

ALEKSANDRA N. KRKLJEŠ  
MIODRAG MITRIĆ  
ZORICA M.  
KAČAREVIĆ-POPOVIĆ

Institut za nuklearne nauke  
"Vinča", Beograd

NAUČNI RAD

539.24:541.64+546.9:541.8\*132.3:542.913

## RADIOLITIČKA SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PVA/Au NANOKOMPOZITA: UTICAJ pH RASTVORA\*

*Nanokompoziti polimer/nanočestice plemenitih metala predstavljaju važnu grupu nanomaterijala. Njihova svojstva zavise kako od veličine nanopunioca, tako i od načina sinteze nanokompozita. U radu su radiolitički,  $\gamma$ -zračenjem, sintetisani koloidni rastvori PVA/Au, pri različitim pH vrednostima, od kojih su uparavanjem rastvarača dobijeni nanokompozitni filmovi. UV-Vis apsorpcioni spektri rastvora imaju karakterističnu plazmonsku apsorpciju nanočestica zlata na oko 520 nm. Vrednosti maksimuma apsorpcije su nelinearno zavisne od pH vrednosti rastvora. Talasna dužina maksimuma apsorpcije je najmanja za pH 7, što teorijski odgovara česticama najmanje veličine. Dimenzije čestica su određene XRD merenjima, a interakcija nanopunioca i matrice praćena je IC spektroskopijom.*

Nanotehnologija, nanonauka, nanostrukture, nanomaterijali, nanočestice..., ovo su trenutno neki od najčešće korišćenih izraza u literaturi nauke o materijalima. Sinteza nanokompozita i nanočestica je u samom vrhu interesovanja naučnika. Usmeravanje istraživanja u ovom pravcu je rezultat njihove upotrebe, trenutne i potencijalne, koja sve više raste i pokriva izuzetno širok opseg različitih tržišta.

Metalne nanočestice su posebno interesantne jer im osobine zavise kako od oblika, tako i od veličine same čestice. Smanjenjem dimenzija čestica na red veličine nanometra njihova optička svojstva se menjaju i dolazi do pojave karakteristične plazmonske apsorpcije (*surface plasmon resonance*, SPR). Jedne od najstabilnijih metalnih nanočestica su nanočestice zlata. One privlače izuzetno veliku pažnju zbog svojih električnih, magnetni i optičkih svojstava, ali i zbog svoje biokompatibilnosti, bioinertnosti i odlične međusobne interakcije sa biomolekulima [1,2].

Uspešna sinteza nanokompozita visokih performansi uslovljena je mogućnošću kontrole veličine i raspodele veličina nanokristalita, kao i homogenošću njihove distribucije u matrici. Polimer/metal nanokompoziti se sintetišu mnogobrojnim metodama od kojih svaka ima svoje prednosti i mane. Standardna sinteza tj. proces u kom se polimerizacija monomera i formiranje metalnih nanočestica odvijaju odvojeno dovodi do nehomogenog mešanja polimera i nanočestica. Mogućnost povećane aglomeracije metalnih čestica rezultuje dobijanjem nanokompozita neželjenih svojstava. U nekim slučajevima sam proces je po-

trebno izvoditi na relativno visokim temperaturama i pritisćima što ga čini otežanim, kompleksnijim i dosta skupljim. S druge strane, nanokompoziti se mogu dobiti i uparavanjem rastvarača iz disperzije nanočestica u rastvoru polimera. Primenom ovakvog načina sinteze metalne nanočestice nastaju *in situ* tj. redukcija metalnih jona se vrši u prisustvu polimera odnosno same matrice [3].

Radiolitička metoda je *in situ* metoda i veoma je pogodna za sintezu metalnih nanočestica u rastvoru. Hidratirani elektroni, primarni i sekundarni radikali, nastali u procesu radiolize vodenih rastvora, imaju veliku sposobnost redukcije metalnih jona. Nastali atomi metala su homogeno raspoređeni u rastvoru i u međusobnim reakcijama teže da se spajaju u oligomere, koji zatim prerastaju u veće klustere. Stabilizacija klastera se postiže dodavanjem molekula polimera. Funkcionalne grupe molekula, koje poseduju veliki afinitet prema metalima, obezbeđuju njegovu vezivanje na površinu klastera, a sam polimerni lanac štiti klaster od daljeg rasta putem elektrostatičkog odbijanja ili sternih smetnji. Krajnja veličina i oblik sintetisanih nanočestica zavise od vrste rastvarača, tipa polimera ili liganda, odnosa koncentracija polimer/metal, pH vrednosti rastvora, talasne dužine, intenziteta, vremena i brzine apsorbovane doze zračenja [4,5].

Raniji radovi pokazuju da se na oblik i veličinu nanočestica može uticati promenom stabilizatora i pH vrednosti rastvora. Promena funkcionalnih grupa dovodi do promene afiniteta stabilizatora ka metalu, dok promena koncentracije OH<sup>-</sup> grupa može da dovede do promene površinskog naelektrisanja čestice [5-7]. U ovom radu je korišćena radiolitička metoda za *in situ* sintezu nanočestica zlata u polivinil alkoholu. Cilj rada je ispitivanje uticaja pH vrednosti rastvora na veličinu sintetisanih nanočestica. Da bi se izbegao uticaj ostalih faktora sintetisana je serija uzoraka sa konstantnim odnosom koncentracija poli-

\*Rad saopšten na skupu "Šesti seminar mladih istraživača", Beograd, 24.-26. decembar 2007.

Adresa autora: A. Krklješ, Institut za nuklearne nauke "Vinča", Mike Petrovića Alasa 12-14, 11001 Beograd, Srbija

E-mail: krkljes@vin.bg.ac.yu

Rad primljen: Decembar 24, 2007.

Rad prihvaćen: Mart 25, 2008.

mer/metal i svi su ozračeni pod identičnim uslovima (ista brzina i ukupna apsorbovana doza zračenja).

## EKSPERIMENTALNI DEO

### Materijali

Sve korišćene hemikalije bile su analitičkog stepena čistoće i upotrebljavane su bez daljeg prečišćavanja. Tetrahloro-auratna (III) kiselina,  $\text{HAuCl}_4$ , (Au min. 49%) proizvod je Alfa Aesara, a polivinil alkohol, PVA, (molekulske mase 72000 g/mol i stepena hidrolize 99%) i 2-propanol su proizvodi Mercka. Za pripremu rastvora korišćena je voda prečišćena Milli-pore Milli-Q sistemom, a kiseonik iz rastvora je uklonjen argonom visokog stepena čistoće (99,5%). pH vrednosti rastvora su podešavane dodavanjem NaOH.

### Sinteza PVA/Au nanokompozita

Polivinil alkohol je u potpunosti rastvoren na povišenoj temperaturi (90 °C). Određene količine rastvora PVA,  $\text{HAuCl}_4$  i 2-propanola su pomešane, te su u dobijenoj smeši rastvora koncentracije PVA i 2-propanola bile 1,4 mas% i 0,2 mol/dm<sup>3</sup>, respektivno. Koncentracije rastvora  $\text{HAuCl}_4$ , molarne u rastvoru i masene u odnosu na PVA, kao i ukupne apsorbovane doze potrebne za potpunu redukciju  $\text{Au}^{3+}$  jona prikazane su u tabeli 1. Radi uklanjanja kiseonika rastvori su zasićeni argonom u trajanju od 30 min, a zatim izloženi dejstvu  $\gamma$ -zračenja (izvor <sup>60</sup>Co, brzina doze 10 kGy/h). Uparavanjem rastvarača iz Au koloida dobijeni su PVA/Au nanokompozitni filmovi.

Ispitivanje uticaja pH vrednosti rastvora na veličinu sintetisanih nanočestica zlata rađeno je u rastvorima u kome su koncentracije pojedinih komponenti bile sledeće: 1,4 mas% PVA, 8 mas%  $\text{HAuCl}_4$  u odnosu na PVA ( $4,71 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> u rastvoru) i 0,2

Tabela 1. Koncentracije  $\text{HAuCl}_4$  u rastvoru i ukupne apsorbovane doze pri sintezi PVA/Au nanokompozita.

Table 1. Concentrations of  $\text{HAuCl}_4$  in the solution and the integral absorbed doses during synthesis of PVA/Au nanocomposites.

Koncentracija $\text{HAuCl}_4$		Ukupna apsorbovana doza (kGy)
(mol/dm <sup>3</sup> )*	(mas%)**	
$1,47 \cdot 10^{-4}$	0,25	0,7
$2,94 \cdot 10^{-4}$	0,5	1,4
$5,89 \cdot 10^{-4}$	1	2,8
$1,47 \cdot 10^{-3}$	2,5	6,9
$2,94 \cdot 10^{-3}$	5	13,8
$4,71 \cdot 10^{-3}$	8	22

\*Molarna koncentracija  $\text{HAuCl}_4$  u rastvoru.

\*\*Masena koncentracija  $\text{HAuCl}_4$  u odnosu na PVA.

mol/dm<sup>3</sup> 2-propanola. pH vrednosti rastvora su dodavanjem NaOH podešene na 2,7; 5; 7 i 10. Ukupna apsorbovana doza je iznosila 22 kGy (izvor <sup>60</sup>Co, brzina doze 10 kGy/h), a nanokompozitni filmovi su dobijeni uparavanjem rastvarača.

### Instrumenti

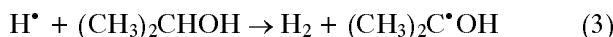
UV-Vis apsorpcioni spektri Au koloida i PVA/Au nanokompozita su snimani Perkin-Elmer Lambda 5 spektrofotometrom. FTIR spektrometrija dobijenih filmova rađena je na Nicolet 380 spektrofotometru sa ATR dodatkom (*Attenuated Total Reflection Mode*). Strukturna analiza uzoraka je ispitana difrakcijom rendgenskih zraka na instrumentu Philips PW 1710.

### REZULTATI I DISKUSIJA

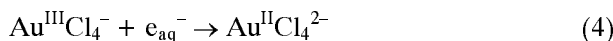
Joni plemenitih metala, kao i mnogi drugi elektronegativni metali, mogu biti redukovani izlaganjem njihovih vodenih rastvora dejstvu  $\gamma$ -zračenja [8–11]. Kako je rastvarač prisutan u daleko većoj koncentraciji u odnosu na rastvorenu supstancu, u njemu se deponuje apsorbovana energija pri čemu nastaju hidratizirani elektroni i primarni radikali, jednačina (1) [12].



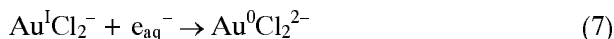
Nastali  $\text{OH}^\bullet$  i  $\text{H}^\bullet$  radikali su oksidujuće vrste koje, ukoliko su prisutne u rastvoru, mogu da dovedu do oksidacije nastalih atoma zlata, kao i Au jona nižih valentnih stanja. Neželjeni procesi oksidacije se izbegavaju dodavanjem "skvendžera", odnosno supstanci koje imaju sposobnost da hemijski reaguju sa nepoželjnim vrstama i na taj način ih uklone iz sistema ili ih učine neaktivnim. Kao skvendžeri se najčešće upotrebljavaju različiti alkoholi. U prisustvu alkohola,  $\text{OH}^\bullet$  i  $\text{H}^\bullet$  radikali reaguju sa vodonikom u  $\alpha$ -položaju, u odnosu na OH grupu, pri čemu nastaju alkoholni 2-propanol radikali, jednačine (2) i (3) [13].



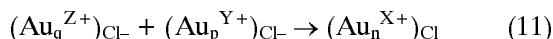
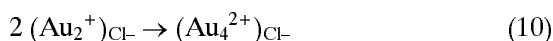
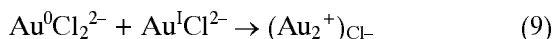
Višestepeni proces redukcije jona zlata započinje transferom naelektrisanja sa hidratiziranih elektrona i 2-propanol radikala na  $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$  jone, pri čemu nastaju  $\text{Au}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$  joni, jednačine (4) i (5). Naredni proces, koji se odigrava kada u reakcionom sistemu nastane dovoljno  $\text{Au}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$  jona, jeste njihovo disproportcioniranje, jednačina (6).



Nakon izvesne apsorbovane doze reakciona smeša, usled odigravanja reakcija (4) i (5), biva osiromašena  $\text{Au}^{\text{III}}$  jonima. Istovremeno dolazi do nagomilavanja  $\text{Au}^{\text{I}}$  jona koji reagujući sa  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  i  $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\bullet}\text{OH}$  bivaju redukovani do  $\text{Au}^0$  atoma, jednačine (7) i (8).



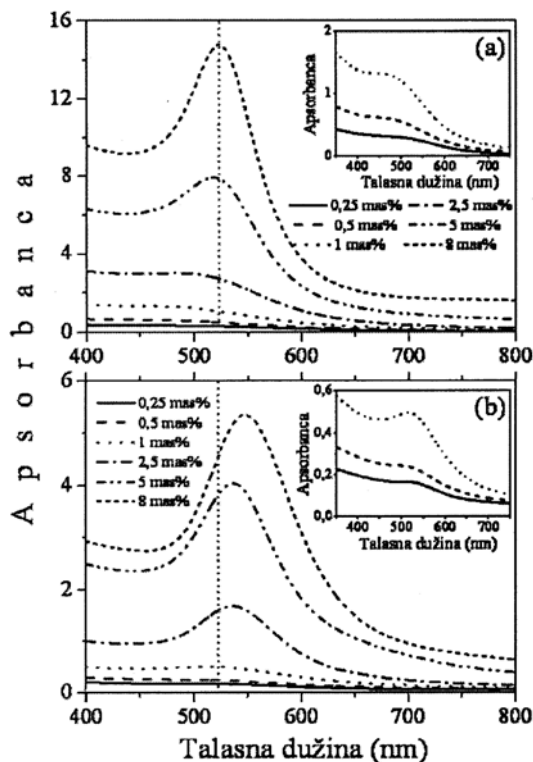
Nastali  $\text{Au}^0$  atomi su homogeno raspoređeni u rastvoru i u višestepenom procesu prerastaju u klustere. Radiolitičko formiranje atoma zlata verovatno je praćeno njihovim sjedinjavanjem sa zaostalim  $\text{Au}^{\text{I}}$  jonima iz rastvora, reakcija (9), zatim dimerizacijom nastalih produkata, reakcija (10) i na kraju agregacijom nastalih oligomera u klustere veće nuklearnosti koji su okruženi hloridnim anjonima, reakcija (11) [10,14].



U bilo kom stupnju rasta, joni koji su adsorbivani na površini klastera mogu biti redukovani. Uloga dodatog PVA u sistemu može biti dvostruka. S jedne strane, polimerni lanci interaguju sa atomima metala na površini klastera i na taj način ih stabilišu, sprečavajući njihovo spajanje i dalji rast. S druge strane, u slučaju kada u reakcionu smešu nije dodat 2-propanol, PVA može da deluje i kao skevendžer jer ima takvu hemijsku strukturu da vrlo lako može da uklanja  $\text{OH}^{\bullet}$  i  $\text{H}^{\bullet}$  radikale iz sistema, slično reakcijama (3) i (4). Tako nastali  $\text{PVA}^{\bullet}$  radikali takođe mogu da učestvuju u redukciji jona zlata [14].

Po završetku zračenja, kao rezultat transfera naelektrisanja odnosno formiranja Au nanočestica, dobijeni su Au koloidni rastvori boje crvenog vina. Boja rastvora je stabilna u dužem vremenskom periodu što nedvosmisleno ukazuje na to da Au nanočestice ne podležu aglomeraciji u PVA rastvoru [15]. Formiranje Au nanočestica potvrđeno je UV-Vis apsorpcionim spektrima Au koloida i odgovarajućih nanokompozitnih filmova (slika 1).

UV-Vis spektri Au koloida pokazuju apsorpciju u intervalu od 450 do 650 nm, sa maksimumom  $\lambda_{\text{max}} \approx 520$  nm (slika 1a), kao rezultat plazmonekih oscilatornih modova provodnih elektrona u koloidnim nanočesticama [14–16]. Uparavanjem rastvarača iz koloida dobijeni su odgovarajući PVA/Au nanokompozitni filmovi čija boja je ostala identična boji rastvora što isključuje bilo kakvu mogućnost agregacije i rasta nanočestica [16]. U apsorpcionim spektrima filma zapažen je crveni pomeraj vrednosti maksimuma apsorpcije (slika 1b). Međutim, ovo pomeranje  $\lambda_{\text{max}}$  ka većim talasnim dužinama nije rezultat rasta Au nanočestica, već promene dielektrične konstante okruženja [11,17].



Slika 1. UV-Vis apsorpcioni spektri Au koloida (a) i odgovarajućih PVA/Au nanokompozitnih filmova (b).

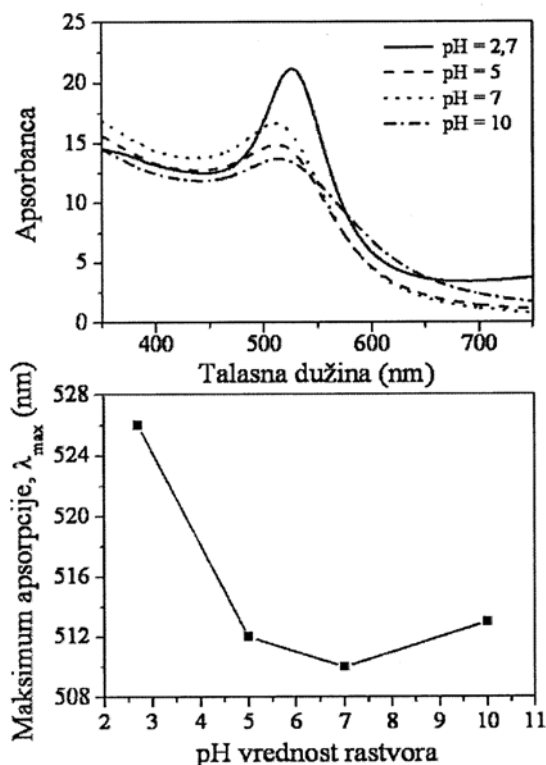
Figure 1. UV-Vis absorption spectra of Au colloids (a) and corresponding PVA/Au nanocomposite films (b).

Prema Mie-voj teoriji, optičke osobine nanočestica kao što su položaj maksimuma apsorpcije i intenzitet apsorpcije zavise od veličine čestice. Kod sfernih nanočestica, vrednosti navedenih veličina opadaju sa smanjenjem njihovog dijametra [8,18].

Na slici 2a jasno se vidi da sa porastom pH vrednosti rastvora dolazi do plavog pomeraja maksimuma apsorpcije, kao i smanjenja njenog intenziteta i širenja plazmona. Ovakvi rezultati direktno ukazuju na smanjenje veličine nanočestica [18]. S obzirom na to da je zavisnost položaja maksimuma apsorpcije od pH vrednosti rastvora nelinearna (slika 2b), može se zaključiti da su pri pH 2,7 ( $\lambda_{\text{max}} = 526$  nm) sintetisane najveće, a pri pH 7 ( $\lambda_{\text{max}} = 510$  nm) najmanje Au nanočestice.

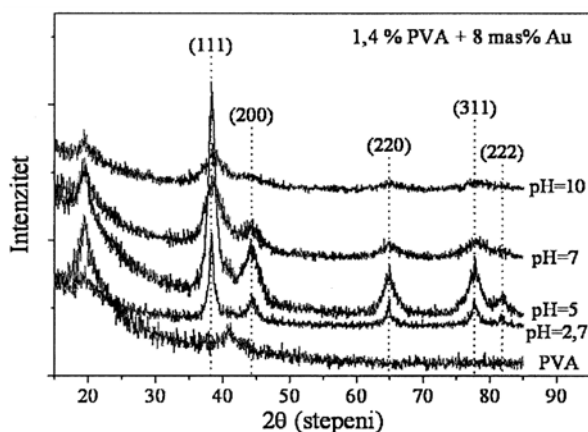
Ekperimentalnu i teorijsku analizu optičkih osobina sfernih Au nanočestica u vodenim rastvorima vršio je Haiss sa saradnicima. Oni su, krenuvši od teorijskih razmatranja, izveli metod izračunavanja dijametra čestica iz dobijenih UV-Vis apsorpcionih spektara. Na osnovu ovog metoda, jednostavnim određivanjem odnosa apsorbanca na dve različite talasne dužine dobija se dijametar sintetisanih čestica, jednačina (12):

$$d = \exp \{ B_1 (A_{\text{max}} / A_{450}) - B_2 \} \quad (12)$$



Slika 2. UV-Vis apsorpcijski spektri koloida sa 8 mas% Au sintetisanih pri različitim pH vrednostima rastvora (a) i zavisnost  $\lambda_{\max}$  od pH vrednosti rastvora (b).

Figure 2. UV-Vis absorption spectra of colloids with 8 wt% of Au synthesized at the different pH values of solutions (a) and relation between  $\lambda_{\max}$  and pH values of solution (b).



Slika 3. XRD difraktogrami PVA filma i PVA/Au nanokompozita sa 8 mas% Au sintetisanih pri različitim pH vrednostima rastvora.

Figure 3. XRD patterns of PVA film and PVA/Au nanocomposites with 8 wt% of Au synthesized at the different pH values of solutions.

gde su:  $A_{\max}$  i  $A_{450}$  – vrednosti apsorbanca na maksimumu apsorpcije i na 450 nm, respektivno, dok su  $B_1 = 3,55$  i  $B_2 = 3,11$  – teorijski određene konstante. Ovako izračunata vrednost dijametra rezultuje gre-

Tabela 2. Veličine Au nanočestica izračunate iz UV-Vis apsorpcionih spektara (teorijski model) i XRD difraktograma (Šerero formula).

Table 2. The diameter of Au nanoparticles calculated from UV-Vis absorption spectra (theoretical model) and XRD patterns (Sherrer's equation).

pH vrednost rastvora	Veličina čestica (nm)	
	UV-Vis	XRD
2,7	$18,0 \pm 3,2$	10,5
5	$2,7 \pm 0,5$	6,7
7	$3,2 \pm 0,6$	3,1
10	$2,6 \pm 0,5$	3,3

škom od oko 18% u odnosu na eksperimentalno dobijenu vrednost. Relativno visoka vrednost greške dobija se jer su teorijska razmatranja zasnovana na pretpostavkama da se radi o vodenim rastvorima čestica bez dodatka stabilizatora, koje su idealne sfere i monodisperzne u opsegu veličina od 5 do 80 nm. Međutim, i pored svih nedostataka, ovo izračunavanje se može koristiti za procenu veličine nanočestica u rastvoru [19]. Izračunate veličine Au nanočestica na osnovu teorijskog modela date su u tabeli 2.

Difrakcijom rendgenskih zraka određena je struktura PVA/Au nanokompozita. Difraktogrami uzoraka (slika 3) pokazuju Bragg-ove refleksije sa kristalnih ravni (111), (200), (220), (311) i (222) koje odgovaraju površinski centriranoj kubnoj rešetki [3,11,15].

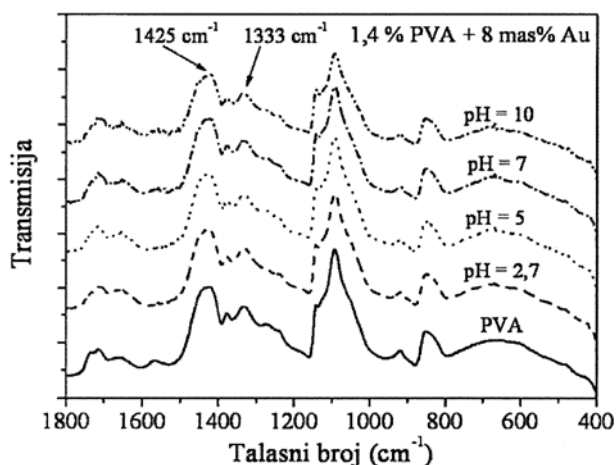
Primenom Sherrer-ove formule na dobijene difraktograme izračunata je veličina kristalnog domena,  $D$ :

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (13)$$

gde je:  $k$  – konstanta kubne strukture (0,9),  $\lambda$  – talasna dužina X-zraka (15,41 nm),  $\beta$  – poluširina pika i  $\theta$  – ugao difrakcije. Izračunate vrednosti veličine kristalnog domena date su u tabeli 2.

Vrednosti veličina čestica, izračunatih na osnovu teorijskog modela i iz difraktograma, pokazuju delimično slaganje (tabela 2). Razlike u dobijenim vrednostima verovatno su posledica činjenice da je teorijski model zasnovan na već navedenim pretpostavkama koje ne opisuju realne sisteme. Međutim, i pored ovakvih nedostataka, zapaženo je slaganje u tome da se najveće čestice dobijaju u izrazito kiselim rastvorima, dok je za sintezu čestica manjih dimenzija potrebno da rastvor bude neutralan.

Interakcija nanopunioca sa matricom praćena je IC spektroskopijom. Rast metalnog klastera je ograničen vezivanjem OH grupa PVA molekula na njegovu površinu, a formiranje hemijske veze između PVA matrice i Au nanočestica je potvrđeno IC spektrima (slika 4).



Slika 4. IC spektri PVA i PVA/Au nanokompozita sa 8 mas% Au sintetisanih pri različitim pH vrednostima rastvora.  
Figure 4. IR spectra of PVA and PVA/Au nanocomposites with 8 wt% of Au synthesized at the different pH values of solutions.

U IC spektru PVA filma trake na 1333 i 1425  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju O–H vibracijama u ravni i C–H nižim vibracijama, respektivno. U prisustvu nanopunioca odnos intenziteta ove dve trake opada u poređenju sa PVA što ukazuje na dekuplovanje odgovarajućih vibracija. Ova pojava direktno ukazuje na to da se interakcija između Au nanočestica i polimerne matrice odigrava preko OH grupa [1].

## ZAKLJUČAK

U ovom radu je pokazano da je radiolitički metod pogodan za *in situ* sintezu Au nanočestica u polimernoj matrici. PVA je izuzetno dobar stabilizator čestica, te njihova veličina ostaje nepromenjena i prilikom formiranja nanokompozitnih filmova. Rast metalnog klastera ograničen je vezivanjem OH grupa PVA molekula na njegovu površinu, a formiranje hemijske veze između polimerne matrice i nanopunioca je potvrđeno IC spektrima. Ispitan je uticaj pH vrednosti rastvora na veličinu sintetisanih Au nanočestica. Promena položaja maksimuma apsorpcije Au koloida je direktna posledica promene veličina nanočestica. Dobijeni rezultati pokazuju da su vrednosti  $\lambda_{\text{max}}$  nelinearno zavisne od pH vrednosti rastvora. Najmanje čestice su sintetisane u neutralnom rastvoru (pH 7,  $\lambda_{\text{max}} = 510$  nm), dok se u izrazito kiselim rastvorima dobijaju čestice najvećih dimenzija (pH 2.7,  $\lambda_{\text{max}} = 526$  nm). Delimična potvrda ovakvih rezultata dobijena je i difrakcijom X-zraka. Razlike u veličinama čestica, izračunatih na osnovu teorijskog modela i iz XRD difraktograma, verovatno su posledice činjenice da teorijski model ne uzima u razmatranje sve faktore koji imaju uticaj na veličinu.

dica činjenice da teorijski model ne uzima u razmatranje sve faktore koji imaju uticaj na veličinu.

## ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku Republike Srbije za finansijsku podršku ovom radu u okviru projekata br. 142066 i 141027.

## LITERATURA

- [1] J. Bai, Y. Li, S. Yang, J. Du, S. Wang, J. Zheng, Y. Wang, Q. Yang, X. Chen, X. Jinge, *Solid State Commun.* **141** (2007) 292–295.
- [2] A. Aryal, K.C.R. Bahadur, M.S. Khil, N. Dharmaraj, H.Y. Kim, *Mater. Lett.* **61** (2007) 4225–4230.
- [3] J.F. Zhu, Y.J. Zhu, *J. Phys. Chem.* **B 110** (2006) 8593–8597.
- [4] M. Mostafavi, G.R. Dey, L. Francois, J. Belloni, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 10184–10194.
- [5] S. Yang, Y. Wang, Q. Wang, R. Zhang, B. Ding, *Colloids. Surf., A* **301** (2007) 174–183.
- [6] K.S. Mayya, V. Patil, M. Sastry, *Langmuir* **13** (1997) 3944–3947.
- [7] S. Yang, T. Zhang, L. Zhang, S. Wanh, Z. Yang, B. Ding, *Colloids. Surf., A* **296** (2007) 37–44.
- [8] A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 5457–5471.
- [9] A. Henglein, D. Meisel, *Langmuir* **14** (1998) 7392–7396.
- [10] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, M.O. Delcourt, *New J. Chem.* **22** (1998) 1239–1255.
- [11] A.N. Krklješ, M.T. Marinović–Cincović, Z.M. Kačarević–Popović, J.M. Nedeljković, *Eur. Polym. J.* **43** (2007) 2171–2176.
- [12] J.H. Hodak, A. Henglein, G.V. Hartland, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 9954–9965.
- [13] N. Luo, D.C. Kombo, R. Osman, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 926–936.
- [14] E. Gachard, H. Remita, J. Khatouri, B. Keita, L. Nadjio, J. Belloni, *New J. Chem.* **22** (1998) 1257–1265.
- [15] P.K. Khanna, R. Gokhale, V.V.V.S. Subbarao, A.K. Vishwanath, B.K. Das, C.V.V. Satyanarayana, *Mater. Phys. Chem.* **92** (2005) 229–233.
- [16] A. Pal, K. Esumi, T. Pal, *J. Colloid Interface Sci.* **288** (2005) 396–401.
- [17] P. Mulvaney, *Langmuir* **12** (1996) 788–800.
- [18] J.H. Hodak, A. Henglein, G.V. Hartland, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 5942–5946.
- [19] W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, *Ann. Chem.* **79** (2007) 4215–4221.

**SUMMARY****RADIOLYTIC SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PVA/Au NANOCOMPOSITES:  
THE INFLUENCE OF pH VALUES**

(Scientific paper)

Aleksandra N. Krklješ, Miodrag Mitrić, Zorica M. Kačarević–Popović  
Vinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Nanocomposites which consist of polymer matrix and nanoparticles of noble metal are a very important class of nanomaterials. The optical properties of these materials are strongly dependent on the nanoparticles size as well as on the synthesized procedure of nanocomposites preparation. In this work the Au nanoparticles were synthesized by the simple radiolytic procedure, using steady state gamma irradiation, under different pH values. PVA/Au nanocomposite films were obtained by solvent evaporation from Au colloids. UV–Vis absorption spectra of Au colloids show absorption in the range of 450 to 650 nm with the maximum around 520 nm, which is the typical plasmon band of Au nanoparticles. Absorption spectra of PVA/Au nanocomposites are red shifted compared to corresponding primary Au colloids. This red shift is not result of any change in particle size distribution and can be explained by the change of dielectric property of surrounding medium. IR spectra indicated anchoring the OH groups of PVA molecule at the cluster surface. This effect limits the growing of the metal clusters and confirmed that the PVA is a good matrix for *in situ* synthesis of Au nanoparticles. The size of Au nanoparticles is dependent on the experimental conditions. Obtained results indicated that the pH value of solution played an important role. The values of absorption maximum ( $\lambda_{\max}$ ) were not dependent on the concentration of  $\text{Au}^{3+}$  cations, but show strong dependence on the pH value of the initial solution. The increase of pH value reduced the mean diameters of nanoparticles. The lowest value of  $\lambda_{\max}$  was obtained for colloid with pH 7, which theoretically corresponds to the nanoparticles with minimum dimension. These results are in agreement with the XRD measurement of PVA/Au nanocomposite films and theoretical calculations.

According to obtained results of radiolytic synthesis of Au nanoparticles in PVA solution can be conclude that it is possible to control the particle size by tuning the pH value of solution.

Key words: Radiolytic synthesis • PVA/Au nanocomposites • pH values •

Ključne reči: Radiolitička sinteza • PVA/Au nanokompoziti • pH vrednost •