

УДК 541.182.3:771.534

ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА ПРИ ФОТОИНИЦИИРОВАННОМ ХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ AgBr В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ

© 2000 г. С. Б. Бричкин, В. Ф. Разумов, М. Г. Спирин

Институт проблем химической физики РАН

142432 Черноголовка Московской области, Институтский проспект, 14

Поступила в редакцию 01.09.98 г.

Нанокристаллы AgBr диаметром в несколько нанометров получены и стабилизированы в обратных микроэмульсиях на основе аэрозоля ОТ и додецилсульфата натрия. Исследованы их спектры поглощения в процессе фотоинициированного химического восстановления. Обнаружено, что при этом в спектре появляются полосы в области 275, 325, 420 и 500 нм. Многочисленные литературные данные и наши экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что полоса 420 нм является плазменной полосой поглощения металлического серебра, а полоса 275 нм, вероятнее всего, принадлежит кластеру Ag_4^{2+} . Из литературы известно также, что кластер Ag_9^+ (или Ag_8^{2+}) поглощает в области 325 нм, а время полураспада такого кластера составляет более 5 мин. Установлено, что, несмотря на сходство внешних признаков, появляющаяся в наших экспериментах полоса поглощения при 325 нм взаимосвязана с системой полос в области 500 нм и все они принадлежат семихинону фенидона.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию наночастиц полупроводников и металлов связан с тем, что в нанодисперсном состоянии вещества обнаруживают ряд новых, необычных свойств [1, 2]. Известно много различных способов получения наночастиц [3, 4]. Одним из наиболее простых и доступных представляется метод химического синтеза наночастиц в обратных мицеллах или микроэмульсиях (МЭ) типа “вода в масле” [5], которые представляют собой сферические микрочастицы воды, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ) в гидрофобном органическом растворителе. В водной фазе МЭ легко солубилизируются гидрофильные вещества, и смешивая две такие МЭ, одна из которых содержит соль металла (например, $AgNO_3$), а другая – реагент (например, KBr), дающий при взаимодействии с этой солью водонерастворимое соединение, можно получить МЭ, в которой стабилизированы нанокристаллы (НК), в данном примере – НК AgBr. При смешении двух микроэмульсионных растворов, один из которых содержит соль металла, а другой – восстановитель, можно получить МЭ, в которой стабилизированы металлические кластеры. Изменяя размер водных микрокапелек, можно контролировать размер наночастиц, получающихся в результате химической реакции в МЭ. Таким образом, данный метод синтеза наночастиц открывает широкие возможности для изучения физико-химических свойств нанокристаллов в зависимости от их размера.

Хорошо известно уникальное свойство микрокристаллов галогенидов серебра ($AgHal$), которое широко используется в фотографии: под действием света в них образуются каталитически активные серебряные центры, способные в присутствии соответствующих восстановителей (в фотографии их называют проявляющими веществами) селективно восстанавливать только те микрокристаллы $AgHal$, которые поглотили определенное число квантов света. Известно также, что эффективность этого процесса, т.е. минимальное критическое число квантов света, приводящее к восстановлению микрокристалла, зависит от его размера. Этому вопросу посвящено огромное число публикаций [6–8], касающихся теории фотографического процесса, однако, как правило, исследуются кристаллы размером от 0.01 до 10 мкм, а свойства НК меньшего размера практически не изучены.

В нашей предыдущей работе [9] было установлено, что при фотолизе НК AgBr, стабилизированных в обратных мицеллах, в присутствии восстановителя (фенидона) появляются не только поглощение в области 420 нм, характерное для металлического серебра, но и полоса в области 275 нм, приписываемая кластеру Ag_4^{2+} [10, 11]. Как показали дальнейшие исследования, при изменении условий получения МЭ наблюдаются и другие полосы поглощения. Данная работа посвящена выяснению природы полос поглощения, появляющихся в процессе образования наночастиц серебра при химическом и фотохимическом вос-

становлении НК бромида серебра в обратных микроэмульсиях, стабилизированных разными ПАВ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов использовали МЭ типа “вода в масле”, для стабилизации которых применяли два ПАВ: бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия ($C_{20}H_{37}SO_7Na$, AOT) и додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}SO_4Na$, SDS). В ряде случаев в микроэмульсионную систему в качестве соПАВ добавляли н-гексанол. AOT предварительно сушили в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) при $30^\circ C$ до постоянной массы (в течение 40–60 мин). Для приготовления МЭ использовали свежеперегнанный гексан и дважды дистиллированную воду. В качестве восстанавливающего агента применяли водный раствор фенидона (1-фенил-3-пиразолидона) (1.5 г/л) в смеси с сульфитом натрия (30 г/л), предотвращающим его окисление кислородом и образование окрашенных продуктов [12]. $AgNO_3$, KBr , Na_2SO_3 , н-гексанол и фенидон были марки “х. ч.” и дополнительной очистке не подвергались.

МЭ готовили согласно методикам, приведенным в [13–15]. К раствору ПАВ в гексане (концентрации имели следующие значения: $[AOT] = 0.05$ М, $[SDS] = 0.15$ М) добавляли водный раствор соответствующего реагента ($AgNO_3$, KBr , Na_2SO_3 , фенидона и др.) и подвергали дополнительной ультразвуковой обработке на диспергаторе УЗДН-А. Соотношение мольных концентраций $W = [H_2O]/[ПАВ]$, которое определяет размер обратных мицелл, варьировали в пределах от 2 до 33 [16]. Известно, что для МЭ на основе AOT диаметр мицелл при этом изменяется от 1 до 10 нм. При увеличении концентрации гидрофильных добавок ($AgNO_3$, KBr , Na_2SO_3 и фенидона) происходит разрушение МЭ и поэтому для их стабилизации в систему добавляли н-гексанол, количество которого оптимизировалось в каждом конкретном случае.

НК $AgBr$ синтезировали путем смешения равных объемов двух МЭ, одна из которых содержала в водной фазе $AgNO_3$, а другая – KBr [17]. Мольное соотношение исходных реагентов $[KBr]/[AgNO_3]$ варьировали в пределах от 10 : 1 до 1 : 1 путем изменения концентрации бромида калия при постоянной концентрации $AgNO_3$, которая составляла в расчете на водную фазу 0.05 М. Образование коллоидного $AgBr$ регистрировали по спектру поглощения.

Фотовосстановление НК галоидного серебра проводили путем облучения светом ртутной лампы ДРШ-250 через светофильтр УФС-6 ($\lambda_{обл} = 365$ нм) МЭ, содержащей НК $AgBr$, которую предварительно смешивали с МЭ содержащей

в водной фазе фенидон и сульфит натрия (см. выше), при этом на каждую молекулу бромида серебра проходила примерно одна молекула фенидона.

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре “Specord M-40”. При этом в измерительное плечо спектрофотометра помещали 10 мм кварцевую кювету со смесью исследуемой МЭ, содержащей НК $AgBr$, и МЭ восстановителя, а в плечо сравнения – идентичную кювету с МЭ воды. Полученные спектры далее подвергались компьютерной обработке для выделения достаточно слабых полос образующихся продуктов фотоиницированного восстановления НК $AgBr$ на фоне исходного поглощения бромида серебра. Как правило, доля фотовосстановленного бромида серебра в наших экспериментах была незначительной и поэтому обработка сводилась к вычитанию исходного спектра поглощения, при этом расходом бромида серебра можно было пренебречь.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифференциальные спектры поглощения, измеренные в процессе фотолиза, трех различных МЭ, в водных микрокапельках которых стабилизированы НК $AgBr$ в присутствии восстановителя. При фотолизе МЭ на основе AOT с $W = 8$ в спектре поглощения наблюдается появление двух полос – при 275 и 420 нм, которые были приписаны соответственно кластеру Ag_4^{2+} и плазменной полосе поглощения металллического серебра (рис. 1а). При $W = 13.3$ фотолиз НК $AgBr$ в МЭ на основе AOT, содержащей в качестве соПАВ гексанол, приводит к появлению дополнительного пика при 325 нм и системы полос в области 500 нм (рис. 1б). Эти пики образуются при малых временах облучения светом с $\lambda = 365$ нм (в течение 2–3 мин) и при последующем облучении постепенно исчезают, а при экспозициях более 15 мин остаются только растущие по интенсивности полосы при 275 и 400 нм. Интересно отметить, что исчезновение этих пиков является результатом темнового процесса. Наиболее наглядно это можно продемонстрировать на примере МЭ, стабилизированной SDS (рис. 1в). Действительно, как показано на рисунке, появившиеся после двухминутного облучения пик при 325 нм и система полос в области 500 нм полностью исчезают за 10–15 мин в темновом процессе. После исчезновения этих пиков их вновь можно создать путем такого же кратковременного (1–3 мин) облучения светом с $\lambda = 365$ нм. Аналогичное поведение проявляют и МЭ, стабилизированные AOT. Однако следует отметить, что такое повторное появление этих полос оказывается возможным лишь в случае, когда в системе отсут-

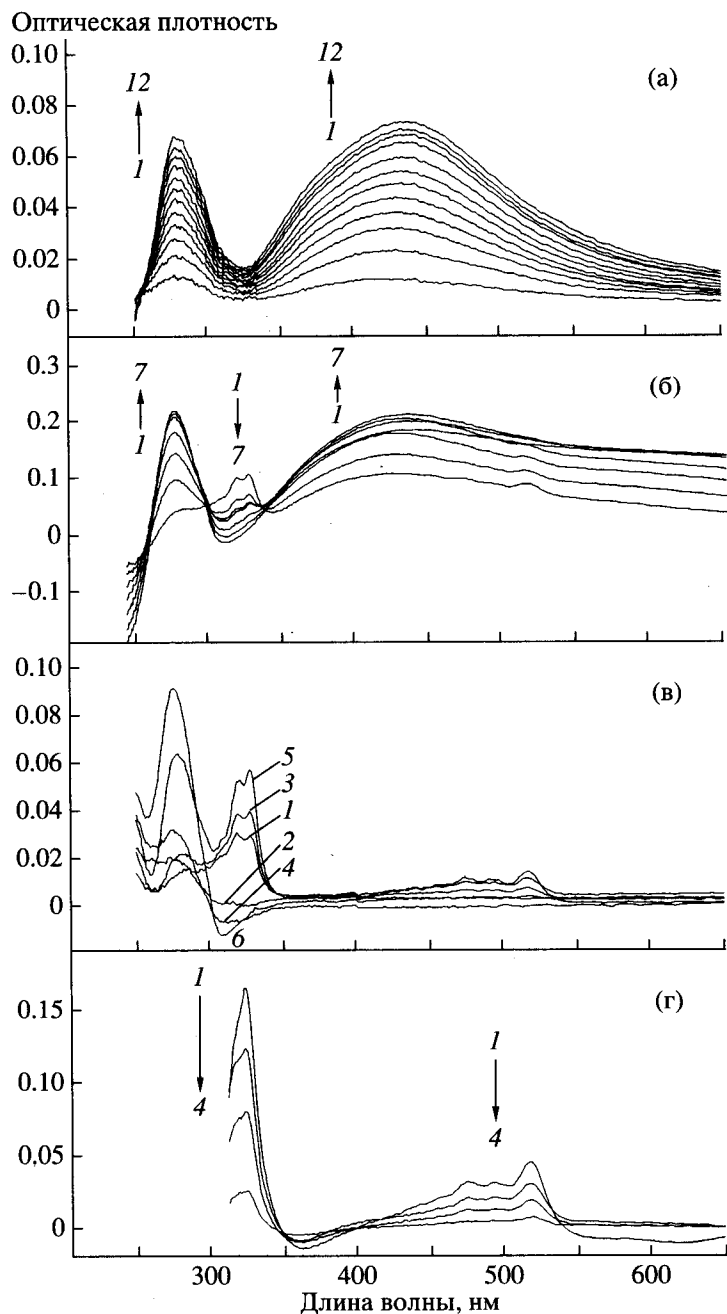
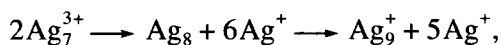


Рис. 1. Дифференциальные спектры поглощения. (а) Смесь (1 : 6 по объему) стабилизированной АОТ МЭ, содержащей нанокристаллы AgBr, и МЭ проявителя (фенидон (1.5 г/л) + сульфит натрия (30 г/л)) при временах облучения (мин) светом с $\lambda = 365$ нм: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5), 30 (6), 35 (7), 40 (8), 50 (9), 60 (10), 70 (11), 90 (12); МЭ, содержащая AgBr, приготовлена при 10-кратном избытке КВг, $W = 8$. (б) Смесь (1 : 6 по объему) стабилизированной АОТ МЭ, содержащей нанокристаллы AgBr, и МЭ проявителя (фенидон (1.5 г/л) + сульфит натрия (30 г/л)) при временах облучения (мин) светом с $\lambda = 365$ нм: 2 (1), 4 (2), 7 (3), 10 (4), 15 (5), 20 (6), 30 (7); МЭ, содержащая AgBr, приготовлена при 2-кратном избытке КВг в присутствии в качестве соПАВ н-гексанола (2 мл на 3 мл гексана), $W = 13.3$. (в) Смесь (1 : 6 по объему) стабилизированной SDS МЭ, содержащей нанокристаллы AgBr, и МЭ фенидона (1.5 г/л) после экспозиции: 2 мин на свету ($\lambda = 365$ нм) (1) и затем 11 мин в темноте (2); 2.5 мин на свету (3) и затем 16 мин в темноте (4); 3 мин на свету (5) и затем 6 мин в темноте (6); МЭ, содержащая AgBr, приготовлена при 2-кратном избытке КВг в присутствии в качестве соПАВ н-гексанола (0.7 мл на 2.5 мл гексана), $W = 8$. (г) Водный раствор смеси фенидона (0.25 г/л) и сульфита натрия (5 г/л) через 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 25 мин (4) после добавления раствора КОН (рН \approx 9).

ствует заметное количество металлического серебра. Если металлическое серебро образовалось в большом количестве, повторно получить в результате облучения светом поглощение при 325 нм практически не удастся.

Из литературы известно, что металлические кластеры серебра имеют характерную полосу плазменного поглощения с максимумом в области более 380 нм. Положение максимума зависит от размера частиц и сдвигается в длинноволновую сторону с увеличением их размера [18]. Поглощение при ≤ 380 нм относится к неметаллическим серебряным кластерам, содержащим небольшое число атомов [10]. Кроме упоминавшегося ранее кластера Ag_4^{2+} в литературе рассматриваются и другие [19, 20]. Например, полосу поглощения 325 нм приписывают многоатомному кластеру Ag_9^+ [21], который образуется в результате следующих реакций:



или, возможно, кластеру Ag_8^{2+} , квантово-химический расчет которого проведен в [22]. Время полураспада такого кластера составляет более 5 мин. Исходя из этих данных, наблюдаемое в наших экспериментах поглощение при 325 нм можно было бы приписать именно такому кластеру.

Однако полоса поглощения 325 нм появляется и исчезает синхронно с системой длинноволновых полос в области 500 нм (рис. 1в). Естественно предположить, что они принадлежат одному и тому же веществу. В исследуемых МЭ в качестве восстанавливающего агента присутствует фенидон, который в водной среде окисляется по механизму обратимого одноэлектронного переноса с образованием нейтрального свободного радикала – семихинона [7, с. 324]. Спектр поглощения семихинона имеет в области 500 нм систему полос, аналогичную той, которая наблюдается в наших экспериментах, а также полосу 325 нм в УФ-области [23]. Известно, что в водных растворах с увеличением рН равновесие фенидон – семихинон сдвигается в сторону семихинона. В свою очередь семихинон в щелочной среде в присутствии кислорода образует гидроксипиразолин и H_2O_2 в качестве основных продуктов, а также, в зависимости от рН, гидроксипиразола, азокраситель и другие неидентифицированные продукты [7, с. 325]. На рис. 1г показано изменение во времени дифференциального спектра поглощения водного раствора фенидона после добавления КОН (при этом рН ≈ 9). Дифференциальный спектр получается путем вычитания “конечного” стационарного спектра раствора. Сопоставление рис. 1б–1г

наглядно демонстрирует сходство поведения соответствующих полос поглощения в областях 325 и 500 нм.

Если предположить, что поглощение при 325 нм принадлежит семихинону, то появление и поведение полос, наблюдаемых в спектрах поглощения МЭ, содержащих нанокристаллы, AgBr при их экспонировании на свету в присутствии фенидона, можно объяснить следующим образом. Под действием света на НК AgBr образуются фотолитические серебряные центры, которые должны катализировать его восстановление фенидоном с образованием металлического серебра, имеющего характерную плазменную полосу в области 400 нм. Однако часть этих серебряных центров в присутствии O_2 , в водном “пуле” мицеллы, вероятно, склонна к активной регрессии, протекающей по химическому окислительному механизму [7, с. 168]. В таком случае в результате окислительного разрушения малоатомного серебряного центра образуются ОН-ионы, что приводит к локальному повышению рН среды внутри данной мицеллы. В щелочной области рН равновесие сдвигается в сторону образования семихинона, который затем, реагируя с O_2 , образует H_2O_2 и таким образом вновь снижает рН, сдвигая равновесие в сторону фенидона. В результате в спектре поглощения при экспонировании МЭ, содержащей нанокристаллы AgBr , может наблюдаться появление полос, принадлежащих семихинону (полосы 325 и 520 нм), которые со временем будут исчезать за счет уменьшения рН или окисления семихинона.

Подтверждением того, что равновесие фенидон – семихинон в МЭ может изменяться при увеличении рН, является прямой эксперимент, в котором смешиваются МЭ, содержащие фенидон и гидроксид калия. На рис. 2 показано изменение во времени дифференциального спектра поглощения такой смеси. Появление характерной структуры полос в области 500 нм свидетельствует об образовании семихинона. Интересно отметить, что в данном случае семихинон оказывается более устойчивым в сравнении с тем, когда он образуется при фотолизе МЭ, содержащей нанокристаллы AgBr (рис. 1б, 1в). Это можно рассматривать как подтверждение того, что исчезновение семихинона при фотолизе МЭ, содержащей НК AgBr , связано с уменьшением рН, а не с последующими окислительными реакциями семихинона. Доводом в пользу этого может служить также то, что в спектрах поглощения при фотолизе МЭ, содержащей AgBr , не наблюдается полос, характерных для гидроксипиразолина, гидроксипиразола, азокрасителя и других продуктов.

Соотношение между выходом металлического серебра и семихинона будет определяться условиями конкуренции между процессами восстановле-

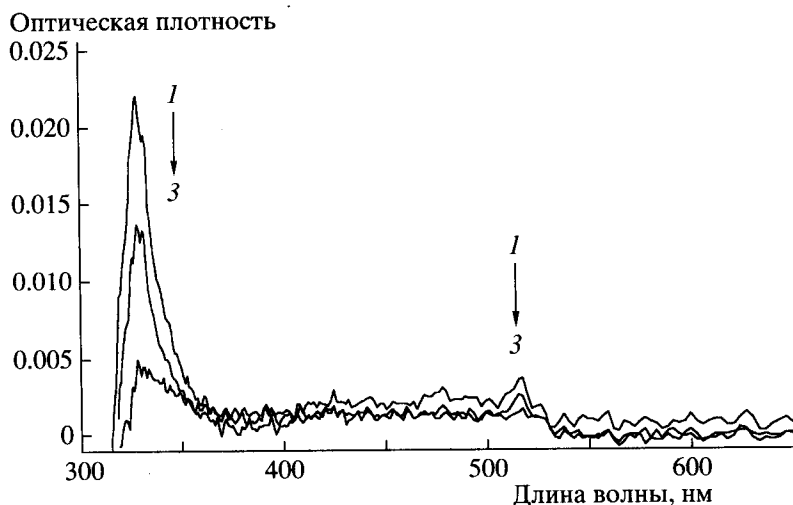


Рис. 2. Спектры поглощения смеси стабилизированных SDS МЭ водных растворов фенидона (1.5 г/л) и КОН (0.05 М) через 5 (1), 15 (2) и 30 мин (3) после смешения. МЭ приготовлены в присутствии в качестве соПАВ *n*-гексанола (0.7 мл на 2.5 мл гексана), $W = 8$.

ния НК и окислительного разрушения фотолитических центров. Так, например, при фотолизе МЭ на основе SDS с НК AgBr в присутствии только фенидона (без сульфита натрия, связывающего растворенный в воде кислород) в спектре поглощения практически отсутствует полоса поглощения восстановленного металлического серебра (рис. 1в), и наоборот, в присутствии сульфита натрия регистрируется, главным образом, плазменная полоса металлического серебра (рис. 1а).

Таким образом, наблюдаемое в наших экспериментах поглощение при 325 нм, которое можно было бы приписать кластеру Ag_9^+ (или Ag_8^{2+}), вероятнее всего, принадлежит семихинону фенидона. Появление характерных полос поглощения семихинона связано с наличием в МЭ разрушающихся при окислении кислородом серебряных частиц.

Наиболее мелкие серебряные частицы в большей степени склонны к окислительному разрушению. Поэтому при фотолизе МЭ, содержащей восстановитель, интенсивность полос поглощения при 325 и 520 нм нарастает сильнее всего именно на начальной стадии фотолиза, когда в системе присутствует заметная доля НК, содержащих малые, склонные к разрушению фотолитические центры. Продолжение экспонирования вплоть до их полного разрушения, естественно, не приводит к дополнительному росту интенсивности полос 325 и 520 нм, так как в это время свет используется для дотраивания и увеличения размера и без того более устойчивых к окислению частиц. Если же свет вновь воздействует на НК, в которых полностью разрушились неустойчивые частицы серебра, то в таких НК снова образуются неустойчивые, склонные к окислению центры

и вновь регистрируются полосы поглощения при 325 и 520 нм.

Образование различных по устойчивости центров обусловлено, вероятнее всего, тем, что НК в обратных мицеллах имеют различные размеры. Это кажется вполне естественным, учитывая, что НК образуются за счет случайного процесса межмицеллярного обмена. Для НК размером больше некоторого критического присуще образование устойчивых центров, а в НК меньшего размера образуются разрушающиеся при окислении центры (известно, что для более мелкозернистых эмульсий наблюдается более быстрое разрушение серебряных центров фотографического изображения [8, с. 290]). Понятно, что в зависимости от параметров МЭ (размера мицелл, концентраций реагентов и др.) могут формироваться наборы НК с различным распределением по размерам и соответственно с различным последующим выходом продуктов фотолиза. Так, например, переход к более крупным обратным мицеллам (большим значениям W) приводит к большему относительному выходу восстановленного металлического серебра. Облучение НК, полученных при большом (10-кратном) избытке KBr, не приводит к возникновению полосы поглощения при 325 нм, т.е. эти НК не дают центров, склонных к быстрому разрушению (рис. 1а). Это вполне логично, так как большой избыток KBr обеспечивает высокую растворимость AgHal и способствует образованию более крупных НК внутри обратных мицелл.

Поглощение при 325 нм возрастает быстрее при облучении МЭ светом меньшей интенсивности. Это можно объяснить тем, что вероятность формирования устойчивых к окислительному разрушению серебряных центров уменьшается с

уменьшением интенсивности экспонирующего света.

Приведенные выше факты свидетельствуют о том, что при фотоллизе НК внутри водных “пулов” обратных мицелл на них образуются серебряные кластеры, в зависимости от размера склонные либо катализировать процесс дальнейшего восстановления всего НК в присутствии химического восстановителя, как это происходит при фотографическом проявлении, либо разрушаться по окислительному механизму, реагируя с растворенным кислородом в присутствии воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-03-32392).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bawendi M.G., Steigerwald M.L., Brus L.E.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. P. 477.
2. *Хайрутдинов Р.Ф.* // *Коллоид. журн.* 1997. Т. 59. № 5. С. 581.
3. *Wang Y., Herron N.* // *Res. Chem. Intermed.* 1991. V. 15. № 1. P. 17.
4. *Fox M.A.* // *Res. Chem. Intermed.* 1991. V. 15. № 2. P. 153.
5. *Pillai V., Kumar P., Hou M.J. et al.* // *Adv. Colloid Interf. Sci.* 1995. V. 55. P. 241.
6. *Чибисов К.В.* *Химия фотографических эмульсий.* М.: Наука, 1975.
7. *Джеймс Т.* *Теория фотографического процесса.* Л.: Химия, 1980.
8. *Мейкляр П.В.* *Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения.* М.: Наука, 1972.
9. *Бричкин С.Б., Разумов В.Ф., Спириин М.Г., Алфимов М.В.* // *Докл. Акад. наук.* 1998. Т. 358. № 2. С. 198.
10. *Henglein A.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 21. P. 5457.
11. *Linnert T., Mulvaney P., Henglein A., Weller H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 4657.
12. *Дьяконов А.Н.* *Химия фотографических материалов.* М.: Искусство, 1989. С. 272.
13. *Lianos P., Thomas J.K.* // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 125. № 3. P. 299.
14. *Сикоренко Н.П., Ефимов С.П., Разумов В.Ф., Алфимов М.В.* // *Журнал научной и прикладной фото и кинематографии.* 1992. № 2. С. 439.
15. *Lianos P., Thomas J.K.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1987. V. 117. № 2. P. 505.
16. *Pileni M.-P., Zemb T., Petit C.* // *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 118. № 4. P. 414.
17. *Надточенко В.А., Разумов В.Ф., Алфимов М.В.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. № 2. С. 479.
18. *Klein E., Metz H.J.* // *Photogr. Sci. Eng.* 1961. V. 5. № 1. P. 5.
19. *Ershov B.G., Janata E., Henglein A., Fojtic A.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 18. P. 4589.
20. *Janata E., Henglein A., Ershov B.G.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 42. P. 10888.
21. *Ershov B.G., Janata E., Henglein A.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 2. P. 339.
22. *Ершов Б.Г., Ионова Г.В., Киселева А.А.* // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. № 2. С. 260.
23. *Lee W.E., Miller D.W.* // *Phot. Sci. Eng.* 1966. V. 10. № 4. P. 192.