

УДК 699.546

Н.В. Давиденко¹, Є.П. Ковальчук¹, О.Б. Перевізник¹, В.М. Огенко²¹Львівський національний університет ім. І.Я. Франка
м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, Україна, 29005²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
м. Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Україна, 03680

СИНТЕЗ ТА МОДИФІКАЦІЯ МІКРОЧАСТИНОК СРІБЛА

Ключові слова: мікрочастинки срібла, 4-тіоанілін, самозібрані шари, модифікація, дериватографічний аналіз

Реакцією контактного обміну на мідному обертовому диску отримано мікрочастинки срібла. У присутності полівінілпіролідону відбувається зменшення найімовірнішого радіуса частинок срібла з 1,18 до 0,4 мкм та утворення дендритоподібних кластерів із фрактальною розмірністю 1,61 і розмірами доменів в інтервалі 40–60 нм. Досліджено процеси тіолізації поверхні частинок Ag біфункціональним 4-тіоаніліном і вивчено фізико-хімічні властивості продуктів взаємодії. Термічна стійкість була найбільшою для тіолатів, отриманих у присутності полівінілпіролідону, а найнижчою – для зразків із прищепленим поліаніліном.

Вступ

Стратегія функціоналізації поверхні твердого тіла лежить в основі сучасного матеріалознавства. Окрім нечисленних винятків, матеріали являють собою багатокомпонентні системи, й сумісність їх – визначальний чинник фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей. Винайдений природою метод самочинного збирання на поверхні твердого тіла молекулярних шарів нині широко використовують для зміни властивостей поверхні. Структура та властивості самозібраного шару визначаються способом нанесення, природою органічного модифікатора, матеріалу субстрату й станом його поверхні, а для дрібнодисперсних порошків – ступенем дисперсності та формою частинок. Це можна проілюструвати на прикладі адсорбції сірковмісних органічних сполук на металевих субстратах. Сірковмісні органічні сполуки мають сильну спорідненість до поверхонь перехідних металів. Це, очевидно, пояснює можливість утворення ними міцних зв'язків Me–S із поверхневими металевими кластерами. Найбільш дослідженими й, відповідно, найзрозумілішими щодо структури, механізму зростання чи десорбції є самоорганізовані шари алкантіолів. Субстратами слугували монолітні металеві плівки із золота, срібла, міді, інших благородних металів [1] або свинцю [2]. При цьому металеві субстрати можуть бути полі- чи монокристалічними, об'ємними або у вигляді ультратонких шарів, нанесених вакуумним напиленням на підкладки зі скла, кремнію, слюди чи пластмаси [3]. Поміж субстратів особливий інтерес викликає

© Н.В. ДАВИДЕНКО,
Є.П. КОВАЛЬЧУК,
О.Б. ПЕРЕВІЗНИК,
В.М. ОГЕНКО, 2009

поверхня рідкої ртуті. Це пов'язано з тим, що вона є гладенькою на атомному рівні й через те сприяє формуванню шарів із дуже малою щільністю дефектів [4–6]. Перевагою ртуті є також можливість змінювати величину поверхні на різних стадіях осадження тіолю. Зокрема у праці [7] наведено результати одержання тіольного моношару на поверхні висячої ртутної краплі, об'єм якої можна програмовано збільшувати чи зменшувати, змінюючи тим самим площу її поверхні. Товщина тіольного шару становить 1–3 нм. Тому шари сірковмісних сполук на поверхні твердотільних субстратів – типові наноструктуровані системи. З іншого боку, якщо замість монолітного субстрату брати дрібнодисперсні частинки, то тоді можна теж отримати наноструктури. Особливість наночастинок порівняно з об'ємними матеріалами полягає у великій кількості поверхневих атомів. Наприклад, для частинок золота діаметром 1,3 нм поверхневі атоми становлять 88% усіх атомів металу [3]. У ще дрібніших кластерах усі атоми поверхневі. Це означає, що практично всі атоми контактують із середовищем, наслідком чого є виражений синергізм між наночастинками й шарами тіольного модифікатора. Більше того, тіоли виявилися корисними під час синтезу наночастинок, діючи як стабілізатори [8] або як відновники вихідних сполук металів.

Мета цієї роботи полягає у синтезі дрібнодисперсних частинок срібла та модифікації їх 4-тіоаніліном. Вибір срібного порошку як об'єкта модифікації зумовлено такими міркуваннями:

- 1) дрібнодисперсні частинки Ag – зручні об'єкти для з'ясування механізму взаємодії типу “Me-ліганд”, і в цьому сенсі їх можна розглядати як модельні;
- 2) поміж благородних металів срібло є найдешевшим, і з погляду економічності зразки для досліджень можна одержувати у значній кількості;
- 3) сполуки срібла легко відновлюються за м'яких умов із можливістю контролю швидкості відновлення, розмірів частинок та їхньої форми [9];
- 4) срібло характеризується великою спорідненістю до неорганічних і органічних ре-

човин, що дає змогу одержувати широку гаму композитних матеріалів [10];

- 5) сріблу властиві аномально висока інтенсивність раманівського розсіювання (збільшення інтенсивності раманівського розсіювання на 6 та більше порядків), зміщення частоти й зміна форми сигналу локалізованих на поверхні плазмонів, феномен посилення флюоресценції на 1–3 порядки.

Що стосується біфункціонального модифікатора 4-тіоаніліну (ТАН), то за місцем тіогрупи ТАН хімічно зв'язується з поверхневими атомами срібла, й тоді модифіковані частинки срібла можуть окиснювально конденсуватися з ароматичними амінами. Біфункціональні модифікатори типу тіоанілінів, таким чином, поєднують у собі властивості сірковмісних сполук, здатних легко зв'язуватися з поверхневими атомами перехідних металів, і аніліну, що є прекурсором найголовнішого представника електропровідних полімерів – поліаніліну. *Орто-* й *мета-*тіопохідні аніліну вже використовували для модифікації поверхні металевого золота, оскільки лише вони здатні до окиснювальної конденсації з утворенням політіоанілінових ланцюгів [11].

Експериментальна частина

Реагенти

AgNO₃ та H₂SO₄ марки “х.ч.” використовували без додаткового очищення. Анілін фірми “Aldrich” (99,5%) перед застосуванням переганяли в атмосфері аргону при залишковому тиску 4 Тор. 4-тіоанілін фірми “Alfa Aesar” (96,0%) і полі(N-вініл-2-піролідон) фірми “Sigma-Aldrich” FG-K30 застосовували без попереднього очищення. Усі розчини готували на бідистильованій воді.

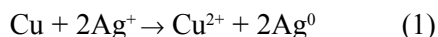
Інструментарій

ІЧ-спектри зразків, запресованих у таблетки з KBr, одержували на ІЧ-фур'є-спектрофотометрі фірми “Bruker” в інтервалі частот 5000–400 см⁻¹. Термогравіметричні дослідження здійснювали на мікробалансовому дериватографі TG 209 фірми “Netzsch” у динамічному

режимі зі швидкістю нагрівання 1–20 град · хв⁻¹ в атмосфері інертного газу. Маса зразків для аналізу становила ~18 мг, швидкість потоку аргону – 30 см³ · хв⁻¹, температурний інтервал – від 20 до 1000 °С. Структуру порошків срібла й тіолатів досліджували методом дифракції рентгенівських променів на дифрактометрі ДРОН-3М (Росія). Дифрактограми одержували для 2θ від 2° до 80° зі швидкістю сканування 1° · хв⁻¹. Седиментаційний аналіз дрібнодисперсних порошків срібла здійснювали за загальновідомою методикою [12].

Синтез мікрочастинок срібла

Дрібнодисперсні частинки срібла синтезували реакцією контактного обміну між металевою міддю й нітратом срібла:



Синтез здійснювали на пристрої з обертовим мідним диском, зануреним у водний розчин нітрату срібла (20 г AgNO₃ на 1 л води). В іншому різновиді синтезу до розчину AgNO₃ додавали 5 г полі(N-вініл-2-піролідону) (ПВП). Частинки срібла осідали на мідному диску та зішкрібалися закріпленими нерухомо пластинками. Коли диск не обертається, на ньому осідають фрактальні дендритоподібні частинки срібла. Синтезовані частинки срібла багаторазово ретельно промивали бідистильованою водою, відфільтровували й сушили у вакуумній шафі за температури 50 °С протягом 24 год.

Самозбирання шарів 4-тіоаніліну на мікрочастинках Ag

Наважку частинок срібла (3 г) вносили в 0,1 М розчин 4-тіоаніліну (ТАН) в етанолі та залишали на добу. Суспензію відфільтровували через паперовий фільтр і промивали водою. Промитий порошок сушили у вакуумній шафі за температури 50 °С протягом 48 год. Маса хемосорбованого 4-тіоаніліну, визначена за різницею маси срібного порошку до та після обробки, становила: 3,0238 – 3,0000 = 0,0238 г. Якщо ж синтез частинок срібла здійснювати в присутності полівінілпіролідону, то тоді в результаті обробки розчином 4-тіоаніліну їхня маса навіть трохи зменшується. Цей дещо несподіваний результат ми пов'язуємо з тим, що в такому разі утворюють-

ся дрібніші частинки срібла, які розчиняються під дією 4-тіоаніліну.

Оскільки взаємодія зі сріблом відбувається за місцем групи – SH, то внаслідок наявності кінцевих аміногруп самозібраний шар 4-тіоаніліну на частинках срібла є реакційноздатним. Цією обставиною ми скористалися для обробки модифікованих частинок срібла аніліном. Додавання до реакційної суміші пероксодисульфату натрію спричинювало окиснювальну поліконденсацію аніліну та прищеплення поліанілінових ланцюгів до модифікованих частинок срібла. Вихідна маса модифікованого порошку Ag становила 2 г, маса висушеного композиту – 2,1432 г, тож маса прищепленого поліаніліну становила 0,1432 г. Факт утворення композиту доведено методом ІЧ-спектроскопії.

Результати та обговорення їх

Дрібнодисперсні порошки срібла, одержані за відсутності (зразок Ag1) та в присутності ПВП (зразок Ag2), характеризували за допомогою седиментаційного аналізу. На рис. 1 показано функції розподілу порошків Ag(1) і Ag(2). Наявність у системі стабілізатора ПВП суттєво впливає на функцію розподілу та розміри частинок металу: для зразків Ag(1) (рис. 1a) функція розподілу досить широка ($h_{1/2} = 7,8$), натомість для зразків Ag(2) (рис. 1b) $h_{1/2} = 3,1$, тобто в присутності ПВП утворюються більш однорідні за розмірами частинки. Найімовірніший радіус частинок срібла зменшується більш ніж удвічі (від 1,18 до 0,48 мкм). Структуру вихідних і модифікованих частинок Ag кількісно оцінювали за рентгенівськими дифрактограмами. На рис. 2 наведено дифрактограми зразків Ag(1) (крива 1), Ag(2) (крива 2), модифікованого тіоаніліном зразка (крива 3) та зразка з прищепленим поліаніліном (крива 4) срібних порошків. Дифрактограми зразків не відрізняються за позицією піків, що свідчить про відповідність їх сріблу, а відрізняються лише за інтенсивністю й незначною мірою за профілями. Кути розсіювання при 38,12°; 44,30°; 64,44°; 77,40° відповідають площинам кристала срібла з індексами Мюллера (111), (200),

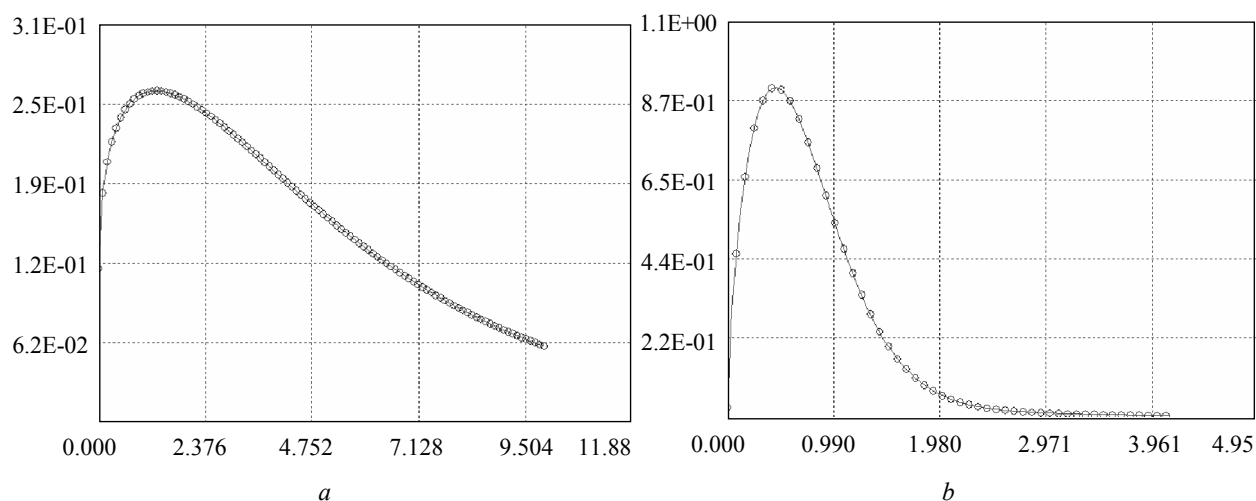


Рис. 1. Функції розподілу порошоків Ag(1) (a) і Ag(2) (b)

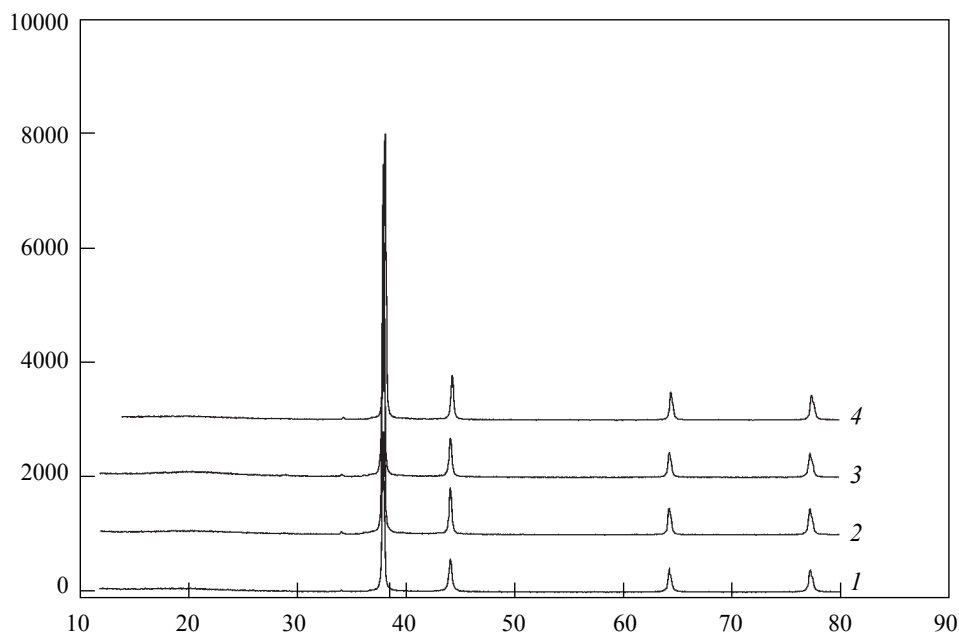


Рис. 2. Дифрактограми срібних порошоків: Ag(1) (крива 1), Ag(2) (крива 2), модифікованого тіоанліном (крива 3) та з прищепленим ПАН (крива 4)

(220) і (311) відповідно. Це означає, що кристалічна решітка частинок срібла є кубичною гранецентрованою з просторовою групою $Fm\bar{3}m$. За допомогою рівняння Дебая–Шеррера $D = K\lambda/\beta\cos\theta$, де D – усереднений розмір

кристалітів, K – фактор форми, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, β – напівширина максимуму й θ – кут дифракції, розраховували розміри доменів чотирьох проб частинок срібла (див. табл.).



Рис.3. Електронна мікрофотографія зразка Ag(2)

Таблиця. Параметри комірки (a), розмір доменів (D) і внутрішня напруга (ϵ) зразків Ag(1) (№ 1), Ag(2) (№ 2), модифікованого тіоанліном (№ 3) і з прищепленим ПАН (№ 4)

Зразок	$a, \text{Å}$	$D, \text{Å}$	ϵ
№ 1	4,0947(10)	629	0,00143
№ 2	4,0943(10)	396	0,00110
№ 3	4,0938(9)	462	0,00160
№ 4	4,0854(10)	553	0,00144

Стабілізуючу функцію ПВП у синтезі мікро- й нанодисперсних частинок перехідних та особливо благородних металів донині вивчено досить докладно. ПВП не лише є координувальним і стабілізуючим агентом, але й контролює розміри нанокристалів, збільшує чи обмежує швидкість зростання окремих граней, індукує появу окремих нанокристалітних форм у структурах, як це продемонстрували Г. Ма та інші під час електрохімічного синтезу наноструктур золота [13]. Як зазначалося в експериментальній частині, частинки срібла в присутності ПВП виділяються у вигляді дендримерів,

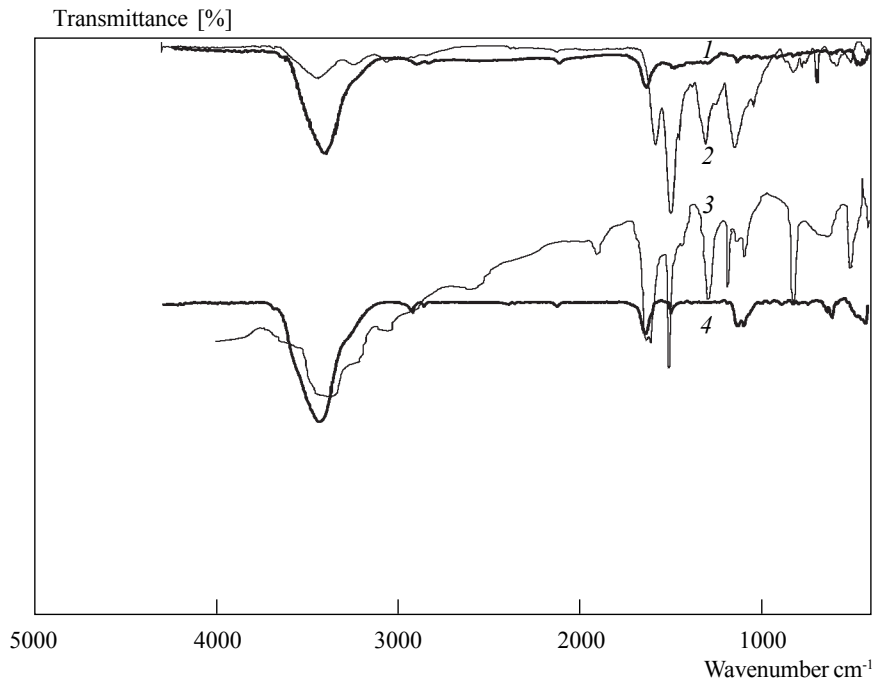


Рис. 4. ІЧ-спектри ТАН+Ag+ПВП (крива 1); Ag+ТАН+ПАН (крива 2); ТАН (крива 3); Ag+ТАН (крива 4)

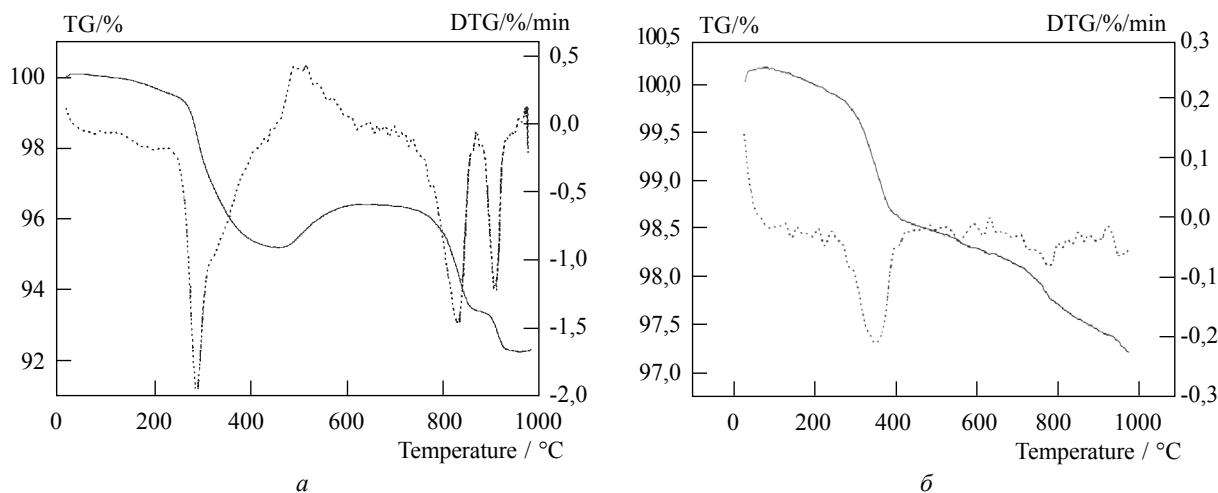
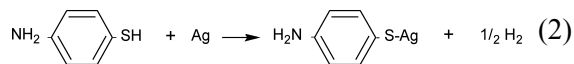


Рис. 5. Інтегральні та диференціальні дериватограми зразків тіолатів Ag(1) (а) й Ag(2) (б)

що мають фрактальну структуру типу дерева (рис. 3). Очевидно, ПВП відіграє роль контролера у процесі нуклеаційного зростання кластерів Ag. Адсорбуючись на щойно утворених кластерах Ag, ПВП обмежує зростання їх, сприяє зародженню більшої кількості нуклеатів, унаслідок чого зменшуються розміри частинок Ag.

Утворенню фрактальної структури сприяє селективна адсорбція макроланцюгів ПВП на поверхні різних граней мікрочисталів Ag та їхня анізотропна морфологія. Масова фрактальна розмірність дендримеру Ag, яку розраховано відповідно до даних роботи [14], становить 1,61.

Збільшення маси частинок Ag при контакті їх із 0,1 M спиртовим розчином тіоаніліну зумовлено хімічною взаємодією тіоаніліну з поверхневими атомами Ag:



На рис. 4 наведено ІЧ-спектри модифікованих тіоаніліном частинок срібла та спектр зразка з поліаніліновими фрагментами, отриманими хімічним окисненням аніліну пероксидисульфатом натрію. Основна відмінність спектрів частинок тіолізованих і з прищепленим ПАН виявляється у позиції смуг поглинання $\nu_{\text{N-H}}$, яка для тіолізованих зразків дорівнює 3433 й 3432 cm^{-1} , а для зразків із прищепленим ПАН – 3442 cm^{-1} .

Тут очевидним є те, що прищеплення відбувається за місцем аміногрупи [15]. У спектрі з'являються смуги вібраційних мод зв'язків, присутніх у структурі поліаніліну [16]. У спектрі тіолів спостерігається малоінтенсивна смуга в області 718 cm^{-1} , яка відповідає деформаційним коливанням зв'язку C-S і доводить адсорбцію 1-нонантіолу на наночастинках Ag [17]. Безпосередньо довести утворення зв'язку Me-S можна методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) [18].

З'ясувати, як утворюється зв'язок S-Me (знання цього є визначальним при формуванні тіолатів), можна шляхом аналізу активації зв'язку S-H із простеженням координати реакції та потенційного бар'єру зв'язування реакції $\text{RS-H} + \text{Me} \rightarrow \text{RS-Me} + 1/2 \text{H}_2$. Ми вдалися до іншого способу – дослідження стимульованої нагріванням десорбції тіольних фрагментів Ag. На рис. 5 наведено інтегральні й диференціальні дериватограми тіолатів Ag(1) і Ag(2). Найбільшу термічну стійкість має зразок тіолату Ag(2), для якого втрата маси становила лише 1,8%, а температура початку деструкції – 350 °C (рис. 5б). Найменш стійким виявився зразок із прищепленим поліаніліном: загальна втрата маси становила 37,5%, а максимуми втрати маси спостерігалися за температур 69, 173 і 296 °C (дериватограми не наводяться).

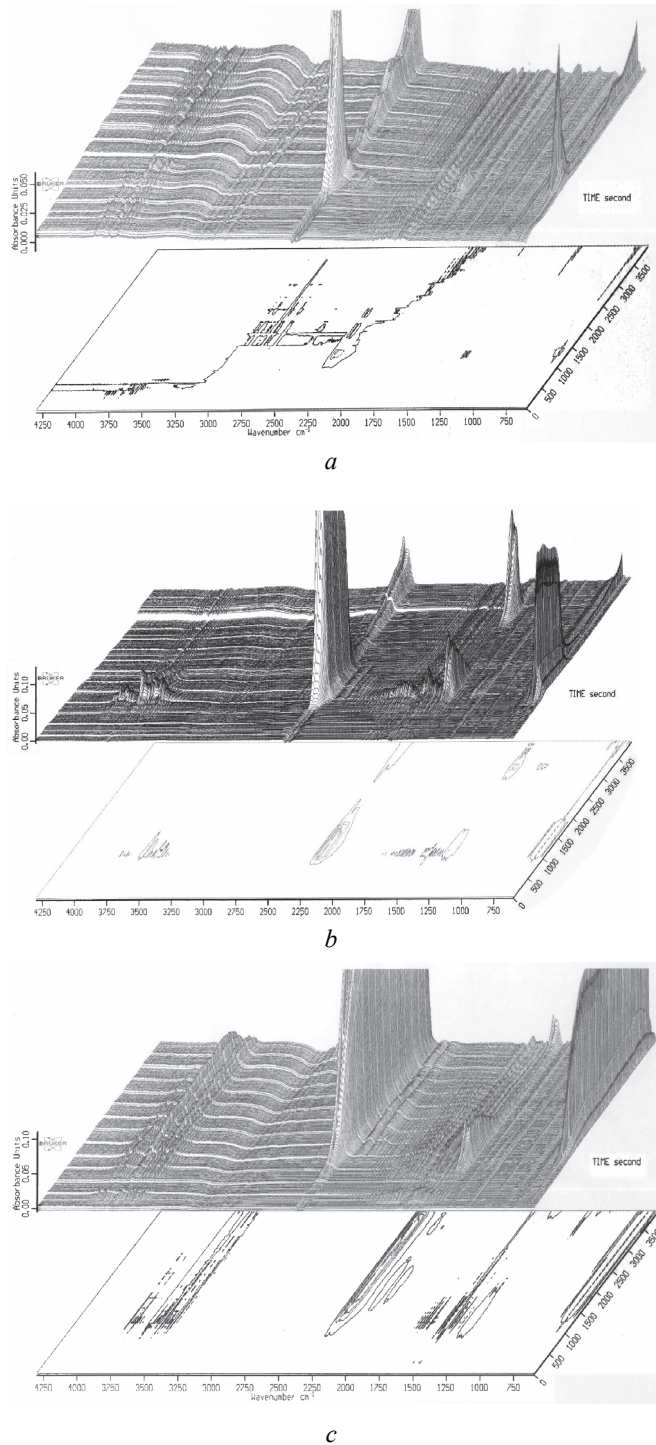


Рис. 6. Еволюція ІЧ-смуг поглинання продуктів термодеструкції зразків тіолатів Ag(1) (a), Ag(2) (b) і з прищепленим ПАН (c)

Проміжні значення й щодо втрати маси (5%), й щодо початку ефективної термодеструкції (292 °C) мав зразок тіолату Ag(1) (рис. 5a). Ці результати добре узгоджуються з даними гравіметричної оцінки кількості модифікаторів на кластерах Ag.

Докладну картину деструкції й еволюції нагромадження продуктів деструкції в часі можна бачити на рис. 6. Головний продукт деструкції для всіх трьох зразків характеризується абсорбційним максимумом в області 2344–2359 cm^{-1} . Менш інтенсивні смуги спостерігаються в областях 668, 1320–1370 та у високочастотній області 3620–3750 cm^{-1} . Смуга коливань при 2344–2359 cm^{-1} відповідає ароматичним та хіноїдного типу структурам [19]. Смуга поглинання при 3620–3750 cm^{-1} відповідає валентним коливанням $\nu_{\text{O-H}}$ у залишковій волозі та $\nu_{\text{N-H}}$ аміаку. Коливальна мода при 668 cm^{-1} відповідає валентним коливанням зв'язку C–S, а смугу при 1370–1320 cm^{-1} можна віднести до деформаційних коливань $\delta_{\text{N-H}}$ в ароматичних амінах. Еволюція смуг поглинання в часі узгоджується з ланцюговим механізмом та участю вільнорадикальних частинок у процесі деструкції, запропонованому нами для термічної деструкції співполімерів аніліну з нітроаніліном [16].

Висновки

Реакцією контактного обміну на мідному обертовому барабані синтезовано мікрочастинки срібла, які, за даними седиментаційного аналізу, мали найімовірніший радіус 1,18 мкм за відсутності та 0,48 мкм у присутності полівінілпіролідону. Завдяки аналізу значень дифрактограм порошків за допомогою рівняння Дебая–Шеррера обчислено розміри кристалічних доменів (від 39 до 62 нм). Істотне збільшення розмірів частинок срібла (за результатами седиментаційних вимірювань) свідчить про агрегування частинок

у дисперсійному середовищі. Дані седиментаційного й рентгенівського аналізів чітко підтвердили стабілізуючу функцію полівінілпіролідону у процесі нуклеаційного зростання кластерів срібла. Початок ефективної термодеструкції зразка тиолату Ag(2) припадає на температуру 350 °С, натомість для зразків із прищепленим поліаніліном – 173 °С. Структуру модифікованих частинок срібла вивчали методом ІЧ-спектроскопії.

Реакцией контактного обмена на медном вращающемся диске получены микрочастицы серебра. В присутствии поливинилпирролидона имеют место уменьшение наиболее вероятного радиуса частиц серебра от 1,18 до 0,40 мкм и образование дендритообразных кластеров с фрактальной размерностью 1,61 и размерами доменов в интервале 40–60 нм. Исследованы процессы тиолизации поверхности частиц бифункциональным 4-тиоанилином и изучены физико-химические свойства продуктов взаимодействия. Термическая устойчивость была наибольшей для тиолатов, полученных в присутствии поливинилпирролидона, а самой низкой – для образцов с привитым полианилином.

Ключевые слова: микрочастицы серебра, 4-тиоанилин, самособранные слои, модификация дериватографической анализ

The silver microparticles have been obtained by contact method onto a rotating copper disc. It was found that in the presence of PVP the radius of the Ag particles has decreased from value 1.18 to 0.48 μm and the formation of dendritic clusters occurs. The mass-fractal dimension of Ag dendrite is found to be 1.61. Thioloization of the silver particle surface with bifunctional 4-thioaniline has been studied. The physicochemical properties of the products were investigated. The results show that the thiolates obtained in the presence of PVP have the high thermal stability, while the polyaniline coated sample exhibits the lowest thermal stability

Key words: Ag microparticles, 4-thioaniline, self-assembled layers, modification, derivative analysis

1. *Self-assembled monolayers of rigid thiols* / Ulman A., Kang J.F., Snidman Y. et al. // *Rev. Molec. Biotech.* – 2000. – V. 74. – P. 175–188.
2. *Self-assembly of Bolaamphiphiles Forming Alternating Layer Arrangements with Lead and Copper Divalent Ions* / Buller R., Cohen H., Jensen T.R. et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 11447–11455.
3. *Self-Assembled Monolayers of Thiols on Metals as a form of nanotechnology* / Love J.Ch., Estoff L.A., Kriebel J.K. et al. // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – P. 103–1169.
4. *Ulman A.* An introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. – New York: Academic Press, 1991. – 442 p.
5. *Dubois L.H., Nuzzo R.G.* Synthesis, Structure and Properties of Model Organic Surfaces // *Ann. Rev. Phys. Chem.* – 1992. – V. 43. – P. 437–463.
6. *Finklea H.O.* Electrochemistry of Organized Monolayers of Thiols and Related Molecules on Electrodes / In: *Electroanalytical Chemistry* (ed. by A.J. Bard and I. Rubinstein). – New York: Marcel Dekker, 1996. – V. 19. – P. 109–335.
7. *Formation and Reductive Desorption of Mercaptohexanol Monolayers on Mercury* / Calvente J.J., Andreu R., Gonzalez L. et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105, Iss. 23. – P. 5477–5488.
8. *Cooperative Assembly of Magnetic Nanoparticles and Block Copolypeptides in Aqueous Media* / Euliss L.E., Grancharov S.G., O'Brien S. et al. // *Nano Lett.* – 2003. – Vol. 3, Iss. 11. – P. 1489–1493.
9. *Sharma V.K., Yngard R.A., Lin Y.* Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities // *Adv. Coll. Interface Sci.* – 2009. – V. 145. – P. 83–96.
10. *Facile in situ Silver nanoparticle formation in insulating porous polymer matrices* / S. Rifai, C.A. Breen, D.J. Solis, T.M. Swager // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 21–25.
11. *Electrochemical properties of self-assembled monolayers of polyaniline: Effect of thiol substituent and reduced dimensionality* / Ulgut B., Zhao Y., Grose J.E. et al. // *Langmuir.* – 2006. – V. 22. – P. 4433–4437.
12. *Авдеев Н.Я.* Об аналитическом методе расчета седиментрического дисперсионного анализа. – Ростов на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1964. – 202 с.
13. *Electrochemical synthesis and fabrication of gold nanostructures based on poly(N-vinylpyrrolidone)* / Ma H., Huang Sh., Feng X. et al. // *ChemPhysChem.* – 2006. – V. 7. – P. 333–335.
14. Фрактальная размерность. <http://michurin.com.ru/fractal-calc/shtml> – Режим доступа
15. *Co-polymers of aniline and nitroaniline. Part I. Mechanism of aniline oxidation polycondensation* / Koval'chuk E.P., Whittingham S., Skolozdra O.M. et al. // *Mat. Chem. Phys.* – 2001. – V. 69. – P. 154–152.
16. *Co-polymers of aniline and nitroaniline. Part II. Physicochemical properties* / Koval'chuk E.P., Whittingham S., Skolozdra O.M. et al. // *Mat. Chem. Phys.* – 2001. – V. 70. – P. 38–48.
17. *Formation of silver nanoparticles and self-assembled two-dimensional ordered superlattice* / He S., Yao J., Jiang P. et al. // *Langmuir.* – 2001. – V. 7. – P. 1571–1575.
18. *Kinetics of exchange of alkanethiol monolayers self-assembled on polycrystalline gold* / G.G. Baralia, A.-S. Duwez, B. Nysten, A.M. Jonas // *Langmuir.* – 2005. – V. 21. – P. 6825–6829.
19. *Наканиши К.* Инфракрасная абсорбционная спектроскопия и структура органических соединений: Практическое руководство. – М.: Мир, 1965. – 216 с.