A.I. Emel'yanov³, G.F. Prozorova³

(¹Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow; ²Institute of Synthetic Polymer Materials of the Russian Academy of Sciences, Moscow; ³Irkutsk A.E.Favorsky Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk; *e-mail: garikov-aleksey@mail.ru)

The radiation-chemical preparation of silver nanoparticles is a promising approach for the synthesis of antibacterial materials in the matrix of non-toxic poly-1-vinyl-1,2,4-triazole. The use of optical spectroscopy and electron transmission microscopy has shown that nanoparticles with an average size of 4 nm are formed in irradiated suspensions of polyvinyltriazole. Analysis of the data of optical spectroscopy revealed that the formation of nanoparticles occurs in several stages. The formation of clusters dominates at the first stage; the second stage is characterized by the assembly of nanoparticles due to the reduction of silver ions on the surface of the clusters.

Key words: silver nanoparticles, radiation-induced reduction, metal-polymer nanocomposites, kinetics of formation of silver nanoparticles.

Сведения об авторах: Жариков Алексей Александрович – студент химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (garikov-aleksey@mail.ru); Зезин Алексей Александрович – зав. лабораторией Института синтетических полимерных материалов РАН, докт. хим. наук (aazezin@yandex.ru); Зезина Елена Анатольевна – науч. сотр. химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (zezi_Len@yandex.ru); Емельянов Артем Иванович – науч. сотр. Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, канд. хим. наук (emelyanov@irioch.irk.ru); Прозорова Галина Фирсовна – вед. науч. сотр. Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, докт. хим. наук (prozorova@irioch.irk.ru).