

5. Аксенов В.С., Ниязи Ф.Ф., Галицын А.И. // Химия нефти и газа: Материалы IV Междунар. конф., Томск, 2–6 окт. 2000 г.: В 2 т. Томск, 2000. Т. 2. С. 243.
6. Пат. 2186805 России; Оpubл. 10.08.02.
7. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Ивомен В.В. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. М., 1999. № 4. С. 23.
8. Пат. 6300393 США; Оpubл. 09.10.01.
9. Мардыкин В.П. Синтез полимеров. Мн., 1971. С. 89.
10. Долголоск Б.А., Тинякова Е.И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М., 1972.
11. Henglein F., Ilgemann L. // Makromol. Chem. 1963. В. 62. S. 120.
12. Пат. 5229449 США; Оpubл. 20.07.93.
13. Пат. 5166275 США; Оpubл. 24.11.92.
14. Пат. 5298568 США; Оpubл. 29.03.94.
15. РЖХим. 2000. 6С264.
16. Заявка Яп. 61-47711; Оpubл. 08.03.86.
17. Яблонько Б.М., Танчук Ю.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1990. № 39. С. 45.
18. Ratsch M. // Prog. Polym. Sci. 1988. Vol. 13. P. 277.
19. Пат. 269855 ГДР; Оpubл. 12.07.89.
20. Kuramoto N., Itoh Y., Kido J., Nagai K. // J. Macromol. Sci-Pure Appl. Chem. 1998. Vol. A35. № 1. P. 109.
21. Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 18.
22. Заявка России 2000107404/04; Оpubл. 27.10.01.
23. Пат. 3324817 ФРГ; Оpubл. 17.01.85.
24. Пат. 4230840 США; Оpubл. 28.10.80.
25. Пат. 2750070 ФРГ; Оpubл. 10.05.79.
26. Пат. 2105781 России; Оpubл. 27.02.98.
27. Ключев А.Ю., Шляшинский Р.Т., Прокопчук Н.Р., Скаковский Е.Д. // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 3. С. 505.
28. Капуцкий Ф.Н., Мардыкин В.П., Гапоник Л.В. и др. // ЖПХ. 2002. Т. 75. Вып. 6. С. 1024.
29. Заявка ФРГ 4329905; Оpubл. 09.03.95.
30. Пат. 3532672 США. 1970.
31. Пат. 149613 ПНР; Оpubл. 30.04.90.

Поступила в редакцию 29.09.2003.

**Вячеслав Прокофьевич Мардыкин** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

**Сергей Викторович Костюк** – кандидат химических наук, научный сотрудник.

**Людмила Владимировна Гапоник** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

**Татьяна Львовна Мильчанина** – младший научный сотрудник.

**Федор Николаевич Капуцкий** – доктор химических наук, профессор, заведующий отделом физико-химии полисахаридов.

УДК 541.182.642:541.138

Ю.В. БОКШИЦ, Н.П. ОСИПОВИЧ, Е.А. СТРЕЛЬЦОВ, Г.П. ШЕВЧЕНКО

### ПОДПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ОСАЖДЕНИЕ СВИНЦА НА НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

The process of underpotential deposition of Pb adatoms on the Ag and Au metallic and Ag-Au bimetallic colloidal particles has been investigated. Proposed electrochemical way is a perspective new method of the chemical nature and structure of metallic and bimetallic colloidal particles investigation.

Среди объектов нанохимии особый интерес вызывают ультрадисперсные металлы и наноструктуры на их основе, что связано с их свойствами – оптическими, фотофизическими, каталитическими и др. [1–4]. Одним из основных методов исследования наночастиц металлов (особенно благородных) является метод оптической спектроскопии, эффективность которого обусловлена яркой характеристичностью их спектров поглощения. Появившиеся в последнее время обзоры по спектроскопии ультрадисперсных металлов позволяют с большой надежностью интерпретировать экспериментальные результаты [5, 6]. Однако без учета многофакторности, опреде-



ляемой не только размерами и формой наночастиц, но и химической природой стабилизирующей добавки, зарядом частиц, образованием поверхностных адсорбционных слоев и типом их взаимодействия, природой растворителя и т. д., пока нельзя сделать однозначного заключения о соотношении характеристики частиц и спектров их поглощения. Еще большие трудности возникают при переходе от моно- к биметаллическим наночастицам, формирование которых интересно в связи с возможностью варьирования свойств получаемых систем за счет изменения как их химического состава, так и структуры. В связи со сказанным однозначная интерпретация результатов оптических экспериментов возможна только при сопоставлении их с данными других методов исследования.

Настоящая статья посвящена разработке нового электрохимического подхода к изучению моно- и биметаллических наночастиц Ag, Au и Ag-Au, основанного на использовании в качестве «тестовой» реакции процесса подпотенциального осаждения (underpotential deposition – UPD) атомов свинца ( $Pb_{ad}$ ) на серебро и золото, который, как известно, протекает на поверхности Au- и Ag-электродов с различными UPD-сдвигами [7–10]. Это позволяло надеяться, что при формировании биметаллических частиц различной структуры UPD  $Pb_{ad}$  на их поверхности будет протекать по-разному.

#### Материал и методика

Исследовались индивидуальные золи Ag и Au, а также коллоидный раствор Ag-Au. Первые получали восстановлением водных растворов  $AgNO_3$  и  $NaAuCl_4$  борогидридом натрия  $NaBH_4$  (мольное соотношение  $Ag^+:BH_4^- = 1:2$ ,  $AuCl_4^-:BH_4^- = 1:2.6$ ; pH~11). Коллоидный раствор Ag-Au формировали восстановлением  $NaBH_4$  ионов  $Ag^+$  и  $AuCl_4^-$  при их совместном присутствии в растворе. К раствору восстановителя при перемешивании одновременно по каплям добавляли растворы солей серебра и золота в мольном соотношении Ag:Au=1:1 (двухструйный способ). Полученные золи стабильны в течение нескольких суток. Концентрация металлов в них составляла  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Оптические спектры поглощения снимались на двухлучевом спектрофотометре «SPECORD M 40 UV-VIS» в диапазоне длин волн 300–700 нм. Размеры и форму частиц золя определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе ЭМ-125. Электрохимические исследования выполнялись в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке с разделенными электродными пространствами на установке, состоящей из потенциостата ПИ-50 с программатором и двухкоординатного планшетного самописца. Использовались Pt-вспомогательный электрод и насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения. Рабочие электроды представляли собой Ti-подложки с адсорбированными на них коллоидными частицами металлов. Для этого титановые электроды помещались на 1 сут в соответствующие коллоидные растворы (Ag, Au, Ag-Au), после чего тщательно промывались водой. Предварительно Ti-подложки травились в смеси  $HF:HNO_3=1:3$ , затем гидрировались в разбавленном растворе HF (1:100) и промывались водой. Были использованы также проволочные Au- и Ag-электроды и электроды из сплава Ag-Au (мольное соотношение 1:1). Растворы для электрохимических исследований готовили с применением бидистиллированной воды,  $HNO_3$  (х. ч.), перегнанной в кварцевом приборе, и  $Pb(NO_3)_2$  (о. с. ч.). Перед экспериментами растворы термостатировались (20 °С) и деаэрировались продувкой аргоном. Плотности тока в работе приведены для геометрической площади электродов.

#### Результаты и их обсуждение

Золи серебра и золота, по данным ЭМ-исследования, образованы частицами округлой формы со средними размерами 8 и 6 нм соответственно. Их оптические спектры приведены на рис. 1. Спектр золя серебра характеризуется заметным поглощением в области 350–550 нм с максимумом при



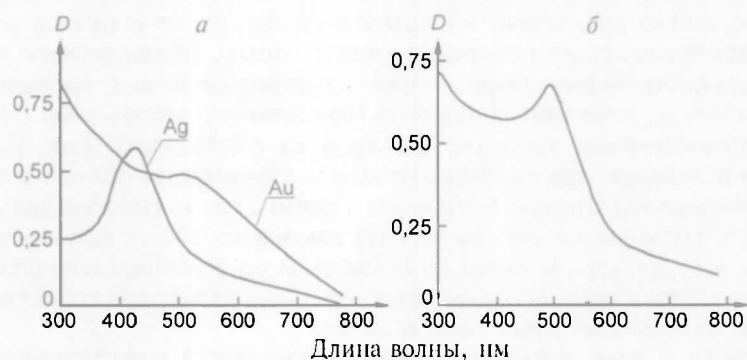


Рис. 1. Спектры поглощения индивидуальных золей Ag и Au (а) и золя Ag-Au (б)

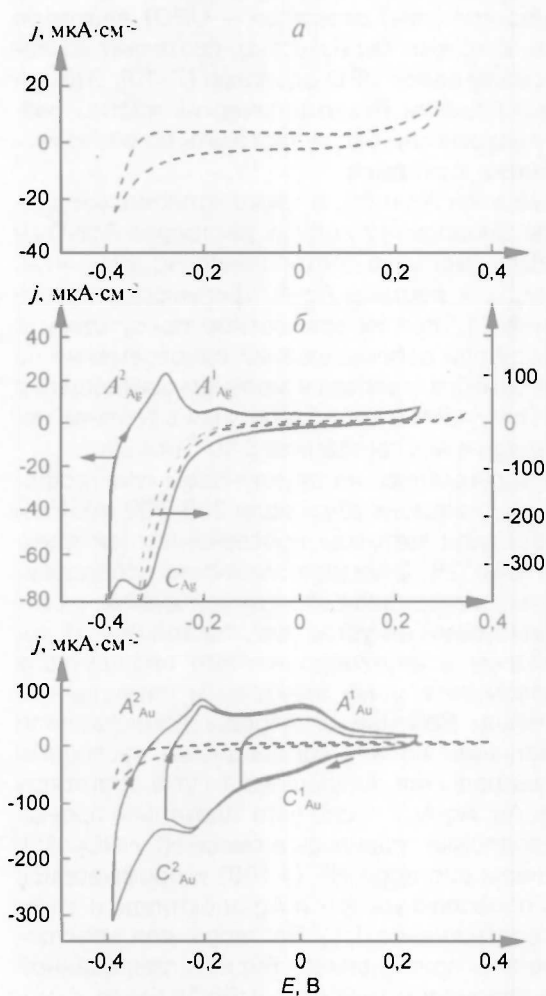


Рис. 2. ЦВА в растворе 0,001 моль/л  $Pb(NO_3)_2 + 0,1$  моль/л  $HNO_3$  на Ti-электроде (а),  $Ag_{колл}/Ti$ - (б) и  $Au_{колл}/Ti$ - (в) электродах. Приведены также ЦВА  $Ag_{колл}/Ti$ - и  $Au_{колл}/Ti$ -электродов в фоновом электролите 0,1 М  $HNO_3$  (штриховые кривые). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с

(ЦВА) титановых электродов с адсорбированными коллоидными частицами Ag и Au ( $Ag_{колл}/Ti$  и  $Au_{колл}/Ti$ ), а также Ti-электродов в растворах

425 нм, золота – поглощением во всей исследуемой области длин волн с небольшим максимумом при 520 нм. Эти результаты хорошо согласуются с опубликованными данными для коллоидов золота и серебра [11–13]. Биметаллический золь Ag-Au состоит из частиц округлой формы со средним размером 7 нм. Его оптический спектр характеризуется более интенсивным по сравнению со спектром коллоидного серебра поглощением в УФ-области, а единственный максимум поглощения в области 500 нм занимает промежуточное положение по сравнению с максимумами, характерными для Ag- и Au-золей (рис. 1 б). Из литературы известно, что при совместном восстановлении золота и серебра формируются наночастицы сплава Ag-Au, причем в оптическом спектре таких золей наблюдается одна полоса поглощения, положение которой зависит от состава сплава [14, 15]. Условия получения, а также оптические свойства синтезированного биметаллического золя указывают на образование в нашем случае частиц гомогенного сплава Ag-Au.

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы

0,001 M  $Pb(NO_3)_2$ +0,1 M  $HNO_3$  и 0,1 M  $HNO_3$ . Как видно из рисунка, при поляризации  $Ag_{колл}/Ti$ - и  $Au_{колл}/Ti$ -электродов в растворе, содержащем ионы свинца, на вольтамперограммах наблюдается несколько катодных и анодных пиков, отсутствующих в фоновом растворе (0,1 M  $HNO_3$ ). Отсутствуют пики и при поляризации  $Ti$ -электродов в растворе 0,001 M  $Pb(NO_3)_2$ +0,1 M  $HNO_3$ . На  $Ag_{колл}/Ti$  наблюдается катодный пик  $C_{Ag}$  с максимумом около  $-0,32$  В и два анодных пика  $A^1_{Ag}$  и  $A^2_{Ag}$  при  $-0,28$  и  $-0,17$  В соответственно. На  $Au_{колл}/Ti$ -электроде регистрируются два катодных  $C^1_{Au}$  и  $C^2_{Au}$  при  $-0,01$  и  $-0,234$  В и два анодных пика –  $A^1_{Au}$  и  $A^2_{Au}$  при  $-0,202$  и  $+0,01$  В соответственно. Значения потенциалов данных пиков совпадают с аналогичными UPD  $Pb_{ад}$  на массивных серебряном и золотом электродах [7–10]. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что наблюдаемые на  $Ag_{колл}/Ti$  и  $Au_{колл}/Ti$ -электродах катодные и анодные пики относятся к осаждению и растворению  $Pb_{ад}$  на поверхности коллоидных частиц серебра и золота.

Вольтамперограммы на  $Ag-Au_{колл}/Ti$ -электродах в растворе 0,001 M  $Pb(NO_3)_2$ +0,1 M  $HNO_3$  отличаются от ЦВА на  $Ag_{колл}/Ti$ - и на  $Au_{колл}/Ti$ -электродах и не являются их суперпозицией (рис. 3). При катодной поляризации регистрируется катодный пик  $C_{Ag-Au}$  при  $-0,32$  В, на анодном скане – анодный пик  $A_{Ag-Au}$  при  $-0,29$  В и, что является отличительной особенностью, катодный пик  $C'_{Ag-Au}$  в области  $-0,2$  В. Проведенное исследование показало: аналогичные кривые наблюдаются на электроде из сплава  $Ag-Au$ , хотя значения потенциалов пиков на массивном электроде несколько отличаются от потенциалов пиков на  $Ag-Au_{колл}/Ti$ -электроде (см. рис. 3). Происхождение пика  $C'_{Ag-Au}$  можно объяснить следующим образом: на электроде из сплава  $Ag-Au$  в фоновом растворе в области потенциалов, соответствующих пику  $C'_{Ag-Au}$ , наблюдается рост катодного тока, связанный с восстановлением водорода. В растворе с ионами  $Pb^{2+}$  осаждение адатомов свинца блокирует поверхность электрода и процесс выделения водорода прекращается. Растворение адатомов свинца при анодном скане потенциала снова делает возможным протекание процесса восстановления  $H_3O^+$ , в результате которого наблюдается пик  $C'_{Ag-Au}$ . Подтверждением такого объяснения является также и тот факт, что величина пика  $C'_{Ag-Au}$  практически не зависит от скорости развертки потенциала. Отсутствие аналогичного пика на ЦВА индивидуальных коллоидных металлов можно связать с тем, что для последних окисление адатомов  $Pb$  происходит при более положительных потенциалах, чем восстановление водорода.

Таким образом, проведенное исследование позволило разработать методику изучения электрохимических процессов на поверхности коллоидных частиц, адсорбированных на электроде-подложке. Изучено UPD  $Pb_{ад}$  на коллоидных частицах  $Ag$ ,  $Au$  и  $Ag-Au$  и показано, что процессы осаждения

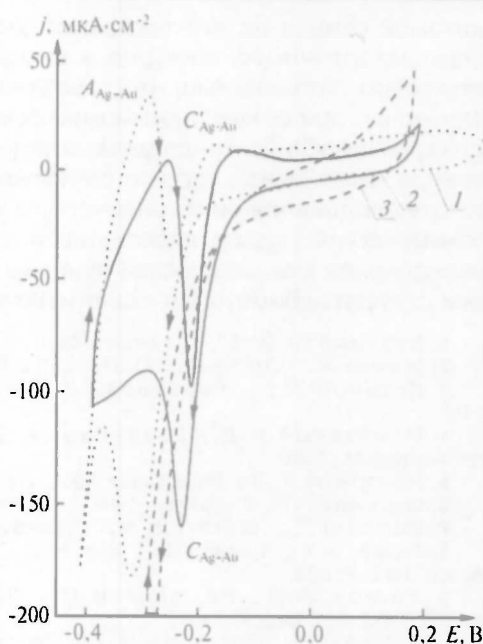


Рис. 3. ЦВА в растворе 0,001 моль/л  $Pb(NO_3)_2$ +0,1 моль/л  $HNO_3$  на  $Ag-Au_{колл}/Ti$ -электроде (1) и электроде из сплава  $Ag-Au$  (2), а также фоновые вольтамперограммы на электроде из сплава  $Ag-Au$  в 0,1 M  $HNO_3$  (3). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с

адатомов свинца на них протекают аналогично тому, как и на массивных поликристаллических электродах из золота, серебра и сплава Ag-Au соответственно. Установлено, что поверхность биметаллических частиц Ag-Au, полученных при совместном химическом восстановлении водных растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaAuCl}_4$  борогидридом натрия, представляет собой сплав золота и серебра. Этот вывод хорошо согласуется с результатами спектроскопического исследования биметаллического золя Ag-Au. Разрабатываемый электрохимический подход перспективен в качестве дополнительного метода исследования как химической природы металлических коллоидных частиц, так и структуры биметаллических наночастиц.

1. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
2. Mailer H., Opitz C., Jkala L. // J. Molecular Catalysis. 1989. Vol. 54. P. 389.
3. Логинов А.В., Горбунова В.В., Бойцова Т.В. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 189.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000.
5. Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. № 21. P. 5457.
6. Mulvaney P. // Langmuir. 1996. Vol. 12. P. 788.
7. Schmidt E., Wuthrich N. // J. Electroanal. Chem. 1970. Vol. 28. № 2. P. 349.
8. Hupp J.T., Larkin D., Lin H.I., Weaver M.I. // J. Electroanal. Chem. 1982. Vol. 131. № 2. P. 299.
9. Lorenz W.J., Hermann H.D., Wuthrich N., Hilbert F. // J. Electrochem. Soc. 1974. Vol. 121. № 9. P. 1167.
10. Schmidt E., Wuthrich N. // J. Electroanal. Chem. 1972. Vol. 34. № 2. P. 377.
11. Berry C.R., Skillman D.C. // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. № 7. P. 2818.
12. Leff D.V., Brandt L., Heath J.R. // Langmuir. 1996. Vol. 12. P. 4723.
13. Hostetler M., Wingate J. et al. // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 17.
14. Link S., Wang Z.L., El-Sayed M.A. // J. Phys. Chem. 1999. Vol. 103. P. 3529.
15. Han S.W., Kim Y., Kim K. // J. Colloid and Interface Sci. 1998. Vol. 208. P. 272.

Поступила в редакцию 26.09.2003.

**Юлия Валентиновна Бокшиц** – младший научный сотрудник НИИФХП БГУ.

**Николай Павлович Осипович** – научный сотрудник НИИФХП БГУ.

**Евгений Анатольевич Стрельцов** – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии.

**Гайдона Петровна Шевченко** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИФХП БГУ.

УДК 541.182.024

А.А. ЧЕРНЯВСКАЯ, Т.В. КОВАЛЬЧУК, Н.В. ЛОГИНОВА, Г.И. ПОЛОЗОВ, О.И. ШАДЫРО

### ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА(I) С ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРОКАТЕХИНА

In most cases  $\text{Ag(I)}$  ions interact with some of the sterically hindered pyrocatechol derivatives to give silver sol. 2-(4,6-Di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxyphenylsulfanyl)acetic acid doesn't reduce  $\text{Ag(I)}$ , but forms a complex therewith. The sols were examined by TEM and optical spectroscopy methods. The complexation was studied by potentiometric titration, and the complex of the pyrocatechol derivative with  $\text{Ag(I)}$  was characterized by the means of X-ray diffraction and elemental analysis, TGA and IR spectroscopy.

Серебро и его соединения широко применяются как эффективные катализаторы, элементы оптических и электронных устройств, реагенты в медико-биологических исследованиях, в составе лекарственных средств и медицинских материалов. В связи с этим представляет интерес изучение различных аспектов химии серебра. Согласно концепции жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, ион серебра(I) является мягкой кислотой и дает относительно устойчивые комплексы с галогенами, аминами, серосодержащими и отчасти кислородсодержащими лигандами, т. е. ион серебра(I) представляет собой характерный комплексообразователь [1]. Вместе с тем