

Электрохимический синтез наночастиц металлов с использованием полимерного медиатора, восстановленная форма которого адсорбируется (осаждается) на электроде

В. В. Янилкин,^{a*} Н. В. Настапова,^a Р. Р. Фазлеева,^a Г. Р. Насретдинова,^a
Э. Д. Султанова,^a А. Ю. Зиганшина,^a А. Т. Губайдуллин,^a А. И. Самигуллина,^a
В. Г. Евтюгин,^b В. В. Воробьев,^b Ю. Н. Осин^b

^aИнститут органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук,
Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Арбузова, 8.
Факс: (843) 275 2253. E-mail: yanilkin@iorg.ru

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет,
Междисциплинарный центр «Аналитическая микроскопия»,
Российская Федерация, 420018 Казань, ул. Кремлевская, 18

Восстановлением Au^I в водной среде осуществлен эффективный медиаторный электросинтез нанокompозита Au@p(MVCA⁸⁺-co-St) (~6 нм), в котором ультрамалые наночастицы Au (НЧ-Au) связаны в нанокapsулах водорастворимых наночастиц сополимера p(MVCA⁸⁺-co-St) тетравиологенового каликс[4]резорцина (MVCA⁸⁺) со стиролом (St). Количественное восстановление Au^I происходит при теоретически необходимом количестве электричества и не сопровождается осаждением металла на электрод. Роль восстановителя по отношению к Au^I выполняют катион-радикалы виологеновых единиц MV^{•+} адсорбированной на электроде молекулы p(MVCA⁴⁺-co-St) и π -димеры MV^{•+}...MV^{•+} осажденных на электроде π -полимеров [p(MVCA⁴⁺-co-St)]_n. В ходе электролиза наночастицы укрупняются до 37–50 нм. Диспергированные в этаноле частицы нанокompозита имеют размер 72±16 нм и содержат НЧ-Au разного размера: 51±8 и 19±3 нм. Показана каталитическая активность нанокompозита в реакции восстановления *n*-нитрофенола боргидридом натрия. Аналогичное восстановление наночастиц AgCl (~250 нм) приводит к образованию наночастиц серебра с размерами кристаллитов 7–11 нм, однако процесс протекает неэффективно: даже при 250% потребленного количества электричества полного восстановления AgCl не происходит.

Ключевые слова: электрохимическое восстановление, медиатор, нанокompозит, наночастицы, золото, серебро, полимерная нанокapsула, тетравиологеновый каликс[4]-резорцин.

В настоящее время химическое восстановление ионов (комплексов) металлов с использованием разнообразных восстановителей является наиболее успешным и востребованным методом синтеза наночастиц металлов (НЧ-М) в объеме раствора^{1–7}. С давних пор внимание исследователей привлекает электрохимическое восстановление (ЭВ) ионов металлов до металла, которое хорошо разработано для получения металлов, металлической черни, гальванопокрытий, рафинирования металлов⁸, а также для получения НЧ-М на поверхности электродов⁹. Однако электросинтез НЧ-М в объеме раствора применяется довольно редко. Это объясняется тем, что металл(0), образующийся при ЭВ иона, как правило, осаждается на электроде. Во всех рассмотренных случаях получения металлов (см., например, лит.⁸) их осаждение на электроде является целевым процессом, однако оно становится главной осложняющей проблемой при электросинтезе НЧ-М в объеме раствора. Описан ряд приемов, позволяющих в той или иной мере

решить эту проблему. Например, метод импульсной соноэлектрохимии^{10–12} сочетает осаждение НЧ-М на поверхности электрода в ходе кратковременного ЭВ ионов металла с последующим переводом НЧ-М в раствор при ультразвуковом облучении электрода. В работах^{13–17} ЭВ ионов проводят в апротонных органических средах, используя в качестве фонового электролита соли поверхностно-активных катионов тетраалкиламмония или фосфония, которые препятствуют осаждению НЧ-М. В случае медиаторного электросинтеза^{18–32} ЭВ ионов металла переводится с поверхности электрода в объем раствора. В последнем случае на катоде восстанавливается медиатор (M_{ox} → M_{red}), восстановленная форма которого диффундирует в объем раствора и восстанавливает ион или комплекс металла, что почти полностью исключает осаждение металла на электроде. Эффективность такого метода была продемонстрирована на примере получения наночастиц Pd,^{18–22} Ag,^{23–27} Co,²⁸ Au^{29–31} и Pt.³² Медиаторы (метилвиологен, ан-

трацен, молекулярный кислород, фуллерен C_{60}) и среды подбирались таким образом, чтобы ни медиаторы, ни их восстановленные формы не адсорбировались (не осаждались) на электроде.

Однако теоретически можно допустить такое протекание медиаторного электросинтеза НЧ-М, при котором медиатор и/или его восстановленная форма адсорбируются на электроде. Так, если адсорбируется M_{ox} , но не адсорбируется M_{red} , то восстановление иона металла будет также происходить в объеме раствора, и в отсутствие других осложняющих факторов результаты электросинтеза будут мало отличаться от рассмотренных выше. При адсорбции всего генерируемого количества M_{red} медиаторное восстановление иона металла будет протекать уже в поверхностном слое адсорбированного M_{red} . Если ион металла восстанавливается легче медиатора, то при неполном заполнении поверхности электрода M_{red} часть ионов металла будет восстанавливаться и осаждаться на электроде. При полном заполнении поверхности электрода M_{red} будет образовываться своего рода защитный слой, препятствующий ЭВ ионов металла на электроде. В этом случае процесс ЭВ будет полностью медиаторным с ожидаемым эффективным электросинтезом НЧ-М.

Ранее^{33,34} было найдено, что в водорастворимой виологосодержащей полимерной наночастице $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, получаемой сополимеризацией тетравиологенового каликс[4]резорцина (MVCA^{8+}) со стиролом (St) (схема 1), имеются полости, которые представляют собой своеобразные нанокапсулы. Электровосстановление такой полимерной НЧ отвечает двухступенчатой трансформации метилвиологеновых фрагментов до катион-радикала и нейтрального диамина (схема 2)³³. Несмотря на то, что образующийся на первой ступени восстановления продукт $p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})$ адсорбируется на электроде, ЭВ дианиона тетрахлорида палладия с использованием полимерного медиатора при потенциалах генерирования $p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})$ протекает эффективно³⁵ с образованием ультрамалых НЧ-Pd (3–8 нм), связанных в нанокапсулах $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$. Полученный нанокомпозит $\text{Pd}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ проявляет высокие каталитические свойства в модельной реакции восстановления *n*-нитрофенола³⁵.

Инкапсулирование НЧ-М в матрицах, особенно полимерных, используется для стабилизации НЧ-М и целенаправленного получения гибридных металл-полимерных нанокомпозитов^{1–7}. Наночастицы металла внедряют в полимер для использования в ката-

Схема 1

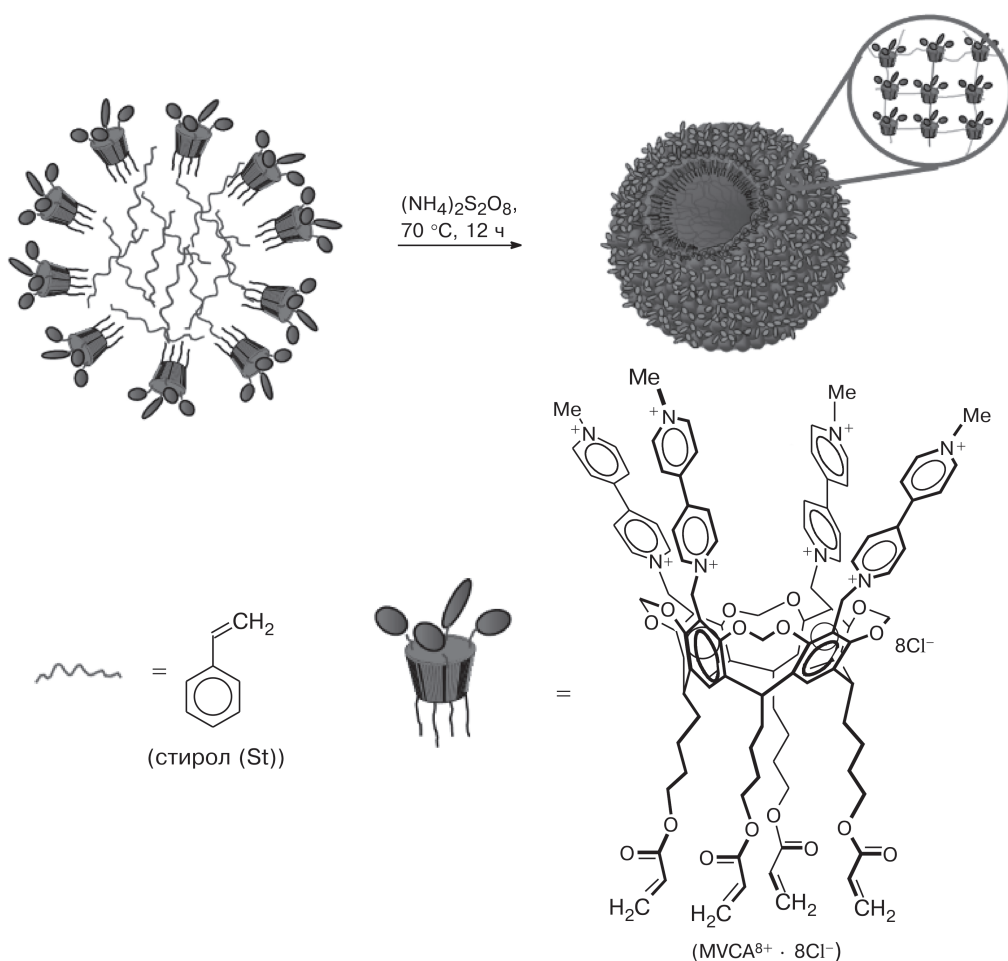
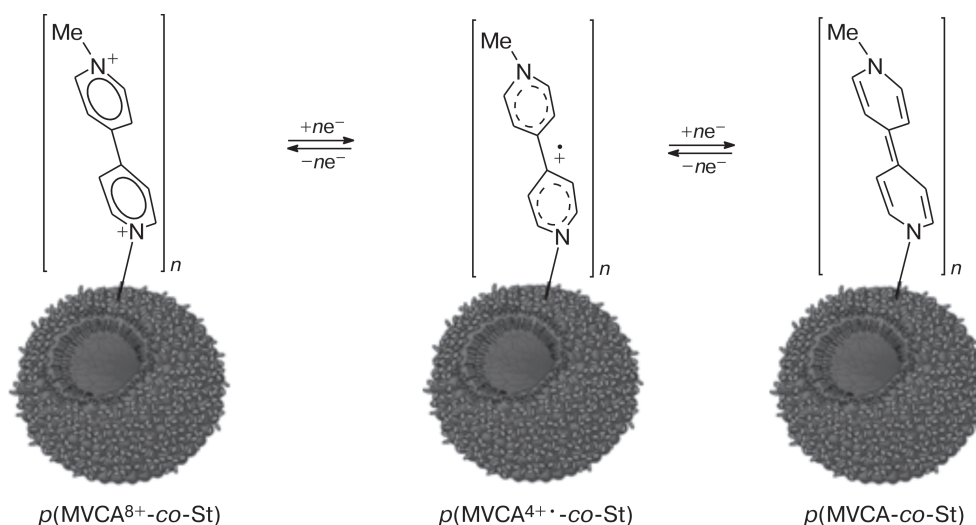


Схема 2



литических процессах⁵ и придания новых свойств полимеру¹.

Известно несколько способов получения НЧ-М внутри полимерных глобул. Самый распространенный метод предполагает синтез достаточно крупных НЧ-М химическим или медиаторным ЭВ ионов (комплексов) металла в присутствии полимера линейной структуры (поливинилпирролидона^{27,29,32,36}, полиарилового эфира³⁷, полиэтиленimina³⁸ и др). Однако больший интерес представляют способы получения ультрамалых НЧ-М (<10 нм). Один из таких способов основан на редокс-реакции между мономером и солью металла^{39–41}. В случае редокс-реакции ион металла восстанавливается до металла(0), а мономер подвергается окислительной полимеризации с образованием наноразмерных полимерных глобул с включенными ультрамалыми НЧ-М. Этим способом получены композиционные наноматериалы (30–40 нм) на основе сопряженного полимера — полипиррола — и наночастиц металла (Pd, Ag) регулируемого малого размера (1–5 нм) с малой степенью дисперсности^{39–41}. Важно, что инкапсулированные таким способом НЧ-Pd проявляют высокую каталитическую активность в реакциях сочетания Сузуки^{42–44}.

Другой способ получения НЧ-М внутри полимера основан на восстановлении ионов металлов в присутствии полимерных нанокапсул^{45–47}.

Учитывая большой интерес к гибридным металл-полимерным нанокомпозитам, а также простоту и высокую эффективность медиаторного электролиза нанокомпозита $\text{Pd}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, в настоящей работе мы изучили возможность использования этого метода для электролиза нанокомпозитов $\text{Au}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ и $\text{Ag}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ в 0.1 M водном растворе NaCl в присутствии

$p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ в качестве медиатора и стабилизатора наночастиц металлов.

Экспериментальная часть

Исследования были выполнены с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), микроэлектролиза, препаративного электролиза, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ и ПЭМ), порошковой рентгеновской дифракции (ПРД), спектроскопии в УФ- и видимой области (UV-VIS) и динамического светорассеяния (ДСР).

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью потенциостата Р-30J («Elins», Россия) без IR-компенсации при скорости развертки потенциала (v) $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 295 К. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный (СУ) дисковый электрод диаметром 2 мм, впаянный в стекло. Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием. Вспомогательный электрод — платиновая проволока. Потенциалы измеряли относительно водного насыщенного каломельного электрода (нас.к.э.), соединенного с исследуемым раствором мостиком с фоновым электролитом и имеющего потенциал -0.41 В относительно формального потенциала E_0' (Fc^+/Fc).

Препаративный электролиз проводили в диафрагменной трехэлектродной стеклянной ячейке в потенциостатическом режиме при комнатной температуре (295 К) с помощью потенциостата Р-30J. В ходе электролиза раствор перемешивали магнитной мешалкой. Рабочий электрод — СУ-пластина ($S = 5.60 \text{ см}^2$), электрод сравнения — нас.к.э., соединенный с исследуемым раствором через мостик с фоновым электролитом. После окончания электролиза полученный раствор исследовали методом ЦВА на индикаторном СУ-электроде (диаметр 2 мм) непосредственно в электролизере.

Для электролиза нанокомпозита $\text{Au}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ рабочий раствор объемом 15 мл готовили растворением

5.2 мг AuCl (1.5 мМ) и 87.8 мг NaCl (0.1 М) в 14.4 мл бидистиллированной воды и затем добавляли 0.6 мл раствора $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ с концентрацией 25 мг·мл⁻¹ (~2.0 мМ метилвиологеновых фрагментов в полученном растворе). Каталитическую активность полученного водного раствора нанокompозита исследовали на примере реакции восстановления *n*-нитрофенола.

Восстановление *n*-нитрофенола. В кварцевую кювету ($l = 0.5$ см) помещали 1.6 мл водного раствора, содержащего 0.1 мМ *n*-нитрофенола и 5 мМ NaBH_4 , добавляли 16 мкл водной дисперсии $\text{HCl Au@p(MVCA}^{8+}\text{-co-St)}$ (0.2 мМ Au). Ход реакции восстановления контролировали с помощью ЭСП в видимой и УФ-области при 293 К.

Электросинтез нанокompозита $\text{Ag@p(MVCA}^{8+}\text{-co-St)}$ проводили двумя способами. *Электролиз I.* Рабочий раствор объемом 10 мл готовили растворением 2.6 мг AgNO_3 (1.5 мМ) в 9.6 мл бидистиллированной воды, затем добавляли 0.4 мл раствора $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ с концентрацией 25 мг·мл⁻¹ и 58.8 мг NaCl (0.1 М). *Электролиз II.* Рабочий раствор объемом 15 мл готовили растворением 3.8 мг AgNO_3 (1.5 мМ) в 14.4 мл бидистиллированной воды и затем добавляли 0.6 мл раствора $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ с концентрацией 25 мг·мл⁻¹. Полученный раствор перемешивали в темноте 1 ч и добавляли 87.8 мг NaCl (0.1 М).

Для исследования полученных в ходе электролиза наночастиц методами СЭМ, ПЭМ, ДСР, ПРД и UV-VIS в случае нанокompозита $\text{Au@p(MVCA}^{8+}\text{-co-St)}$ фоновый электролит удаляли диализом. Для этого раствор (10 мл) помещали в диализный мешок с порами, пропускающими частицы массой <1000 г·моль⁻¹, и выдерживали в бидистиллированной воде (1 л) при перемешивании воды магнитной мешалкой. Через 1 ч воду заменяли и продолжали диализ 2 ч, после чего вновь заменяли воду и продолжали диализ 3 ч. Аналогичную процедуру на начальном этапе применяли для очистки нанокompозита $\text{Ag@p(MVCA}^{8+}\text{-co-St)}$, полученного после электролиза I. Затем наночастицы осаждали центрифугированием (14500 об·мин⁻¹, 30 мин) и дважды промывали этанолом. Промывка заключалась в ультразвуковом диспергировании осадка в этаноле и последующем осаждении центрифугированием (14500 об·мин⁻¹, 30 мин). Затем осадок диспергировали в этаноле под действием ультразвука. Полученные в ходе электролиза II наночастицы осаждали центрифугированием (14500 об·мин⁻¹, 1 ч), трижды промывали водой, дважды этанолом и диспергировали в этаноле ультразвуком.

При исследовании методом СЭМ полученные дисперсии наносили на поверхность титановой фольги, предварительно очищенной ультразвуковой обработкой в воде и ацетоне. Затем образец сушили на воздухе при слабом нагревании (до 40 °С). Для ПЭМ 10 мкл раствора помещали на медную сеточку диаметром 3 мм, покрытую подложкой формвар/углерод (Formvar/Carbon, «Lacey Formvar») и высушивали при комнатной температуре. После полного высыхания сеточку помещали в просвечивающий электронный микроскоп в специальный графитовый держатель для проведения микроанализа.

Гидродинамический диаметр частиц в растворе измеряли методом ДСР. Измерения выполняли на приборе «Malvern Instrument Zetasizer Nano» («Malvern Instruments Ltd.», Великобритания). Измеренные автокорреляционные функции анализировали с помощью программ Malvern DTS.

Исследования методом СЭМ проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе «Merlin»

(«Carl Zeiss», Германия). Фотографии морфологии поверхности получали в режиме вторичных электронов (SE) при ускоряющем напряжении первичных электронов 5 кВ и зондовом токе 300 пА для минимального воздействия на объект исследования. Для выявления фазового контраста ускоряющее напряжение первичных электронов задавали 20 кВ, а зондовый ток 1 нА. Исследование проводили в режиме обратно-рассеянных электронов (AsB). Микроскоп оснащен спектрометром энергетической дисперсии «AZtec X-MAX» («Oxford Instruments», Великобритания). Разрешение спектрометра 127 эВ, точность измерения 0.01–1%. Элементный анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кэВ и длине рабочего отрезка 9.6 мм, что позволяло минимизировать погрешности. Глубина зондирования составляла менее 1 мкм. Для проведения количественного анализа использовали набор эталонов, установленных в программу Aztec (*reference standart for X-RAY microanalysis*, «Registered Standart No. 8842»).

Просвечивающую электронную микроскопию осуществляли в HR-ТЕМ-режиме на просвечивающем электронном микроскопе «Hitachi HT 7700 Excellence» (Япония) при ускоряющем напряжении 100 кэВ с разрешением 0.144 нм. Элементный анализ проводили с использованием приставки «Oxford Instruments X-Maxⁿ 80T» (Великобритания), оснащенной специальным держателем.

Спектры УФ- и видимой области регистрировали на спектрометре «Perkin-Elmer Lambda 25» (США).

Рентгendifракционные исследования образцов выполняли на автоматическом рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 Advance» (Германия), оборудованном приставкой «Vario» и линейным координатным детектором «Vantec». Использовали излучение $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54063$ Å), монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 кВ, 40 мА. Порошковые дифрактограммы получали при комнатной температуре в геометрии Брэгга—Брентано с плоским образцом. Жидкий образец наносили на кремниевую пластинку, уменьшающую фоновое рассеяние. После высыхания первого слоя наносили еще несколько слоев для увеличения суммарного количества образца. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов рассеяния 2θ 3–95°, шаг 0.008°, время набора спектра в точке 0.1–5.0 с.

Обработку полученных данных выполняли с использованием пакета программ EVA.⁴⁸ Для идентификации кристаллических фаз использовали базу данных порошковой дифрактометрии PDF-2 (ICDD PDF-2, Release 2005–2009). Полнопрофильный анализ дифракционных данных по методу Ритвельда и оценку размерных характеристик кристаллитов серебра и хлорида серебра выполняли с использованием программного пакета TOPAS.⁴⁹

Полимер $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ синтезировали по методике, описанной в работе³³. Коммерчески доступные соли AgNO_3 , AuCl , NaCl , NaBH_4 и *n*-нитрофенол («Acros Organics») использовали без дополнительной очистки. В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду.

Обсуждение полученных результатов

Электросинтез нанокompозита $\text{Au@p(MVCA}^{8+}\text{-co-St)}$. ЦВА-исследование. На ЦВА-кривой Au^{I} (AuCl и/или $[\text{AuCl}_2]^-$), зарегистрированной на СУ-электроде в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1$ М NaCl , как и ранее²⁹, наблюдается один пик восстановления C_1 ($E_{\text{C}_1} = 0.40$ В отн. нас.

к.э.), а на обратной ветви — пик реокисления осажденного на электроде металлического золота A_1 ($E_{A_1} = 1.04$ В). Морфология ЦВА-кривых наночастиц $p(MVCA^{8+}-co-St)$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \approx 2.0 \text{ мМ } MV^{2+}$) (рис. 1, *a*) идентична полученной ранее^{32,34}: зафиксированы два обратимых пика восстановления C_2 и C_3 ($E_p = -0.56$ и -1.00 В) фрагментов метилвиологена до катион-радикала и нейтрального диамина соответственно (см. схему 2). Кроме того, на кривой присутствуют два дополнительных пика меньшей интенсивности C_2' и C_3' , которые также обусловлены двухступенчатым, более легким восстановлением виологеновых единиц. По-видимому, в полимерной НЧ микроокружение единиц виологена различается, что обуславливает их различную электрохимическую реакционную способность. Катион-радикал $p(MVCA^{4+}-co-St)$, образующийся на первой интересующей нас ступени восстановления C_2 , адсорбируется на электроде. Об этом свидетельствует не только характерная форма пиков их восстановления C_3 и окисления A_2 в виде острого максимума (см. рис. 1, *a*), но и возрастание пика A_2 при увеличении продолжительности выдержки электрода при потенциале первой ступени восстановления ($E = -0.60$ В) (см. рис. 1, *b*).

Необходимо отметить, что с увеличением продолжительности выдерживания пик A_2 , соответствующий

окислению адсорбированных на электроде катион-радикалов $p(MVCA^{4+}-co-St)$, возрастает до определенного предела, однако при этом возрастают токи окисления при более анодных потенциалах и токи восстановления полимера $p(MVCA^{8+}-co-St)$ на обратной ветви ЦВА-кривой (см. рис. 1, *b*). Следовательно, окисление не только при потенциале пика A_2 , но и при более анодных потенциалах приводит к образованию исходного соединения $p(MVCA^{8+}-co-St)$. Ранее⁵⁰ при восстановлении тетравиологеновых каликс[4]резорцинов до тетра(катион-радикалов) $MVCA^{4+}$ было обнаружено, что аналогичное возрастание токов реокисления обусловлено окислением осажденных на электроде π -полимеров, образующихся в результате обратимой межмолекулярной π -димеризации «плоских» катион-радикалов $MV^{\cdot+} \cdots MV^{\cdot+}$ (внутримолекулярная димеризация фрагментов метилвиологена $MV^{\cdot+}$, связанных с одной каликсрезорциновой платформой, невозможна из-за пространственных ограничений). Причем чем выше степень полимеризации, тем выше потенциал окисления таких частиц. Очевидно, что при генерировании катион-радикала $p(MVCA^{4+}-co-St)$ также происходит обратимая межмолекулярная π -димеризация катион-радикалов метилвиологеновых субъединиц как внутри одной полимерной наночастицы, так и между наночастицами с образованием π -полимеров $[p(MVCA^{4+}-co-St)]_n$. В результате на поверхности электрода осаждаются более крупные частицы разного размера, димерные единицы $MV^{\cdot+} \cdots MV^{\cdot+}$ которых окисляются до исходного состояния MV^{2+} при более положительных по сравнению с мономерными $MV^{\cdot+}$ потенциалах. Очевидно также, что способность восстанавливать какие-либо субстраты у димерных частиц $MV^{\cdot+} \cdots MV^{\cdot+}$ существенно ниже, чем у мономерных $MV^{\cdot+}$.

Морфология ЦВА-кривых системы $p(MVCA^{8+}-co-St)$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)—AuCl (1.5 мМ), зарегистрированных от стационарного потенциала ($E_{\text{нач}} = E_{\text{ст}} = 0.65$ В) (рис. 2), в целом соответствует аддитивным кривым

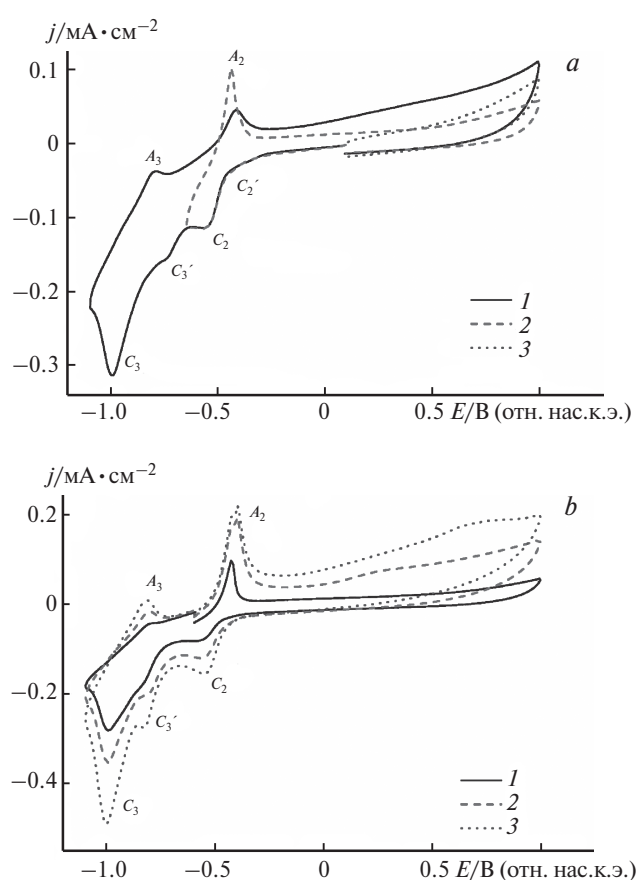


Рис. 1. ЦВА-кривые полимера $p(MVCA^{8+}-co-St)$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) с начальной разверткой потенциала в катодную (1, 2) и анодную области (3) (*a*) и после выдерживания электрода при потенциале -0.60 В в течение 0 (1), 60 (2) и 180 с (3) (*b*). Условия: СУ, $H_2O/0.1 \text{ М NaCl}$, $v = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

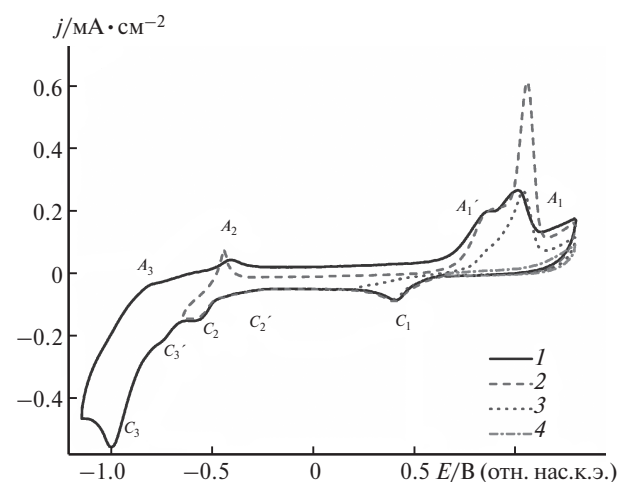


Рис. 2. ЦВА-кривые, зарегистрированные в системе $p(MVCA^{8+}-co-St)$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)—AuCl (1.5 мМ) с начальной разверткой потенциала в катодную (1–3) и анодную области (4). Условия: СУ, $H_2O/0.1 \text{ М NaCl}$, $v = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, $E_{\text{нач}} = 0.60$ В.

отдельно взятых компонентов. На кривых ЦВА присутствуют пики восстановления и реокисления как полимера, так и Au^{I} . Отличие заключается лишь в появлении выраженного предпика A_1' перед пиком реокисления генерируемого металлического золота A_1 (как будет показано ниже пик A_1' обусловлен окислением Au^0 , а образующиеся при этом ионы Au^{I} медиаторно окисляют осажденные на электроде π -полимеры $[p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})]_n$ до исходного состояния $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$).

При регистрации ЦВА-кривых от потенциала восстановления Au^{I} ($E_{\text{нач}} = 0.40$ В) с предварительной выдержкой электрода при этом потенциале (микроэлектролиз) без перемешивания раствора пики A_1 окисления генерированного металлического золота и C_1 восстановления Au^{I} закономерно возрастают с увеличением продолжительности выдерживания (рис. 3, а). В этих условиях предпик A_1' слабо выражен, а присутствие в растворе полимерных наночастиц не влияет на восстановление Au^{I} , осаждение металла на электроде и обратное окисление металла до Au^{I} .

При регистрации ЦВА-кривых от потенциала первой ступени восстановления полимера ($E_{\text{нач}} = -0.65$ В)

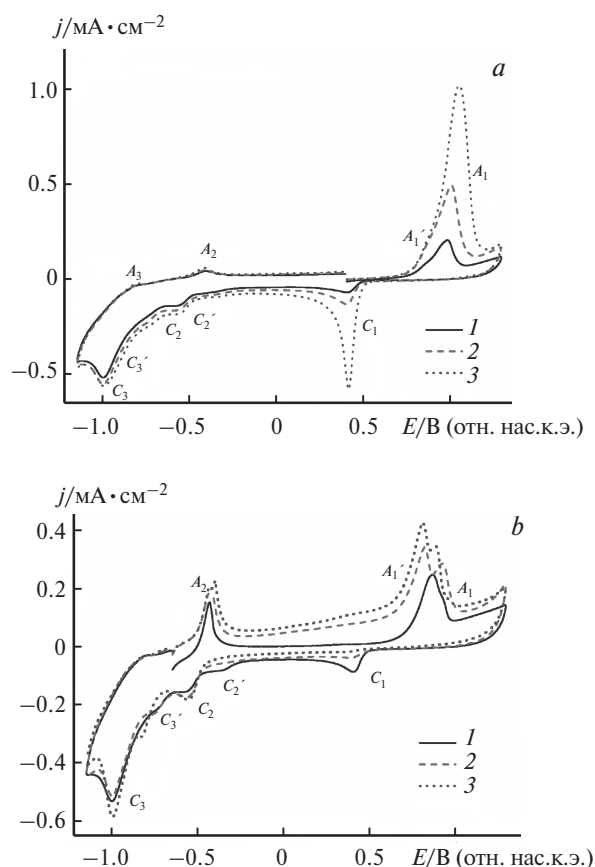
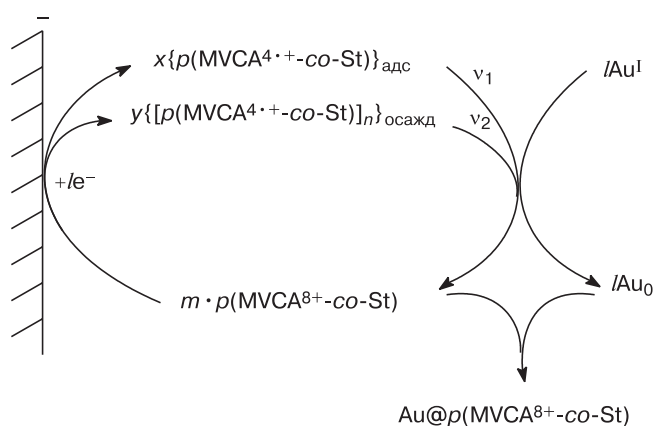


Рис. 3. ЦВА-кривые, зарегистрированные в системе $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)— AuCl (1.5 мМ) после выдерживания электрода при потенциалах 0.40 (а) и -0.65 В (б) в течение 0 (1), 60 (2) и 180 с (3). Условия: СУ, $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ М NaCl}$, $v = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

пики окисления-восстановления полимера соответствуют отдельно взятому полимеру, а пики, относящиеся к металлу, существенно отличаются (рис. 3, б). При увеличении продолжительности выдерживания пик окисления золота A_1 не возрастает, а уменьшается. При этом до определенного предельного значения возрастает предпик A_1' , а пик восстановления Au^{I} C_1 снижается. Снижение пика C_1 нельзя объяснить пассивацией электрода продуктами восстановления и реокисления, о чем свидетельствует сохранение и даже некоторый рост пиков восстановления полимера. Приэлектродная концентрация Au^{I} , определяющая величину пика C_1 , в этом случае формируется за счет как диффузии AuCl из объема раствора, так и окисления генерированного металла. При увеличении продолжительности микроэлектролиза толщина диффузионного слоя увеличивается и скорость диффузии ионов Au^{I} снижается, что должно привести к снижению пика C_1 . Это снижение не компенсируется количеством Au^{I} , получаемым в результате окисления металла при микроэлектролизе при 0.40 В (см. рис. 3, б). Эти данные позволяют предположить, что пик A_1' обусловлен окислением металла: Au^0 , генерируемый при окислении Au^0 , окисляет осажденный на электроде π -полимер $[p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})]_n$ до исходного состояния $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ аналогично ферроцен-медиаторному окислению π -полимеров тетра(катион-радикалов) тетравиологеновых каликс-[4]резорцинов⁵⁰.

Поскольку катион-радикалы метилвиологена $\text{MV}^{\cdot+}$ эффективно восстанавливают Au^{I} в водной среде²⁹, можно предполагать, что индивидуальные катион-радикалы метилвиологеновых единиц $\text{MV}^{\cdot+}$ полимерной частицы $p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})$ также эффективно восстанавливают Au^{I} . Однако, в отличие от мономерного $\text{MV}^{\cdot+}$, частицы $p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})$ адсорбируются на электроде и, соответственно, медиаторное восстановление Au^{I} протекает не в объеме раствора, а в слое адсорбированного $p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})$. Другим восстановителем Au^{I} являются осажденные на электроде π -полимеры $[p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})]_n$, восстановительная активность которых ниже, чем у индивидуальных $\text{MV}^{\cdot+}$, но достаточно высока по отношению к Au^{I} . Происходит сложное медиаторное восстановление Au^{I} с участием различных восстановленных форм медиатора (схема 3) на поверхности электрода в зоне нахождения адсорбированных и осажденных восстановленных форм медиатора. Адсорбированные частицы $p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})$ и осажденные частицы $[p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})]_n$ полностью заполняют поверхность электрода и создают своего рода защитный слой, предотвращающий восстановление Au^{I} непосредственно на электроде. Восстановление Au^{I} на электроде происходит только в начальный момент электролиза (секунды или доля секунды), до формирования небольшого защитного слоя. В дальнейшем Au^{I} восстанавливается только медиа-

Схема 3



торно и образующиеся частицы металла, связанные полимером $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, диффундируют в объем раствора. Поэтому при увеличении продолжительности электролиза количество осажденного на электроде металла не возрастает и, соответственно, не возрастает пик его окисления A_1 на ЦВА-кривых (см. рис. 3, б).

В целом вольт-амперные исследования подтверждают полученные ранее^{32,34} данные о стабильности частиц $p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})$, образующихся при потенциалах первой ступени восстановления $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, что позволяет выбрать потенциал для реализации препаративного полимер-медиаторного восстановления Au^{I} . Одновременно результаты исследования свидетельствуют о протекании медиаторного восстановления в приэлектродной зоне с участием адсорбированных на электроде мономерных частиц $p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})$ и с осаждением на электроде

π -полимеров $[p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})]_n$, образующихся в результате межмолекулярной π -димеризации катион-радикалов метилвиологеновых единиц.

Препаративный электролиз. Электролиз проводили при контролируемом потенциале восстановления медиатора до катион-радикала $p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})$ ($E = -0.65$ В). В ходе электролиза (39 мин) было пропущено 2.2 Кл электричества (Q), что соответствует теоретическому количеству Q , необходимому для восстановления ионов Au^{I} . Ток в ходе электролиза снижался от 3.0 до 0.5 мА, а гомогенный желтоватый в исходном состоянии раствор, оставаясь гомогенным до конца электролиза, окрашивался в характерный для НЧ-Ау сиреневый цвет (рис. 4). Некоторое изменение цвета раствора происходило и после окончания электролиза (рис. 4), что, по-видимому, свидетельствует о продолжающемся структурировании НЧ-Ау. По данным ЦВА (рис. 5) ионы Au^{I} в растворе

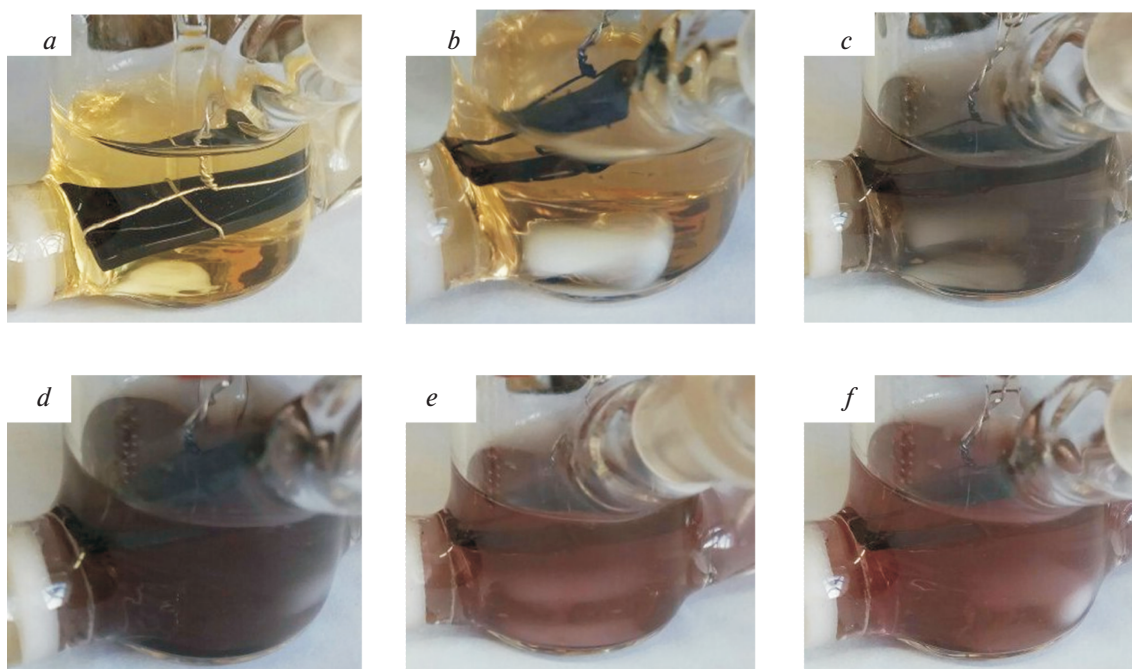


Рис. 4. Фотографии электролизной ячейки системы $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)— AuCl (1.5 мМ) в ходе электролиза при $E = -0.65$ В в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ М NaCl}$ после пропускания 0 (а), 50 (б), 75 (с) и 100% (д) электричества, а также через 10 (е) и 30 мин (ф) после окончания электролиза.

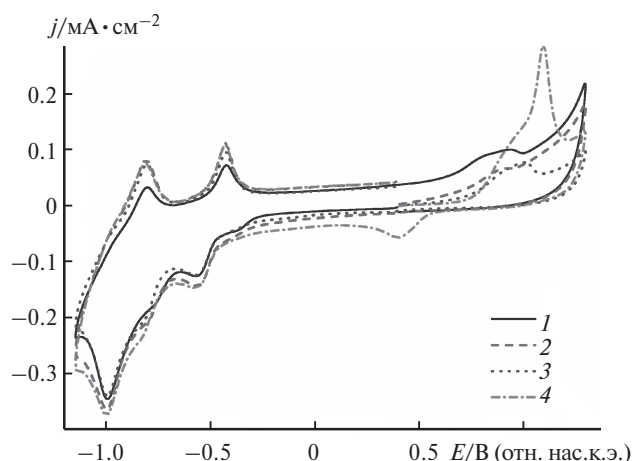


Рис. 5. ЦВА-кривые, зарегистрированные для системы $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)— AuCl (1.5 мМ) после электролиза при потенциале -0.65 В ($Q = 1.0 \text{ Ф}$ в расчете на AuCl) с начальной разверткой потенциала в катодную (1) и анодную области (2–4) при продолжительности выдерживания электрода в растворе без перемешивания и наложения потенциала 0 (2), 1 (3) и 3 мин (4). Условия: СУ, $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ М NaCl}$, $v = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

после электролиза отсутствовали, однако полностью сохранились полимерные частицы $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ и появились НЧ-Au, адсорбирующиеся на СУ-электроде и окисляющиеся при потенциале $E_{\text{A}} = 1.10 \text{ В}$.

Вес катода до и после электролиза не изменился в пределах ошибки измерения ($\pm 0.1 \text{ мг}$), т.е. металлическое золото, генерируемое в ходе электролиза, на электроде не осаждается. Таким образом, при пропуске теоретического количества электричества происходит количественное медиаторное восстановление Au^{I} с образованием НЧ-Au в объеме раствора. Все методы, использованные для исследования полученного раствора и выделенных НЧ (см. Экспериментальную часть), подтверждают образование НЧ-Au. Электронный спектр поглощения раствора содержит полосу поглощения при 543 нм , обусловленную поверхностным плазмонным резонансом НЧ-Au⁶ (рис. 6). Методом ДСР фиксируется три типа частиц со средними гидродинамическими диаметрами (D_{h}), равными 8, 57 и 543 нм , и преобладающим числом частиц с $D_{\text{h}} 6 \text{ нм}$ (рис. 7, а). В среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ М NaCl}$ практически такой же размер имеет наибольшее число полимерных частиц $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ как в отсутствие, так и в присутствии AuCl (рис. 7, б). Сохранение размера НЧ $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ в присутствии НЧ-Au и отсутствие в растворе НЧ с другими размерами позволяет предположить образование ультрамелких наночастиц золота ($\leq 5 \text{ нм}$) и их включение в полость полимерной НЧ, т.е. образование наноконкомпозита $\text{Au}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$. Однако эти частицы наноконкомпозита, фиксируемые в течение нескольких часов после электролиза, не устойчивы и со временем укрупняются. Через два дня после электролиза в растворе уже не обнаруживаются частицы с $D_{\text{h}} = 6 \text{ нм}$ и преобладают частицы с $D_{\text{h}} = 50 \text{ нм}$ (см. рис. 7, а). В течение последующих 12 дней раз-

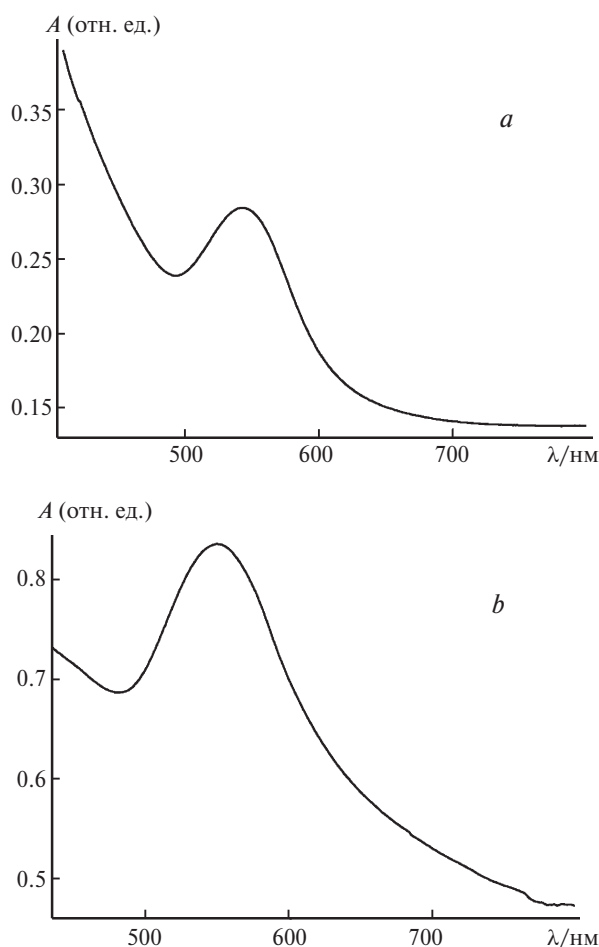


Рис. 6. Электронные спектры поглощения системы $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)— AuCl (1.5 мМ) после электролиза при потенциале -0.65 В ($Q = 1.0 \text{ Ф}$ в расчете на AuCl) ($\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ нм}$) (а) и выделенного с помощью диализа наноконкомпозита $\text{Au}@p(\text{MVCA-co-St})$ ($\lambda_{\text{max}} = 551 \text{ нм}$) (б) в воде.

мер этих частиц несколько уменьшается (до 37 нм , индекс полидисперсности $\text{PdI} = 0.590 \pm 0.155$). После удаления фонового электролита (NaCl) диализом полоса поглощения НЧ-Au наблюдается при больших длинах волн (551 нм), что свидетельствует о большем размере НЧ-Au.⁶ Очевидно, что увеличение размера НЧ со временем, фиксируемое методом ДСР, происходит не в результате агрегации НЧ $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, а обусловлено агломерацией НЧ-Au. Возможно, что именно этот процесс является основной причиной увеличения размера НЧ.

По данным СЭМ (рис. 8, а) средний размер выделенных (см. Экспериментальную часть) и диспергированных в этаноле НЧ составляет $72 \pm 16 \text{ нм}$. Согласно данным ПЭМ (рис. 8, б) и энергодисперсионных спектров (рис. 9) эти НЧ содержат два типа НЧ-Au с размерами 51 ± 8 и $19 \pm 3 \text{ нм}$. На ПЭМ-изображении видны также и не содержащие металла агрегированные НЧ полимера. Этот результат в совокупности с предыдущими данными означает, что связывание НЧ-Au в полости НЧ полимера, стабилизирующее НЧ-Au, лишь отчасти затрудняет их агломерацию, но не исключает ее полностью.

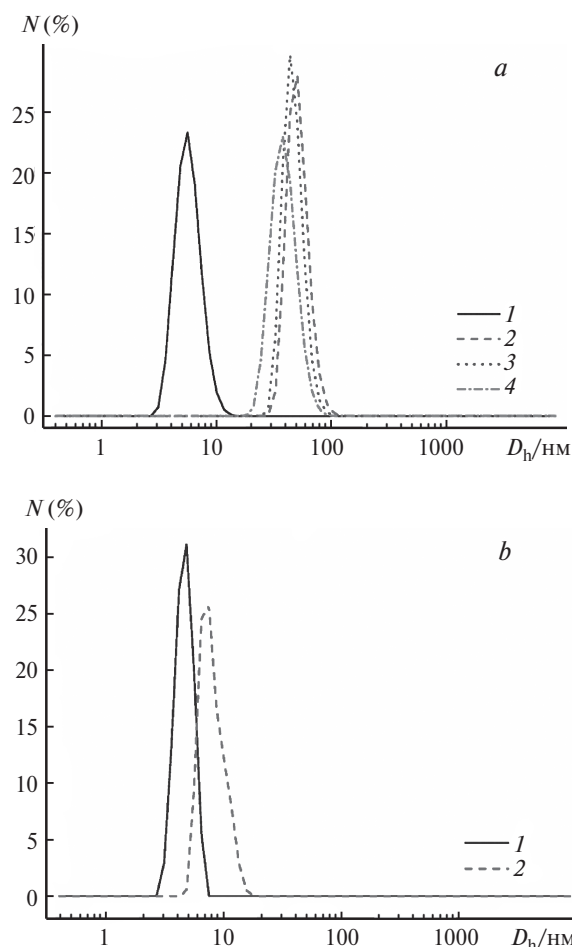


Рис. 7. Диаграммы распределения НЧ по размерам (данные ДСП). *a* — Система $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)— AuCl (1.5 мМ) после электролиза при потенциале -0.65 В ($Q = 1.0 \text{ Ф}$ в расчете на AuCl) сразу после электролиза (1), через 2 (2), 7 (3) и 14 дней (4) (индекс полидисперсности через 14 дней $\text{PdI} = 0.590 \pm 0.155$). *b* — Полимерные частицы $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) (1) и система $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)— AuCl (1.5 мМ) (2) в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ М NaCl}$ ($\text{PdI} = 0.655 \pm 0.131$). N — число частиц.

Каталитическая активность нанокompозита $\text{Au}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$. Полученный нанокompозит катализирует восстановление *n*-нитрофенола избыт-

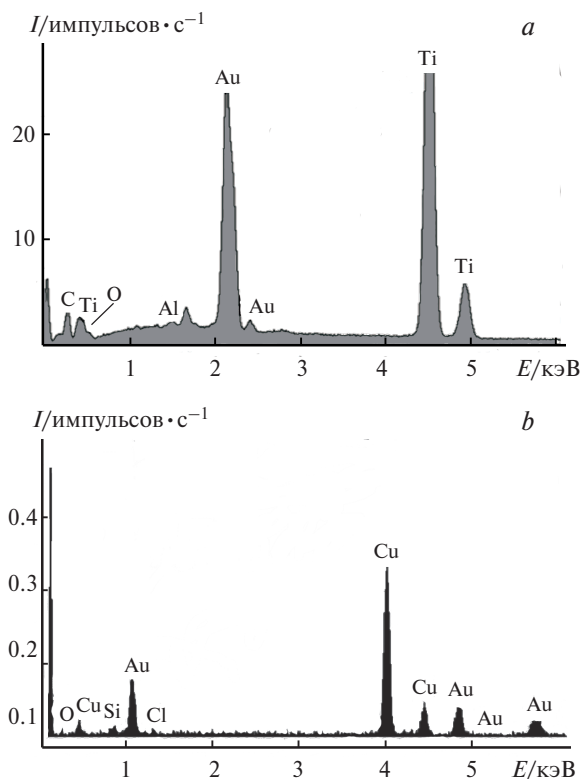


Рис. 9. Энергодисперсионные спектры нанокompозита $\text{Au}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, нанесенного на подложки из Al-Ti (*a*) и Cu (*b*). Линии Al , Ti и Cu соответствуют подложке. Для спектра на рисунке *a* найдено (ат.%): C , 31.64; O , 6.33; Al , 0.50; Ti , 52.45; Au , 9.08.

ком боргидрида натрия при 293 К: восстановление не протекает в отсутствие композита, а при добавлении 2 мол.% $\text{Au}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ завершается за 3 ч (рис. 10). Реакция имеет псевдопервый порядок, а кажущаяся константа скорости составляет $k_{\text{app}} = 0.00026 \text{ с}^{-1}$. Каталитическая активность композита, вычисленная как отношение k_{app} к числу молей золота, составляет $K = 8 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это существенно ниже каталитической активности описанных в литературе^{51–55} НЧ- Au и, по-видимому, обусловлено достаточно большим размером частиц металла в полученном нанокompозите.

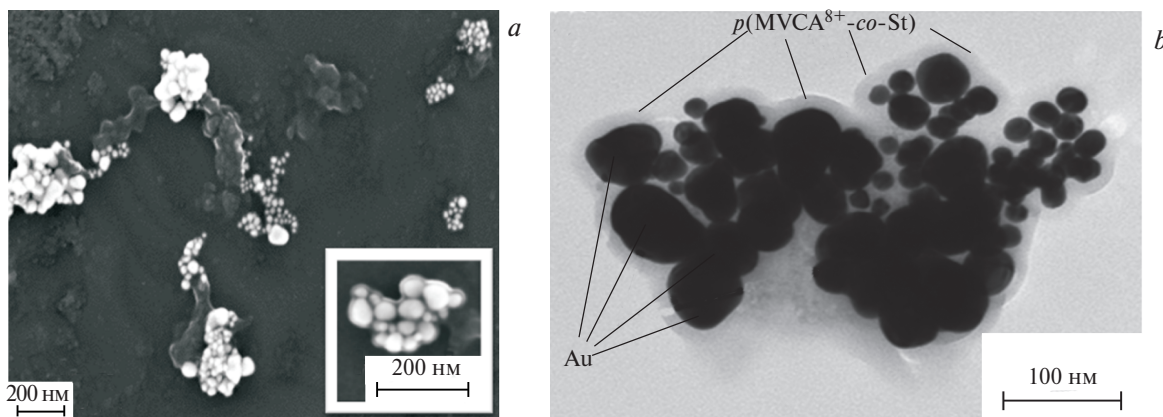


Рис. 8. Изображения нанокompозита $\text{Au}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, полученные с помощью сканирующей (*a*) и просвечивающей (*b*) электронной микроскопии.

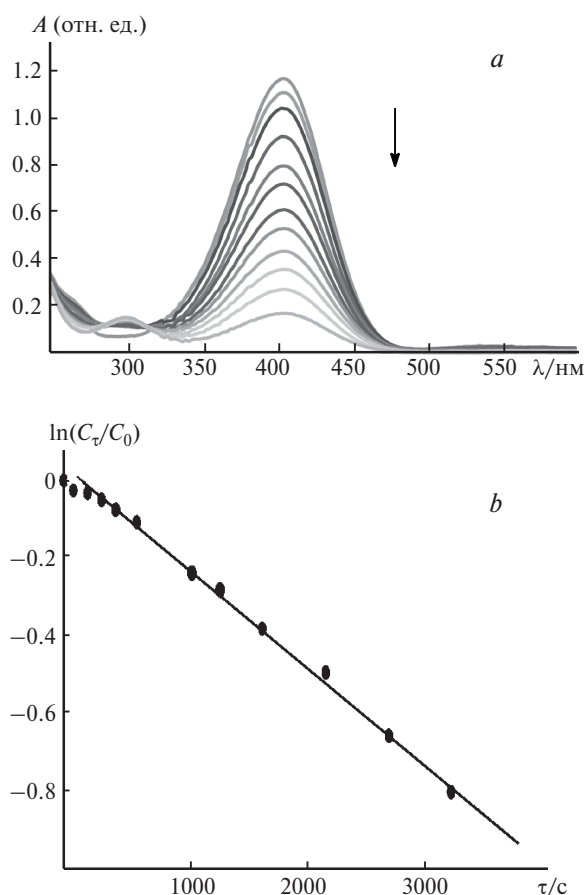


Рис. 10. Изменения в UV-VIS-спектре в ходе восстановления *n*-нитрофенола в присутствии $\text{Au}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ (a) и зависимость $\ln(C_t/C_0)$ от продолжительности реакции (τ) (b). Условия: $C(n\text{-нитрофенол}) = 0.1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C(\text{NaBH}_4) = 5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C(\text{Au}) = 2 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$, H_2O , 293 K, $l = 0.5 \text{ см}$.

Электросинтез нанокомпозита $\text{Ag}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$

ЦВА-исследование. Ранее²⁶ было показано, что при введении AgNO_3 в водный раствор NaCl с последующим ультразвуковым диспергированием получается коллоидный раствор AgCl ($0.4 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) со средним D_h частиц 248 нм. Коллоидные частицы AgCl со временем частично осаждаются. На ЦВА-кривой такого раствора наблюдается размытый (с осцилляциями) пик восстановления C_1 ($E_{C_1} \approx -0.45 \text{ В}$ отн. нас.к.э.) частиц AgCl , осадившихся на электроде в ходе перемешивания раствора, а на обратной ветви — пик реокисления осажденного на электроде металлического серебра A_1 ($E_{A_1} = 0.22 \text{ В}$). При мультициклировании катодная ветвь ЦВА-кривой трансформируется: вместо размытого пика с $E_{C_1} \approx -0.45 \text{ В}$ появляется четкий адсорбционный пик C_1' восстановления AgCl при -0.09 В .

Морфология ЦВА-кривых, зарегистрированных в системе $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)— AgCl ($0.4 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) от стационарного потенциала (рис. 11, a) и после выдержки электрода при -0.60 В в течение нескольких минут (рис. 11, b), в целом соответствует ад-

дитивным кривым отдельно взятых компонентов. На ЦВА-кривых присутствуют пики восстановления и реокисления как полимера, так и AgCl . Отличие проявляется в наличии пиков окисления генерированного металлического серебра A_1 и восстановления образующегося при этом AgCl C_1' . Если в отсутствие полимера высота пика A_1 сохраняется с увеличением продолжительности выдерживания и пик C_1' наблюдается при -0.09 В ,²⁶ то в присутствии $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ пик A_1 возрастает, а пик C_1' фиксируется при более отрицательных потенциалах ($-0.15 \div -0.25 \text{ В}$). Это означает, что AgCl связывается с наночастицами полимера с образованием ассоциатов $n\text{AgCl} \cdot p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, которые диффундируют к поверхности электрода и восстанавливаются со скоростью диффузии ассоциатов.

Таким образом, данные вольтамперометрии хотя и не подтверждают, но и не отвергают возможность $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ -медиаторного восстановления AgCl с участием $p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})$ и/или $[p(\text{MVCA}^{4\cdot+}\text{-co-St})]_n$.

Препаративный электролиз. Электролиз (электролиз I) проводили при контролируемом потенциале восстановления медиатора $E = -0.65 \text{ В}$ при интенсивном перемешивании раствора. В ходе электроли-

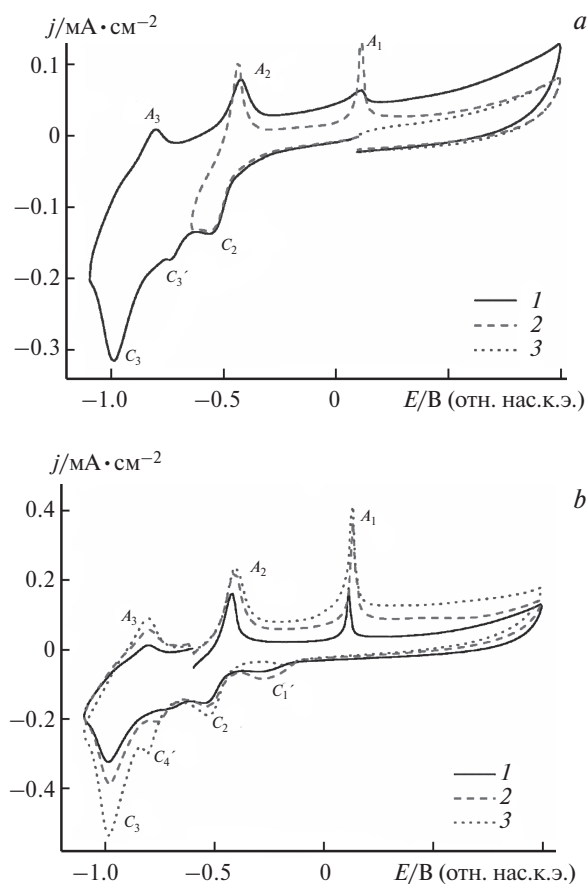


Рис. 11. ЦВА-кривые, зарегистрированные в системе $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)— AgCl ($0.4 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) с начальной разверткой потенциала в катодную (1, 2) и анодную области (3) (a) и после выдерживания электрода при потенциале -0.60 В в течение 0 (1), 1 (2) и 3 мин (3) (b). Условия: СУ , $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$, $v = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

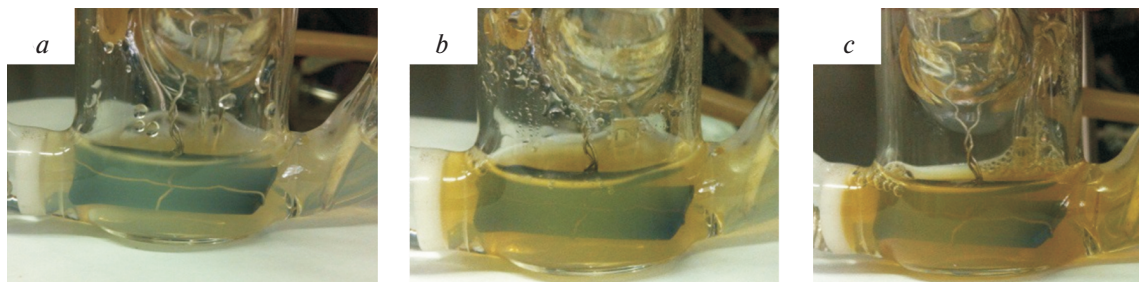


Рис. 12. Фотографии электролизной ячейки системы $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)— AgCl (1.5 mM) во время электролиза при $E = -0.65 \text{ В}$ в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$ после пропускания 0 (а), 50 (б) и 100% (в) электричества.

за пропускали теоретическое количество электричества в расчете на полное восстановление AgCl ($Q = 1.5 \text{ Кл} = 1.0 \text{ Ф}$). Мутный исходный раствор был слегка желтоватым (рис. 12): цвет раствора обусловлен наличием полимера, а мутность — нерастворившимся AgCl . В ходе электролиза раствор окрашивается в типичный для НЧ- Ag ^{23–27} желто-коричневый цвет (см. рис. 12). После электролиза вес катода, промытого водой и высушенного, соответствует его исходному весу с точностью $\pm 0.1 \text{ мг}$, т.е. AgCl непосредственно на электроде не восстанавливается и генерируемое металлическое серебро на электроде не осаждается.

В ЭСП полученного водного раствора наблюдается полоса поглощения при 413 нм (рис. 13, а), обусловленная поверхностным плазмонным резонансом НЧ- Ag ^{4,7,55}. Методом ДСР в растворе обнаружены частицы с гидродинамическими диаметрами D_h в интервале от 25 до 5500 нм , при этом наибольшее число частиц имеет D_h , равный 57 нм (рис. 13, б). В растворе присутствуют и частицы, D_h которых (250 нм) соответствует отдельно взятым частицам AgCl . Более крупные частицы, по-видимому, являются ассоциатами тех или иных частиц. Полученные данные свидетельствуют о том, что при медиаторном восстановлении AgCl образуются НЧ- Ag , которые не осаждаются на катоде, а стабилизируются в растворе, связываясь полимерными НЧ $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$.

На ЦВА-кривых раствора, полученного после электролиза, фиксируются пики восстановления C_2 , C_3 и сопряженные с ними два пика реокисления A_2 , A_3 $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, а также и пик реокисления металлического серебра A_1 (рис. 14, а). Высота пиков C_2 и A_1 на ЦВА-кривых растворов до и после электролиза практически одинакова. В отличие от ЦВА-кривых исходного раствора, на кривых раствора после электролиза отсутствует пик C_3' , а пик C_3 возрастает. Неизменность высоты первого пика восстановления $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ свидетельствует о сохранении в ходе электролиза всех виологеновых единиц $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, а исчезновение пика C_3' при синхронном возрастании C_3 — о некоторой трансформации полимерной НЧ вследствие связывания НЧ- Ag . Самым непонятным фактом является наличия на ЦВА-кривых достаточно интенсивного пика окисления металлического серебра A_1 . На ЦВА-кривых, зарегистрированных от стационарного потенциала

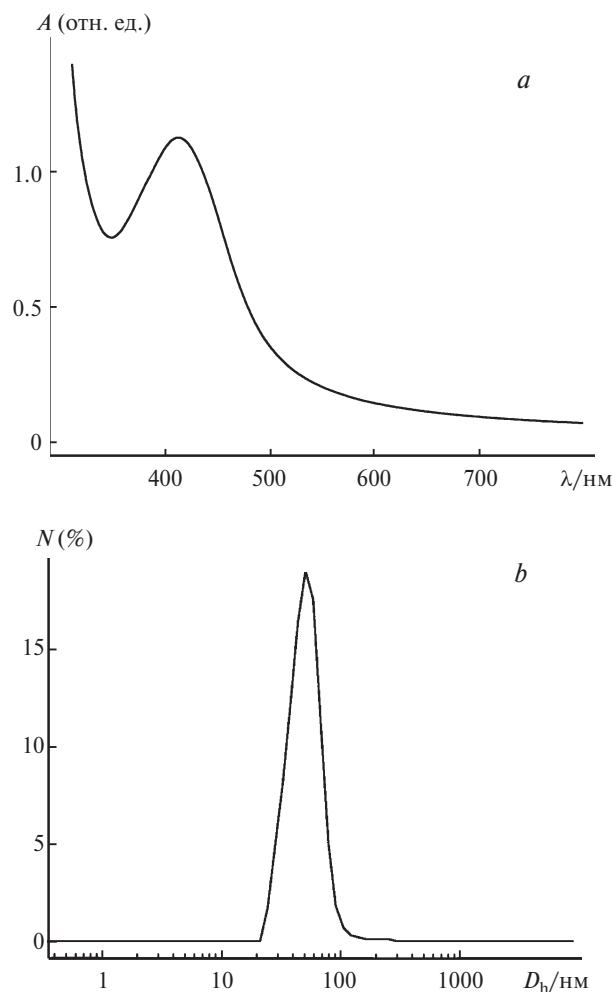


Рис. 13. Спектр поглощения (а) и диаграмма распределения по размерам НЧ (данные ДСР) ($\text{PdI} = 0.515 \pm 0.036$) (б) раствора, полученного после электролиза I (см. Экспериментальную часть).

с первоначальной разверткой потенциала в область анодных значений, пик A_1 практически не заметен и его высота возрастает лишь до определенной малой предельной величины при увеличении продолжительности выдерживания электрода при стационарном потенциале без перемешивания раствора (рис. 14, б). В этом случае, по-видимому, пик A_1 обусловлен окислением присутствующих в растворе частиц нанокompозита $\text{Ag-}p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, адсорбирующихся на СУ-электроде в малых количествах. Из полу-

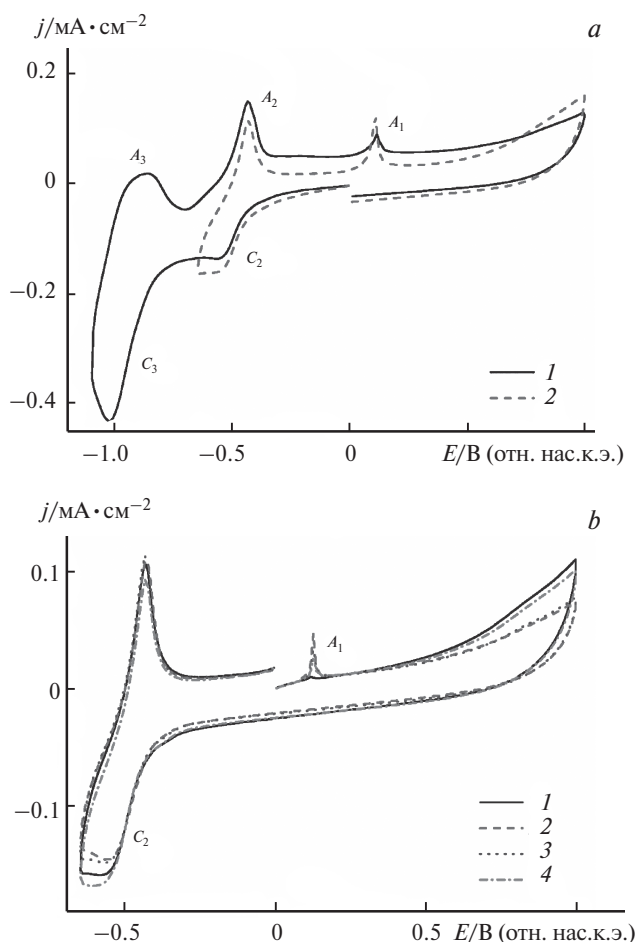


Рис. 14. Кривые ЦВА, зарегистрированные в системе $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)– AgCl (1.5 mM) после электролиза I с начальной разверткой потенциала в сторону катодных (a) и анодных потенциалов (b) после выдерживания электрода в растворе без перемешивания и наложения потенциала в течение 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 мин (4). Условия: $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$, $v = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

ченных данных следует, что основное количество металлического серебра, осаждающегося на электроде в ходе регистрации ЦВА-кривых при начальной развертке потенциала в сторону катодных потенциалов (см. рис. 14, a), появляется не в результате адсорбции

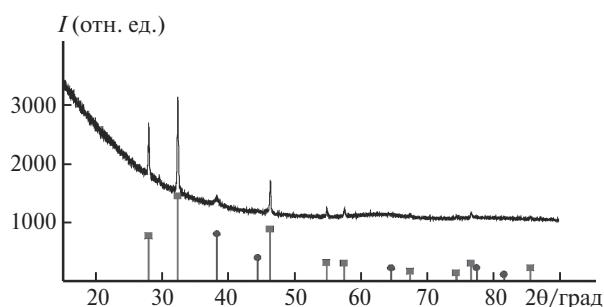


Рис. 15. Экспериментальная порошковая дифрактограмма образцов (одинаковая для образцов после электролиза I и II). Вертикальными линиями, отмеченными квадратами, показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме хлорида серебра AgCl (syn., код № 01-085-1355), вертикальными линиями, отмеченными кругами, показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме серебра Ag (syn., код № 01-087-0720).

частиц $\text{HCl-Ag} \cdot p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, а образуется при восстановлении AgCl .

С помощью порошковой рентгенодифрактометрии (рис. 15) показано, что осадок, выделенный из раствора в этаноле, состоит из нескольких кристаллических фаз и небольшой доли аморфного компонента. Сравнение дифракционных кривых с базой данных порошковой дифрактометрии (ICDD PDF-2) позволило установить, что образец содержит в кристаллической форме серебро Ag (syn, код № 01-087-0720) и хлорид серебра AgCl (syn, код № 01-085-1355).

Расчет размеров кристаллитов серебра Ag^0 и хлорида серебра AgCl выполняли с использованием программного пакета TOPAS несколькими способами. Средневзвешенные по объему значения размеров кристаллитов вычисляли по полуширине (LVol-FWHM) и интегральной интенсивности рефлексов (LVol-IB), кроме того, вычисляли размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном анализируемым плоскостям, при лоренцевом типе уширения (CrySizeL) (табл. 1). Минимизацию расхождения экспериментальных и расчетных данных в процессе

Таблица 1. Размеры кристаллитов AgCl и Ag , рассчитанные из интерференционных пиков

Индекс Миллера пика	2θ /град	I (отн.ед.)	CrySizeL	LVol-IB нм	LVol-FWHM
AgCl					
111	27.871(1)	7.5(1)	63(2)	41(1)	57(1)
200	32.284(1)	20.7(1)	61.8(9)	39.3(6)	55.0(8)
220	46.284(1)	16.1(3)	62(2)	40(1)	55(2)
311	54.869(4)	5.6(3)	64(5)	41(3)	57(5)
222	57.520(5)	5.6(3)	59(6)	38(4)	53(5)
420	76.783(9)	11.1(7)	36(4)	23(2)	33(3)
Ag					
111	38.187(11)	11.54(46)	11.80(60)	7.55(38)	10.55(54)

* Значение параметров сходимости $R_{\text{wp}} = 4.83\%$, $R_{\text{exp}} = 4.44\%$.

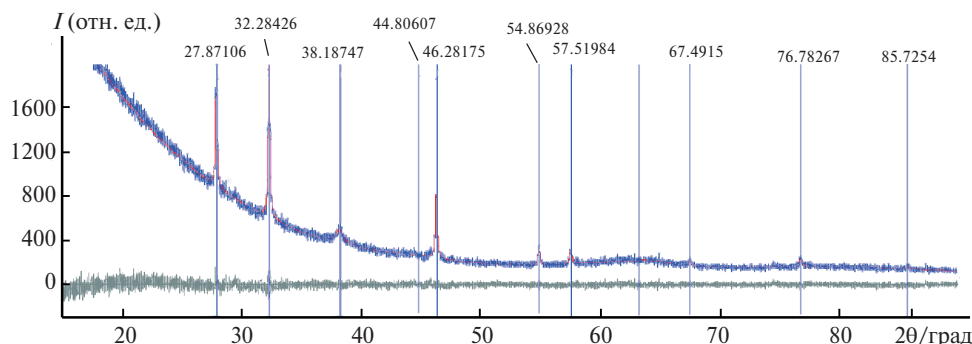


Рис. 16. Экспериментальная (линия синего цвета) и теоретическая (линия красного цвета) порошковые дифрактограммы образца после электролиза I (для образца после электролиза II получена идентичная дифрактограмма). Вертикальными линиями показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллическим формам серебра и хлорида серебра. Остаточная разностная кривая показана серым цветом.

уточнения выполняли методом Ритвельда по всему массиву экспериментальных данных (рис. 16). В качестве критерия сопоставления теоретических и экспериментальных кривых использовали параметры сходимости R_{wp} и R_{exp} . Расчет размеров кристаллитов серебра Ag выполняли только по первому наблюдаемому для него дифракционному пику [111] из-за слабой интенсивности остальных дифракционных пиков.

Оказалось, что для кристаллитов серебра характерен размер 7–11 нм, а в случае хлорида серебра образуются частицы, близкие по форме к сферической (или кубической), со средними размерами 36–64 нм.

Таким образом, данные трех методов (ДСР, ЦВА и ПРД) согласуются между собой и свидетельствуют о присутствии в растворе AgCl. Очевидно, что в ходе электролиза при пропускании теоретического количества электричества происходит восстановление лишь части AgCl. Увеличение количества электричества в 2.5 раза ситуацию кардинально не меняет (электролиз II): в растворе также присутствует достаточно большое количество AgCl, что доказано ме-

тодами ЦВА (рис. 17) и порошковой дифрактометрии (идентичность дифрактограмм образцов после электролизом I и II) (см. рис. 15).

Катион-радикалы метилвиологена $MV^{+\cdot}$ эффективно восстанавливают НЧ AgCl в водной среде²⁶, поэтому можно предположить, что индивидуальные катион-радикалы метилвиологеновых единиц $MV^{+\cdot}$ адсорбированной полимерной частицы $p(MVCA^{4+\cdot}-co-St)$ также способны эффективно восстанавливать частицы AgCl. Однако π -полимеры $[p(MVCA^{4+\cdot}-co-St)]_n$, по-видимому, не восстанавливают AgCl с заметной скоростью. Поэтому, осаждаясь на электроде в ходе электролиза, они образуют изолирующий слой, ограничивающий доступ AgCl как к поверхности электрода, так и к адсорбированным НЧ $p(MVCA^{4+\cdot}-co-St)$. Вследствие этого со временем восстановление AgCl замедляется и практически прекращается.

Ранее^{18–32} была показана высокая эффективность метода медиаторного электросинтеза НЧ-М в объеме раствора в случае, если медиаторы и их восстановленные формы не адсорбируются (не осаждаются) на электроде. Результаты настоящей работы демонстрируют возможность эффективного медиаторного электросинтеза НЧ-М и при адсорбции (осаждении) на электроде восстановленной формы медиатора при условии полного заполнения поверхности электрода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00280).

Список литературы

1. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд, *Наночастицы металлов в полимерах*, Химия, Москва, 2000, 672 с.
2. В. И. Ролдугин, *Успехи химии*, 2000, **69**, 899 [V. I. Roldughin, *Russ. Chem. Rev.*, 2000, **69**, 821].
3. М. С. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293.
4. И. П. Суздалев, *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*, 2-е изд., Либроком, 2009, 589 с.

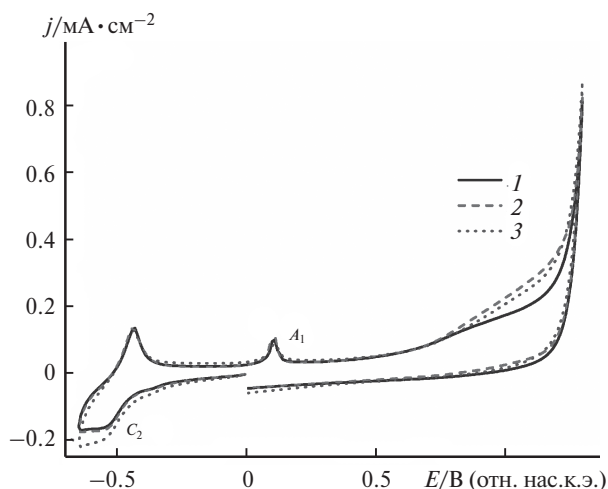


Рис. 17. Кривые ЦВА, зарегистрированные в системе $p(MVCA-co-St)$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)—AgCl (1.5 мМ) после электролиза II при потенциале -0.65 В . Условия: $Q = 1.0$ (1), 2.0 (2) и 2.5 (3) Ф в расчете на AgCl; $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ М NaCl}$, $v = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

5. В. В. Волков, Т. А. Кравченко, В. И. Ролдугин, *Успехи химии*, 2013, **82**, 465 [V. V. Volkov, T. A. Kravchenko, V. I. Roldughin, *Russ. Chem. Rev.*, 2013, **82**, 465].
6. Л. А. Дыкман, В. А. Богатырев, С. Ю. Щеголев, Н. Г. Хлебцов, *Золотые наночастицы. Синтез, свойства, биомедицинское применение*, Наука, Москва, 2008, 319 с.
7. В. I. Kharisov, O. V. Kharissova, U. Ortiz-Méndez, *Handbook of Less-Common Nanostructures*, CRC Press, Taylor and Francis Group, 2012, 828 pp.
8. *Справочник по электрохимии*, под ред. А. М. Сухотина, Химия, Ленинград, 1981, 488 с.
9. О. А. Петрий, *Успехи химии*, 2015, **84**, 159 [O. A. Petrii, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, **84**, 159].
10. V. Saez, T. J. Mason, *Molecules*, 2009, **14**, 4284.
11. J. Zhu, S. Liu, O. Palchik, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Langmuir*, 2000, **16**, 6396.
12. J. Reisse, T. Caulier, C. Deckerkheer, O. Fabre, J. Vandercammen, J. L. Delplancke, R. Winand, *Ultrason. Sonochem.*, 1996, **3**, 147.
13. M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7401.
14. J. A. Becker, R. Schäfer, R. Festag, W. Ruland, J. H. Wendorff, J. Pebler, S. A. Quaiser, W. Helbig, M. T. Reetz, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 2520.
15. M. T. Reetz, S. A. Quaiser, C. Merk, *Chem. Ber.*, 1996, **129**, 741.
16. M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science*, 1995, **267**, 367.
17. M. T. Reetz, M. Winter, R. Breinbauer, T. Thurn-Albrecht, W. Vogel, *Chem. — Eur. J.*, 2001, **7**, 1084.
18. V. V. Yanilkin, G. R. Nasybullina, A. Yu. Ziganshina, I. R. Nizamiev, M. K. Kadirov, D. E. Korshin, A. I. Konovalov, *Mendeleev Commun.*, 2014, **24**, 108.
19. В. В. Янилкин, Г. Р. Насыбуллина, Э. Д. Султанова, А. Ю. Зиганшина, А. И. Коновалов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2014, 1409 [V. V. Yanilkin, G. R. Nasybullina, E. D. Sultanova, A. Yu. Ziganshina, A. I. Konovalov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2014, **63**, 1409].
20. В. В. Янилкин, Н. В. Настапова, Г. Р. Насретдинова, Р. К. Мухитова, А. Ю. Зиганшина, И. Р. Низамеев, М. К. Кадиров, *Электрохимия*, 2015, **51**, 1077 [V. V. Yanilkin, N. V. Nastapova, G. R. Nasretidinova, R. K. Mukhitova, A. Yu. Ziganshina, I. R. Nizamiev, M. K. Kadirov, *Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*, 2015, **51**, 951].
21. S. Fedorenko, M. Jilkin, N. Nastapova, V. Yanilkin, O. Bochkova, V. Buriliov, I. Nizameev, G. Nasretidinova, M. Kadirov, A. Mustafina, Y. Budnikova, *Colloids Surf.*, 2015, **486**, 185.
22. G. R. Nasretidinova, Y. N. Osin, A. T. Gubaidullin, V. V. Yanilkin, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, **163**, G99.
23. G. R. Nasretidinova, R. R. Fazleeva, R. K. Mukhitova, I. R. Nizameev, M. K. Kadirov, A. Yu. Ziganshina, V. V. Yanilkin, *Electrochem. Commun.*, 2015, **50**, 69.
24. Г. Р. Насретдинова, Р. Р. Фазлеева, Р. К. Мухитова, И. Р. Низамеев, М. К. Кадиров, А. Ю. Зиганшина, В. В. Янилкин, *Электрохимия*, 2015, **51**, 1164 [G. R. Nasretidinova, R. R. Fazleeva, R. K. Mukhitova, I. R. Nizameev, M. K. Kadirov, A. Yu. Ziganshina, V. V. Yanilkin, *Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*, 2015, **51**, 1029].
25. V. V. Yanilkin, N. V. Nastapova, G. R. Nasretidinova, R. R. Fazleeva, A. V. Toropchina, Y. N. Osin, *Electrochem. Commun.*, 2015, **59**, 60.
26. Г. Р. Насретдинова, Р. Р. Фазлеева, Ю. Н. Осин, А. Т. Губайдуллин, В. В. Янилкин, *Электрохимия*, 2017, **53**, 31 [G. R. Nasretidinova, R. R. Fazleeva, Y. N. Osin, A. T. Gubaidullin, V. V. Yanilkin, *Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*, 2017, **53**, 31].
27. V. V. Yanilkin, R. R. Fazleeva, G. R. Nasretidinova, N. V. Nastapova, Y. N. Osin, *Butlerov Commun.*, 2016, **46**, 128.
28. V. V. Yanilkin, G. R. Nasretidinova, Y. N. Osin, V. V. Salnikov, *Electrochim. Acta*, 2015, **168**, 82.
29. V. V. Yanilkin, N. V. Nastapova, G. R. Nasretidinova, S. V. Fedorenko, M. E. Jilkin, A. R. Mustafina, A. T. Gubaidullin, Y. N. Osin, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 1851.
30. V. V. Yanilkin, N. V. Nastapova, G. R. Nasretidinova, R. R. Fazleeva, Y. N. Osin, *Electrochem. Commun.*, 2016, **69**, 36.
31. V. V. Yanilkin, N. V. Nastapova, G. R. Nasretidinova, Y. N. Osin, A. T. Gubaidullin, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017, **6**, M19.
32. В. В. Янилкин, Н. В. Настапова, Г. Р. Насретдинова, Р. Р. Фазлеева, С. В. Федоренко, А. Р. Мустафина, Ю. Н. Осин, *Электрохимия*, 2017, **53**, 578 [V. V. Yanilkin, N. V. Nastapova, G. R. Nasretidinova, R. R. Fazleeva, S. V. Fedorenko, A. R. Mustafina, Yu. N. Osin, *Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*, 2017, **53**, 509].
33. E. D. Sultanova, E. G. Krasnova, S. V. Kharlamov, G. R. Nasybullina, V. V. Yanilkin, I. R. Nizameev, M. K. Kadirov, R. K. Mukhitova, L. Y. Zakharova, A. Y. Ziganshina, A. I. Konovalov, *ChemPlusChem*, 2015, **80**, 217.
34. E. D. Sultanova, V. V. Salnikov, R. K. Mukhitova, Yu. F. Zuev, Yu. N. Osin, L. Ya. Zakharova, A. Y. Ziganshina, A. I. Konovalov, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 13317.
35. В. В. Янилкин, Г. Р. Насыбуллина, Э. Д. Султанова, А. Ю. Зиганшина, А. И. Коновалов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2014, 1409 [V. V. Yanilkin, G. R. Nasybullina, E. D. Sultanova, A. Yu. Ziganshina, A. I. Konovalov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2014, **63**, 1409].
36. P. C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 3391.
37. P. Yang, W. Zhang, Y. Du, X. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **260**, 4.
38. E. J. Kim, J. H. Yeum, H. D. Ghim, S. G. Lee, G. H. Lee, H. J. Lee, S. I. Han, J. H. Choi, *Polymer*, 2011, **35**, 161.
39. S. V. Vasilyeva, M. A. Vorotyntsev, I. Bezverkhyy, E. Lesniewska, O. Heintz, R. Chassagnon, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19878.
40. V. A. Zinovyeva, M. A. Vorotyntsev, I. Bezverkhyy, D. Chaumont, J.-C. Hierro, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 1064.
41. M. A. Vorotyntsev, M. Skompska, A. Rajchowska, J. Borysiuk, M. Dinten, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **662**, 105.
42. T. V. Magdesieva, O. M. Nikitin, O. A. Levitsky, V. A. Zinovyeva, I. Bezverkhyy, E. V. Zolotukhina, M. A. Vorotyntsev, *J. Mol. Cat. A*, 2012, **353—354**, 50.
43. T. V. Magdesieva, O. M. Nikitin, E. V. Zolotukhina, V. A. Zinovyeva, M. A. Vorotyntsev, *Mendeleev Commun.*, 2012, **22**, 305.
44. T. V. Magdesieva, O. M. Nikitin, E. V. Zolotukhina, M. A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta*, 2014, **122**, 289.
45. Дж. Уайтсайдс, Д. Эйглер, Р. Андерс, *Нанотехнология в ближайшем десятилетии: прогноз направления исследований*, Мир, Москва, 2002 [Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report, Eds M. C. Roco, R. S. Williams, P. Alivisatos, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht—Boston—London, 2000, 316 pp.].
46. X. H. Peng, Q. M. Pan, G. L. Rempel, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1619.
47. R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 34.
48. *DIFFRAC Plus Evaluation Package EVA*, Version 11, User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2005, 258 pp.

49. TOPAS V3: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, Technical Reference, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2005, 117 pp.
50. Г. Р. Насыбуллина, В. В. Янилкин, А. Ю. Зиганшина, В. И. Морозов, Э. Д. Султанова, Д. Э. Коршин, В. А. Милуков, Р. П. Шекуров, А. И. Коновалов, *Электрохимия*, 2014, **50**, 841 [G. R. Nasybullina, V. V. Yanilkin, A. Yu. Ziganshina, V. I. Morozov, E. D. Sultanova, D. E. Korshin, V. A. Milyukov, R. P. Shekurov, A. I. Konovalov, *Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*, 2014, **50**, 756].
51. R. He, Y-Ch. Wang, X. Wang, Zh. Wang, Liu G., W. Zhou, L. Wen, Q. Li, X. Wang, X. Chen, J. Zeng, J. G. Hou, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4327.
52. J. Zeng, Q. Zhang, J. Chen, Y. Xia, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 30.
53. T. Ma, W. Yang, S. Liu, H. Zhang, F. Liang, *Catalysts*, 2017, **7**, 38.
54. Y. S. Seo, E-Y. Ahn, J. Park, T. Y. Kim, J. E. Hong, K. Kim, Y. Park, *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, **12**, 7.
55. H. Tan, R. Santbergen, A. H. M. Smets, M. Zeman, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 4070.

Поступила в редакцию 7 апреля 2017;
после доработки — 29 мая 2017;
принята к публикации 4 августа 2017