

УДК 677.529+547.458+546.59

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНОМ И ЗОЛОТОМ

© 2010 г. Л. А. Земскова*, А. В. Войт*, Т. А. Кайдалова*, Н. Н. Баринов**

*Институт химии ДВО Российской академии наук, Владивосток

**Дальневосточный геологический институт

ДВО Российской академии наук, Владивосток

e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 16.04.2009 г.

Получены композитные материалы, содержащие частицы золота, осажденные на поверхность углеродного волокна, в том числе иммобилизованные в пленку природного биополимера хитозана. Для получения композитов использован электрохимический метод одновременного соосаждения золота и хитозана на исходное волокно или осаждения золота на хитозан-углеродные материалы, используемые в качестве электродов. На основании данных сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализов обсуждена роль ионообменного, комплексообразующего и электрохимического факторов в формировании композитов.

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) благородных металлов (Ag, Au, Pt и Pd) и материалы на их основе представляют интерес вследствие их необычных свойств по сравнению с объемными металлами и в связи с возможностью их применения в новых электрических, оптических, магнитных, каталитических и сенсорных устройствах [1, 2]. Особенно интересны НЧ золота, так как они имеют уникальные электрические и оптические свойства и форму получаемых НЧ можно варьировать в зависимости от метода синтеза [3]. НЧ золота, в частности, широко используются при создании новых биосенсоров [4, 5].

Для стабилизации НЧ используют различные способы, например стабилизация полимерами поверхностно-активных веществ и хелатирующими агентами. В последнее время особое внимание уделяется получению тонких полимерных покрытий на основе биополимеров [6], в частности хитозана, интерес к которому, как к матрице для стабилизации НЧ золота, постоянно растет [6–9]. При $\text{pH} < \text{pK}_\alpha$ сопряженной кислоты (6.5–6.7) большинство аминокрупп хитозана протонированы, что делает его водорастворимым полиэлектролитом. При $\text{pH} > \text{pK}_\alpha$ аминокруппы хитозана депротонированы, и хитозан становится нерастворимым.

Таким образом, зависимость растворимости хитозана от pH позволяет использовать его как в растворимой форме, так и (при небольшом увеличении pH, близком к нейтральному) в нерастворимой – в виде полимера (гранул, мембран и пленок) [4, 10]. Хитозан относительно дешев, обладает хорошей пленкообразующей способностью, биосовместим,

нетоксичен, прочен и чувствителен к химической модификации [4].

Композиты НЧ металлов/хитозан могут быть получены различными методами: добавлением металлов в раствор полимера с последующим восстановлением различными агентами или внесением коллоидных частиц металла в раствор полимера. В качестве восстанавливающих агентов для золота используются борогидрид натрия [8], цитраты [4], аскорбиновая кислота [3]; восстанавливающим и стабилизирующим агентом является люминол [11].

Альтернатива химическим методам восстановления – восстановление ионов металлов, инициируемое световым воздействием [2, 12] или ультразвуком [13]. В [6] показано, что хитозан является стабилизатором НЧ золота, а в [7] установлено, что он является восстанавливающим агентом при синтезе НЧ золота. Размер и стабильность получаемых НЧ зависят от концентрации хитозана. Однако возможные механизмы взаимодействия между хитозаном и золотом до конца не ясны [7].

Другим способом получения и стабилизации НЧ золота является электроосаждение предварительно восстановленных электрохимическим методом НЧ золота вместе с хитозаном на поверхность электрода из стеклоуглерода в области потенциалов от -0.5 до -3 В [4].

В данной работе изучали электрохимический метод получения композитов хитозан–Au/углеродное волокно. Метод заключается либо в осаждении золота совместно с хитозаном в одну стадию на углеродном волокне, либо золота на предварительно модифицированном хитозаном угле-

Исходные углеродные материалы и режимы осаждения золота

№ образца	Обозначение образца	Режим осаждения	Потенциал осаждения, мВ
1	ХУМ(–900 мВ)	Анодный	от +340 (после внесения раствора золота) до +820
2, 3	Актилен Б	Катодный, с хитозаном	от +280 до –700 (–900)
4	ХУМ(+900 мВ)	Катодный	от +470 до –1100
5	Актилен Б	Катодный, без хитозана	от +140 до –540
6	ХУМ(+900 мВ)	Сорбционный	от +500 до +680
7	Актилен Б	Сорбционный, без хитозана	от +115 до +510

родном волокне. При этом исходное или модифицированное углеродное волокно используется в качестве электрода. Цель работы – исследование взаимодействия между HAuCl_4 и молекулами хитозана, а также определение роли подложки из углеродного волокна (исходного и модифицированного) в процессе восстановления НЧ золота до металлического состояния и их стабилизации в пористой матрице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для получения композитов использовали волокно Актилен марки Б. Его удельная поверхность, определенная по адсорбции азота методом БЭТ, объем пор и средний радиус пор равны соответственно $700 \text{ м}^2/\text{г}$, $0.4 \text{ см}^3/\text{г}$ и 0.4 нм . Также использовали приготовленные на его основе углеродные волокна, модифицированные хитозаном. Хитозан-углеродные материалы (ХУМ) получали по разработанному авторами [14] способу, в основе которого лежит зависимость растворимости хитозана от pH и его способность сорбироваться на Актилене Б. Образцы ХУМ(+900 мВ), полученные в анодной области, содержат аминогруппы в протонированной форме, в то время как в образцах ХУМ(–900 мВ), полученных в катодной области, хитозан осажден на Актилене Б в нерастворимой форме и содержит в основном непротонированные аминогруппы. (В скобках указаны потенциалы осаждения хитозана на Актилене Б относительно электрода сравнения Ag/AgCl.)

Раствор золотохлористоводородной кислоты (HAuCl_4) получали по методике [15]; содержание золота в основном растворе – 1 г/л (pH 2).

Все эксперименты выполняли с использованием стандартной трехэлектродной ячейки с разделенным пространством. Углеродное волокно (исходное или модифицированное), закрепленное в пластмассовом зажиме, использовали в качестве рабочего электрода. Противозатродом служил графит, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод Ag/AgCl. Предварительно Актилен Б промывали дистиллированной водой с использованием ультразвука. Электрод из отмытого волокна погружали в раствор хитозан + HAuCl_4 + 0.1 N NaCl , из ХУМ – в HAuCl_4 + 0.1 N NaCl . Электрохимическое осаждение осуществляли в потенциостатическом режиме со скоростями развертки потенциала 0.1 и 0.2 мВ/с в анодную и катодную области соответственно, а также в отсутствие поляризации (в сорбционном режиме). После достижения заданного потенциала рабочий электрод выдерживали в течение 1–2 ч, контролируя содержание золота в растворе атомно-абсорбционным методом. После осаждения волокно удаляли из раствора, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 8–12 ч. Характеристики некоторых образцов и режимы осаждения на них золота приведены в таблице.

Фазовый состав, морфологию и микроструктуру композитов изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) (Bruker D8 ADVANCE), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) высокого разрешения (EVO 50XVP), энергодисперсионного анализа (INCA 350) для определения хи-

мического состава поверхности. Процесс осаждения золота также оценивали по убыли его содержания в растворе атомно-абсорбционным методом (SOLAAR-6M) в пламени ацетилен + воздух.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная проблема, требующая подробного обсуждения, – определение вида, в котором сорбируется золото на поверхности углеродного волокна и модифицированных на его основе ХУМ (металл или сорбированные комплексы), а также формы и размеров НЧ. Как показывают результаты атомно-абсорбционного анализа, извлечение золота из растворов происходит во всех рассмотренных случаях.

Роль ионообменного, комплексообразующего и электрохимических факторов при сорбционном извлечении золота активными углями и углеродным волокном обсуждается в связи с созданием новых сорбционных материалов для извлечения золота [16–20]. Процессы, применяемые для выделения золота на поверхности любого активированного углеродного материала, связаны с особенностями его поведения как сорбционной матрицы, для которой характерны [16]:

I) анионный обмен, за счет которого происходит предпочтительное поглощение комплексных анионов благородных металлов;

II) поверхностное комплексообразование с формированием связей металл–углерод;

III) возможность самопроизвольного восстановления ионов благородных металлов за счет электронодонорных свойств углеродного материала.

Для ХУМ наличие функциональных групп с донорными атомами азота определяет их способность извлекать ионы золота. Кроме того, золото может восстанавливаться хитозаном [7]. Оценка возможности самопроизвольного восстановления ионов золота путем сравнения потенциалов восстановления $[\text{AuCl}_4]^-$ с исходными и стационарными потенциалами активированных углей и активированных волокон [16] свидетельствует о возможности такого процесса. Действительно, при контакте пучка Актилена Б с раствором $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ внешняя поверхность пучка почти мгновенно покрывается металлом.

Учитывая вышесказанное, рассмотрим характеристики полученных композитов хитозан–Au/Актилен Б. Как показывают результаты РФА и СЭМ, при использовании для получения композитов ХУМ(–900 мВ) в режиме анодного осаждения (образец 1) и ХУМ(+900 мВ) в сорбционном режиме (образец 6) новая фаза на поверхности модифицированного волокна не обнаруживается. Вероятнее всего, осаждение золота на поверхно-

сти ХУМ(–900 мВ) происходит за счет сорбции анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ с протонированными аминогруппами по анионообменному механизму. На это указывают также данные дисперсионного анализа (рис. 1а). Светлые участки на микрофотографиях, полученных методом СЭМ, соответствуют частицам, содержащим золото. Несмотря на положительный заряд поверхности ХУМ(+900 мВ) (образец 6), анионные комплексы золота не удерживаются на ней электростатическими силами. По данным СЭМ и РФА, золото на поверхности промытого и высушенного сорбента отсутствует.

В то же время соосаждение хитозана совместно с золотом(III) на катоде из Актилена Б приводит к формированию композитных материалов хитозан–Au/Актилен Б (образец 2), в которых золото присутствует в металлическом состоянии. Осаждение золота(III) без хитозана на катоде из Актилена Б (образец 5) также приводит к осаждению металла. Это подтверждается данными РФА (рис. 2а, 2б). Следует отметить, что для образца 5 не удалось получить удовлетворительные СЭМ-изображения. Это свидетельствует о том, что осаждение частиц золота происходит не на всех элементарных волокнах.

При осаждении золота на исходном Актилене Б (образец 7) в сорбционном режиме процесс сопровождается восстановлением золота(III) до металла (рис. 1б), на что указывают данные РФА (рис. 2в). Кроме того, присутствие хлора, по данным энергодисперсионного анализа, на покрытых осаждаемыми частицами участках волокна дает основание предполагать частичное осаждение комплекса золота. Осаждаемые частицы металла достаточно однородны по размеру (200–250 нм).

СЭМ-изображения композитов хитозан–Au/Актилена Б, полученных при совместном осаждении хитозана и золота на исходный Актилен Б (образцы 2 и 3) и путем осаждения золота на сорбент ХУМ(+900 мВ) (образец 4), используемых в качестве катода, приведены на рис. 1в, 1г. При таких процессах формирования композитов золото в присутствии хитозана осаждается главным образом в металлическом состоянии, на что указывают данные энергодисперсионного анализа химического состава осаждаемых частиц (рис. 1в, 1г). В формируемых композитах (образцы 2 и 4) наблюдается менее однородное распределение частиц по размерам, чем при осаждении золота на поверхность исходного волокна (рис. 1б). Наблюдаемый размер частиц составляет от нескольких десятков до ~800 нм.

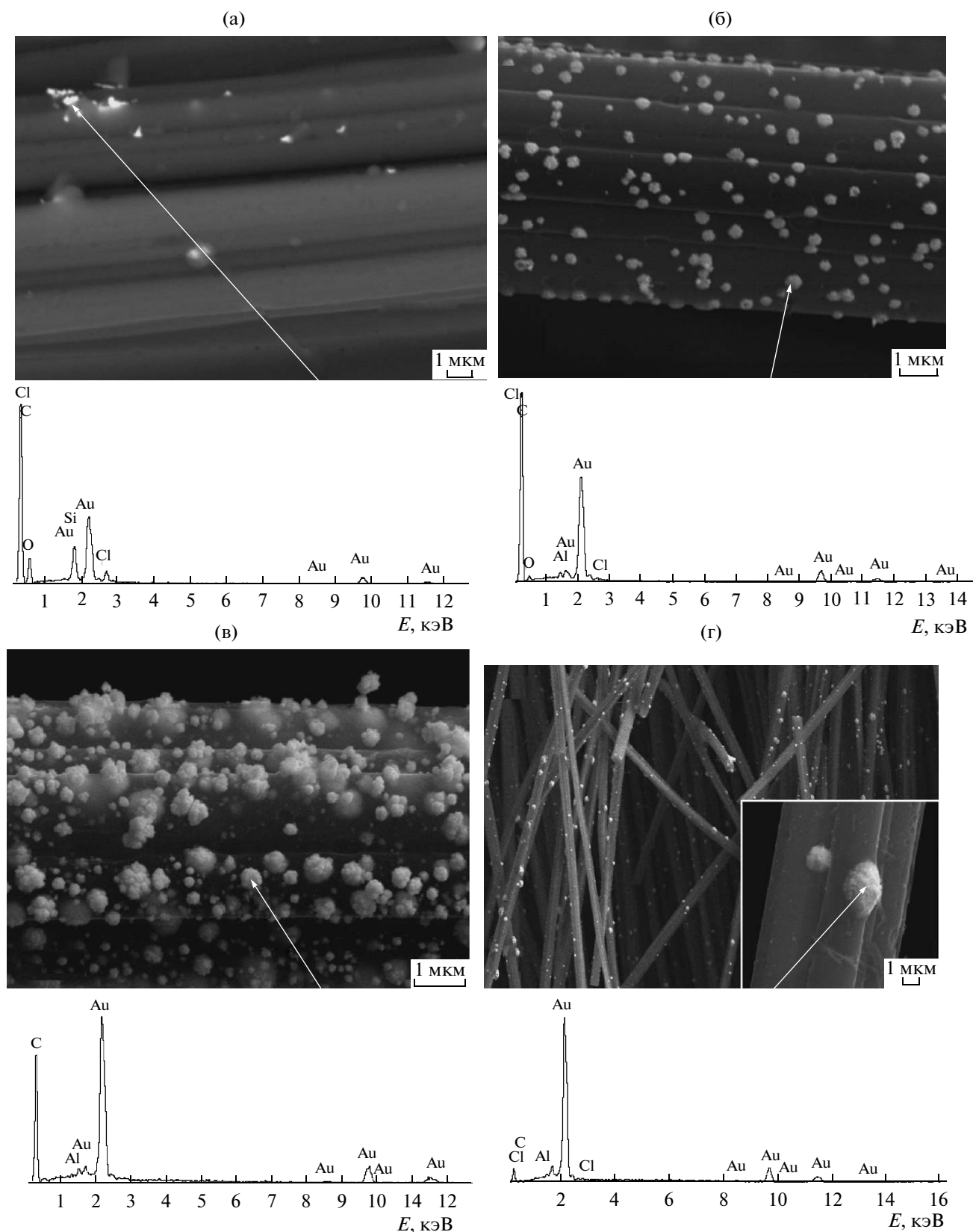


Рис. 1. Микрофотографии образцов композитных материалов после сорбции HAuCl_4 ($\text{pH} \sim 2$) при использовании: а – ХУМ (-900 мВ) в качестве анода (образец 1) (снимок сделан в обратно-отраженных электронах); б – исходного Актилена Б в сорбционном режиме (образец 7); в – исходного Актилена Б в качестве катода при совместном соосаждении с хитозаном (образец 2); г – ХУМ ($+900$ мВ) в качестве катода (образец 4), и энергодисперсионные спектры выделенных участков поверхности.

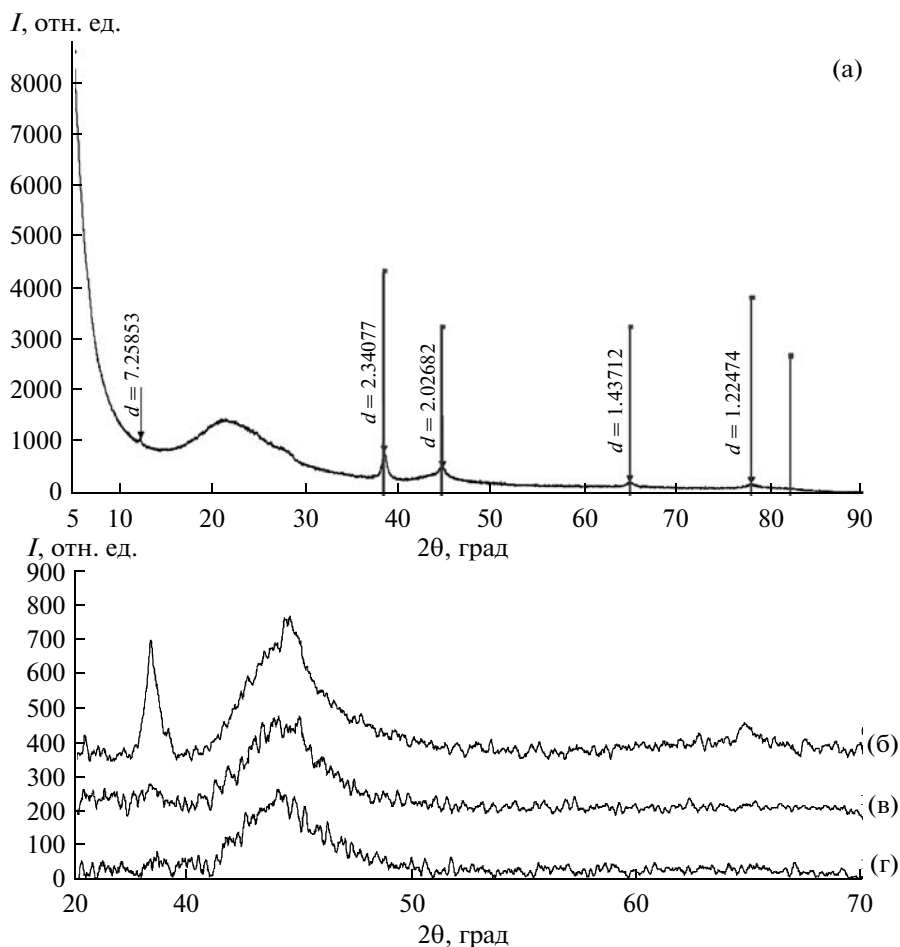


Рис. 2. Дифрактограммы композитов, образующихся при осаждении золота на поверхность Актилена Б: а – исходный Актилен Б в качестве катода при совместном соосаждении с хитозаном (образец 3); б – исходный Актилен Б в качестве катода (образец 5); в – исходный Актилен Б при сорбционном режиме (образец 7); г – ХУМ (+900 мВ) в качестве катода (образец 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан простой и быстрый способ формирования в одну стадию композитов хитозан–Au/углеродное волокно с использованием электрохимического осаждения.

Исследовано влияние хитозана на форму и состав осаждаемых частиц при формировании композита в момент соосаждения совместно с золотом и при осаждении на предварительно модифицированное хитозаном волокно в зависимости от потенциала электрода.

С использованием совокупности данных СЭМ, энергодисперсионного анализа химического состояния поверхности и данных РФА установлены факторы, определяющие состав и форму золото-содержащих частиц на поверхности волокна. Установлено, что золото в металлическом состоянии осаждается на поверхности исходного Актилена Б (в сорбционном режиме). Также обнаружено присутствие золота в виде хлорсодержащего комплекса. Золото восстанавливается до металла

на катоде из Актилена Б. Одновременное осаждение нерастворимой формы хитозана и золота на катоде из Актилена Б или ХУМ (+900 мВ) также сопровождается осаждением золота в металлическом состоянии. При извлечении HAuCl_4 из хлоридного раствора с использованием ХУМ в качестве анода или в сорбционном режиме, вероятнее всего, взаимодействие комплекса с поверхностью волокна по анионообменному или электростатическому механизму.

Следует отметить, что данные СЭМ и РФА являются дополняющими друг друга при определении состояния осаждаемых частиц на поверхности исследуемых композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: ООО "Азбука 2000", 2006. 155 с.

2. *Смирнова Л.А., Александров А.П., Якимович Н.О. и др.* УФ-индуцированное формирование наноразмерных частиц золота в полиметилметакрилатной матрице // Докл. АН. 2005. Т. 400. № 6. С. 779–781.
3. *Lee J.-H., Kamada K., Enomoto N., Hojo J.* Morphology-Selective Synthesis of Polyhedral Gold Nanoparticles: What Factors Control the Size and Morphology of Gold Nanoparticles in a Wet-Chemical Process // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 316. P. 887–892.
4. *Du Y., Luo X.-L., Xu J.-J., Chen H.-Y.* A Simple Method to Fabricate a Chitosan-Gold Nanoparticles Film and its Application in Glucose Biosensor // *Bioelectrochemistry.* 2007. V. 70. P. 342–347.
5. *Luo X.-L., Xu J.-J., Du Y., Chen H.-Y.* A Glucose Biosensor Based on Chitosan-Glucose Oxidase – Gold Nanoparticles Biocomposite Formed by One-Step Electrodeposition // *Anal. Biochem.* 2004. V. 334. P. 284–289.
6. *Esumi K., Takei N., Yoshimura T.* Antioxidant-Potentiality of Gold-Chitosan Nanocomposites // *Colloid Surf. B: Biointerfaces.* 2003. V. 32. P. 117–123.
7. *Wei D., Qian W.* Facile Synthesis of Ag and Au Nanoparticles Utilizing Chitosan as a Mediator Agent // *Colloid Surf. B: Biointerfaces.* 2008. V. 62. P. 136–142.
8. *Huang H., Yuan Q., Yang X.* Preparation and Characterization of Metal-chitosan Nanocomposites // *Colloid Surf. B: Biointerfaces.* 2004. V. 39. P. 31–37.
9. *Huang H., Yang X.* Chitosan Mediated Assembly of Gold Nanoparticles Multilayer // *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2003. V. 226. P. 77–86.
10. *Wu L.-Q., Garde A.P., Yi H. et al.* Voltage-Dependent Assembly of the Polysaccharide Chitosan onto an Electrode Surface // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 8620–8625.
11. *Lv B., Su X., Li Ya. et al.* Fabrication of Gold Nanoparticles Using Luminol as Reductive and Protective Reagent // *Неорган. материалы.* 2008. Т. 44. № 8. С. 924–928.
12. *Miyama T., Yonezawa Y.* Aggregation of Photolytic Gold Nanoparticles at the Surface of Chitosan Films // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 5918–5923.
13. *Okitsu K., Mizukoshi Y., Yamamoto T.A. et al.* Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles on Chitosan // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 3429–3431.
14. *Земскова Л.А., Шевелева И.В., Сергиенко В.И.* Способ получения композитных сорбционных материалов: Патент 2281160 РФ, 2006.
15. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
16. *Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Яценко В.В.* Селективность восстановительной сорбции благородных металлов активными углями // *ЖФХ.* 1993. Т. 67. № 11. С. 2328–2332.
17. *Тарасенко Ю.А., Резник В.Г., Багреев А.А., Лысенко А.А.* Восстановительная сорбция как метод отдельного выделения металлов из растворов // *ЖФХ.* 1993. Т. 67. № 11. С. 2333–2335.
18. *Голодков Ю.Э., Елшин В.В., Дударев В.И., Ознобихин Л.М.* Исследование сорбции благородных металлов на углеродных сорбентах // *ЖПХ.* 2001. Т. 74. № 1. С. 22–24.
19. *Симанова С.А., Лысенко А.А., Бурмистрова Л.М. и др.* Сорбционное извлечение золота из растворов хлорокомплексов новым углеродным сорбентом // *ЖПХ.* 1998. Т. 71. № 1. С. 50–54.
20. *Варенцов В.К., Варенцова В.И., Каблуков В.И.* Промышленные испытания технологии электролитического извлечения золота из отработанных солянокислых растворов аффинажа золота // *Цв. металлы.* 1998. № 1. С. 31–33.