

УДК 541.183

**К. В. Каток, В. В. Янишпольский, В. А. Тертых,
Е. И. Оранская**Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины
03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 17, Украина
e-mail: smpl@ukr.net

НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КРЕМНЕЗЕМНЫХ МАТРИЦ

Ключові слова: кремнезем, модифікування, гідридополісилоксан, кремнійгідридні групи, наночастинки золота.

З використанням плівки гідридополісилоксана, іммобілізованої на поверхні непористого та макропористого зразків кремнезему (аеросилу та силохрому), за кімнатної температури синтезовані нанесені наночастинки золота відновленням металу з розчину тетрахлорауратної кислоти. Досліджено ГЧ-спектри вихідного та модифікованого кремнезему. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, трансмісійної електронної мікроскопії та УФ-спектроскопії на поверхні зразків кремнезему з групами $\equiv\text{SiH}$ у модифікуючому шарі формують наночастинки золота в діапазоні розмірів 2–35 нм.

Введение

Благодаря простоте получения и относительной устойчивости нанокластеры золота применяются в наномасштабной оптоэлектронике, биологии и медицине [1]. Хотя золото и не относят к элементам с выраженной каталитической активностью, наночастицы этого металла высокоактивны в процессах окисления CO при комнатной температуре (и ниже) [2], селективного и полного окисления углеводородов [3], гидрогенизации CO, NO [4] и ненасыщенных углеводородов [5, 6]. Полагают, что метастабильность вещества в нанокристаллическом состоянии связана со значительным увеличением удельной поверхности частиц по мере уменьшения их линейных размеров до нанометровых, возрастанием химической активности и усилением агрегации наночастиц [7]. Для уменьшения агрегации наночастиц наиболее часто применяют подходы, связанные с получением нанокомпозитных материалов путем синтеза собственно наночастиц на поверхности носителя или заключением таких частиц в объеме химически инертной матрицы. Первый из указанных подходов наиболее часто используется в катализе, а второй – для возможной защиты наночастиц от внешних воздействий (например, от окисления кислородом воздуха) [8].

В последние годы в синтезе металлов, закрепленных на поверхности наночастиц, исследователи все шире используют возможности геометрически и химически модифицированных кремнеземных матриц [9]. Один из путей контролируемого синтеза нанокластеров металлов состоит в использовании пористых матриц, размер пор которых ограничивает рост наночастиц,

другой — в закреплении на поверхности соответствующих металлосодержащих соединений с последующим восстановлением металла, третий — в применении химически модифицированных кремнезёмов с иммобилизованными реагентами, обладающими выраженными восстановительными свойствами. В частности, после хемосорбции на кремнеземе МСМ-41 ацетилацетонатов железа, никеля и кобальта и последующего восстановления металлов в поверхностных химических соединениях были получены катализаторы, способствующие эффективно образованию углеродных наноструктур при пиролизе ацетилена [10—12].

В данной работе для синтеза наноразмерных частиц золота исследованы возможности подхода, связанного с применением кремнезёмов (аэросила, силохрома) с химически привитыми кремнийгидридными группами. Восстановительные свойства групп $\equiv\text{SiH}$ по отношению к металлам, стоящим в ряду напряжений за водородом, хорошо известны [13—15], поэтому образование кластеров золота следует ожидать в непосредственной близости к закрепленным на поверхности кремнийгидридным группам. При этом в благоприятных случаях размеры восстановленных металлических частиц можно было бы регулировать как за счет изменения концентрации металлосодержащих соединений в растворе, так и в результате варьирования содержания привитых групп $\equiv\text{SiH}$ или использования матриц с определенными размерами пор.

Экспериментальная часть

В работе были использованы матрицы, несущие в привитом модифицирующем слое кремнийгидридные группы. С этой целью на поверхности аэросила (А-300) и силохрома (С-120) формировали слой гидридполисилоксана (образцы А-300-Н и С-120-Н соответственно). Процесс восстановления золота осуществляли следующим образом: к 1 г модифицированного кремнезема А-300-Н

(С-120-Н) добавляли 10 мл раствора (11,25 ммоль·л) золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 . Раствор выдерживали 24 ч при температуре 17 °С до момента, когда все частицы кремнезема становились розового цвета. После этого образцы промывали 30 мл 0,1 н. раствора HCl до полного удаления HAuCl_4 . Полученные образцы кремнезема с восстановленными частицами золота (А-300-Аи и С-120-Аи) высушивали в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 2 ч.

Для изучения характеристик аэросила А-300 и силохрома С-120 использовали ад(де)сорбцию азота при температуре 77 К (установка ASAP-2000 фирмы Micromeritics, США). Наличие закрепленных кремнийгидридных групп на поверхности кремнезема было подтверждено ИК-спектральными данными. ИК-спектры образцов кремнезема регистрировали на однолучевом ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием (Thermo Nicolet Nexus FT-IR, Германия). Для этого приготовленные образцы смешивали со свежеприготовленным порошком KBr при соотношении компонентов 1:20. Размер частиц восстановленного золота определяли с помощью дифрактограмм (ДРОН-4-07, Россия, CuK_α -излучение), трансмиссионного электронного микроскопа (JEM-100СХII, Япония) и оптических спектров (спектрофотометр Specord М-40, Германия).

Результаты и их обсуждение

Структурная характеристика образцов кремнезема

По изотермам адсорбции азота при температуре 77 К (рис. 1) определяли удельную поверхность, объем и средний размер пор использованных образцов кремнезема. Удельная поверхность непористого пирогенного образца кремнезема А-300 составляет $273 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Анализ изотермы ад(де)сорбции азота для силохрома позволяет получить информацию о его пористой структуре. Удельная поверхность образца ($S_{\text{уд}}$), определенная по

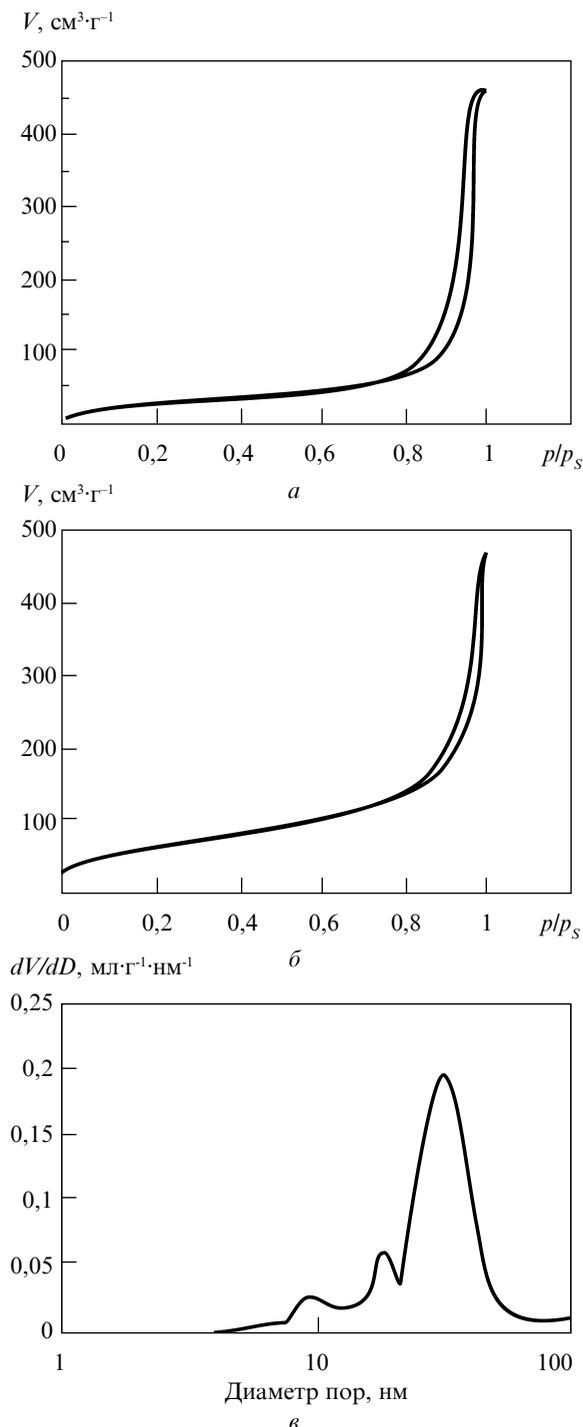


Рис. 1. Изотермы ад(де)сорбции азота при температуре 77 К (*а, б*) и распределение пор по размерам (*в*) для силохрома С-120 (*а, в*) и аэросила А-300 (*б*).

методу БЭТ [16] при $p/p_s=0,05 \div 0,17$, составляет $114 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Суммарный объем пор ($V_{\text{пор}}$), рассчитанный по десорбционной ветви изотермы по методу Barret—Joyner—Halenda (ВЖН), достигает значения $0,68 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (при $p/p_s=0,98$) [17]. Средний диаметр пор, определенный по методу ВЖН, составляет 24 нм.

ИК-спектральные исследования

После модифицирования образцов кремнезема триэтоксисиланом в присутствии уксусной кислоты (образцы А-300-Н и С-120-Н) в ИК-спектрах (рис. 2) обнаруживается

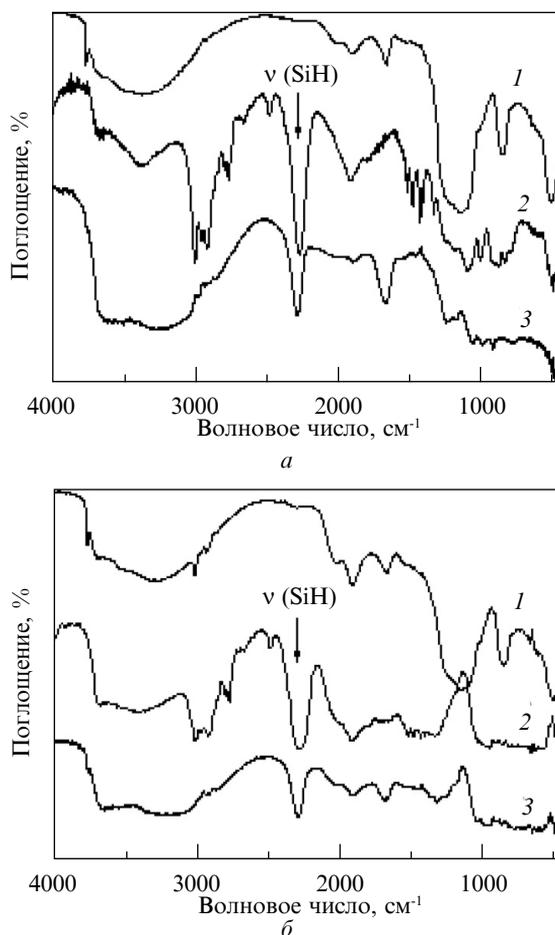


Рис. 2. ИК-спектры аэросила А-300 (*а*) и силохрома С-120 (*б*):

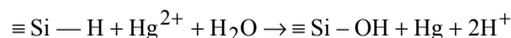
1 — исходный кремнезем; 2 — кремнезем, модифицированный триэтоксисиланом; 3 — после контакта модифицированного кремнезема с раствором HAuCl_4

интенсивная полоса с максимумом поглощения 2240 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям Si—H в поверхностных группах. Широкая полоса поглощения в области $3300\text{—}3800\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии на поверхности образцов адсорбированной воды и возмущенных групп $\equiv\text{SiOH}$. В ИК-спектрах химически модифицированных образцов кремнезема А-300-Н и С-120-Н полоса поглощения 3750 см^{-1} валентных колебаний групп О—Н в свободных силанольных группах поверхности не проявляется. Наблюдаются также интенсивные полосы поглощения при 1390 и 2976 см^{-1} , относящиеся соответственно к деформационным и валентным колебаниям С—Н в метильных и метиленовых группах поверхностных химических соединений. После контакта модифицированных образцов кремнезема с раствором золотохлористоводородной кислоты и восстановления наночастиц золота в поверхностном слое кремнеземных матриц в ИК-спектрах наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения 2240 см^{-1} , относящейся к группам $\equiv\text{SiH}$, и появление полос поглощения силанольных групп.

*Восстановительные свойства
модифицированных образцов кремнезема
с кремнийгидридными группами
в поверхностном слое*

Содержащиеся в составе закрепленного на поверхности полисилоксана кремнийгидридные группы обладают, как уже отмечалось, выраженными восстановительными свойствами. В частности, по данным работы [13], полигидросилоксан восстанавливает соли ртути и золота. Авторы работы [14] наблюдали восстановление солей серебра и палладия до соответствующих металлов и аниона MnO_4 до MnO_2 . Авторы работы [15] показали, что катионы металлов по их способности восстанавливаться на поверхности полигидридсилоксана располагаются в основном в порядке, сходном с рядом напряжений. Так, для солей K, Na, Zn, Co восстановление металлов не наблюдается, для солей Ni, Pb, Cu — прослеживается выраженное вос-

становление металлов, которое прекращалось при подкислении растворов. Для солей Pd, Pt, Ag, Hg восстановление до металлов было отмечено даже в сильноокислых растворах. Предполагается [15], что восстановление, например, солей ртути осуществляется в соответствии со схемой



В результате взаимодействия растворов золотохлористоводородной кислоты с образцами кремнезема с нанесенным слоем полигидросилоксана при комнатной температуре уже после 1 ч контакта образцы окрашиваются в светло-розовый цвет. Впоследствии при взаимодействии в течение 24 ч кремнеземные матрицы окрашиваются в темно-красный цвет. При уменьшении концентрации исходного раствора HAuCl_4 наблюдается изменение цвета матрицы до приглушенного кирпично-красного что, по-видимому, обусловлено формированием частиц золота меньших размеров.

Восстановительные свойства модифицированных триэтоксисилоном образцов кремнезема обусловлены свойствами связей Si—H в поверхностных химических соединениях. На атоме кремния в этой связи сосредоточен определенный положительный заряд ($+\delta$), в то время как на связанном с ним атоме водорода — соответствующий отрицательный заряд ($-\delta$). Наличие положительного заряда на атоме кремния групп $\equiv\text{SiH}$ и предопределяет то обстоятельство, что такие атомы Si легче подвержены гидролизу и атаке другими нуклеофильными реагентами. При нуклеофильной атаке атома кремния групп $\equiv\text{SiH}$ молекулой воды, особенно энергично протекающей в щелочных растворах в присутствии ионов OH, происходит выделение водорода, возможно, образующегося в результате взаимодействия протона молекулы воды и атома водорода H^δ групп $\equiv\text{SiH}$. Восстановительные свойства водорода в момент выделения, по-видимому, и определяют осаждение на поверхности гид-

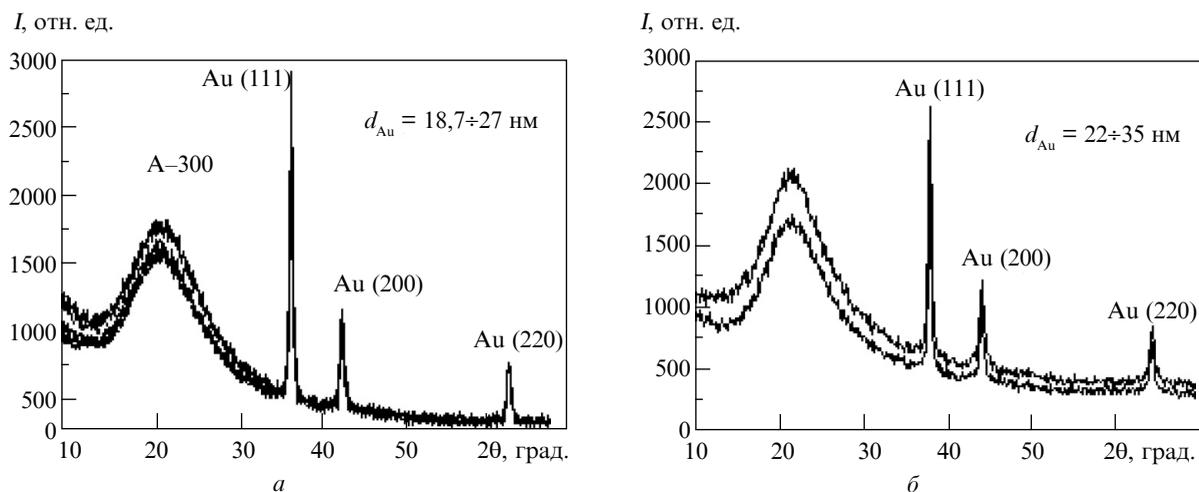


Рис. 3. Спектры дифракции рентгеновских лучей наночастицами золота в поверхностном слое химически модифицированных триэтоксисилоаном аэросила (а) и силохрома (б)

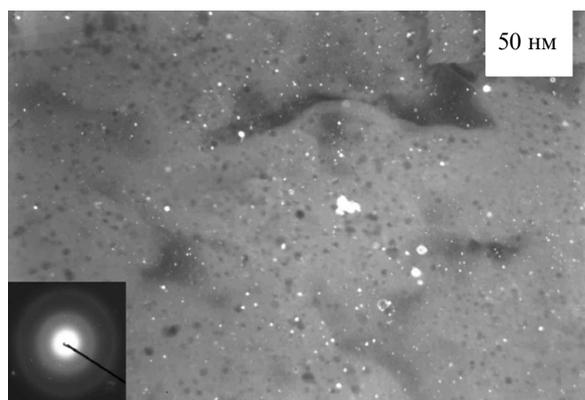


Рис. 4. ТЭМ-снимок наночастиц золота в поверхностном слое модифицированного аэросила (образец А-300-Аu)

ридикремнеземов металлов, стоящих в ряду напряжений после водорода.

Рентгеноструктурный анализ нанесенных наночастиц золота

Размеры образующихся частиц золота определяли с помощью рентгеноструктурного анализа. Были записаны спектры дифракции рентгеновских лучей в дальнеугловой области (10—80°) для образцов А-300-Аu и С-120-Аu. На дифрактограммах полученных образцов (рис. 3) проявляются рефлек-

сы (111), (200) и (220) в дальнеугловой области, типичные для кубической гранецентрированной решетки золота. Средний размер кристаллитов определяли по уширению наиболее интенсивной и отдельно размещенной линии (111) по методике для поликристаллических твердых тел [21] согласно уравнению Шеррера $D = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta}$, где λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — брегговский угол, B — уширение пика.

Трансмиссионная

электронная микроскопия (ТЭМ)

Данные электронно-микроскопических исследований (рис. 4) подтверждают образование наночастиц золота. Врезка на рисунке иллюстрирует выбранную область электронной дифракции, демонстрирующую присутствие металлического золота. Размеры образующихся частиц золота находятся в диапазоне от 2 до 27 нм для модифицированного триэтоксисилоаном аэросила. Частицы меньших размеров были получены с использованием приведенной выше методики при разведении исходного раствора HAuCl_4 в 27 раз (концентрация HAuCl_4 — 0,41 ммоль/л). На поверхности модифицированного сило-

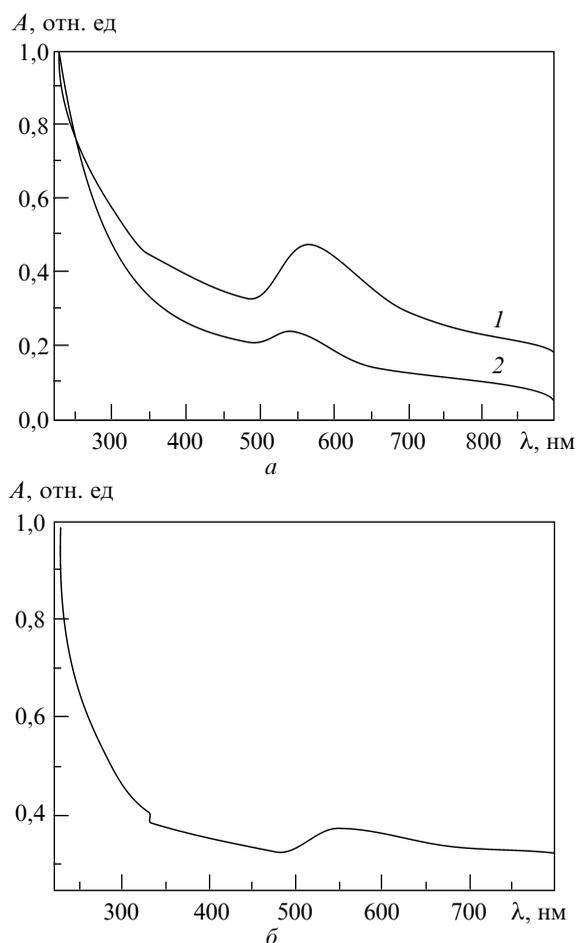


Рис. 5. Спектры поглощения коллоидного золота, полученного вследствие растворения образцов А-300-Аu (а) и С-120-Аu (б), полученных после контакта модифицированных триэтоксисиланом кремнезёмов с растворами, содержащими HAuCl_4 : 1 — 11,25 ммоль/л; 2 — 0,41 ммоль/л (2)

хрома (образец С-120-Аu) наблюдается формирование наночастиц золота диаметром 22—35 нм.

УФ-спектральные исследования

Для измерения спектров поглощения коллоидного золота 30 мг образцов А-300-Аu и С-120-Аu растворяли в 5 мл 5 М раствора гидроксида натрия. Спектры образовавшихся металлических частиц (рис. 5) характеризуются интенсивным оптическим поглощением в области длин волн 540—560 нм, отвечающим

плазмонному пику золота. Как уже отмечалось, в зависимости от концентрации HAuCl_4 в растворе удается в определенных пределах регулировать размеры образующихся наночастиц металла, что сопровождается изменением цвета образцов, четко фиксируемых визуально. При постепенном уменьшении концентрации восстановленного золота от 11,25 до 0,41 ммоль·л⁻¹ и, как следствие, изменении размера образовавшихся наночастиц золота от 27 до 2 нм для образцов А-300-Аu наблюдается сдвиг полосы плазмона в сторону более низких частот. Из полученных данных следует, что ширина линии плазмона минимальна для частиц большего размера и максимальна для наночастиц.

Выводы

Установлено, что при контакте раствора золотохлористоводородной кислоты с поверхностью кремнезема с нанесенным гидридполисилоксаном происходит восстановление золота до металлического состояния. Процесс восстановления обусловлен свойствами связи Si—H, сопровождается ее гидролизом и образованием на поверхности модифицированного триэтоксисиланом кремнезема частиц высокодисперсного металла. В зависимости от концентрации HAuCl_4 в растворе можно в определенных пределах регулировать размеры образующихся наночастиц металла, что сопровождается изменением цвета образцов, фиксируемых визуально.

По данным рентгеновской дифракции, размеры образующихся частиц золота находятся в диапазоне от 19 до 27 нм для модифицированного триэтоксисиланом аэросила. На поверхности модифицированного силохрома наблюдается формирование наночастиц золота диаметром 22—35 нм.

Авторы благодарны Т. Ф. Лобунец за помощь в проведении измерений структурных характеристик образцов кремнезема.

С использованием пленки гидридполисилоксана, иммобилизованной на поверхности непористого и макро-

пористого образцов кремнезема (аэросил и силохром), при комнатной температуре синтезированы нанесенные наночастицы золота восстановлением металла из раствора золотохлористоводородной кислоты. Исследованы ИК-спектры исходного и модифицированного кремнезема. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, трансмиссионной электронной микроскопии и УФ-спектроскопии на поверхности образцов кремнезема с группами $\equiv\text{SiH}$ в модифицирующем слое формируются наночастицы золота в диапазоне размеров 2—35 нм.

Ключевые слова: кремнезем, модифицирование, гидридполисилоксан, кремнийгидридные группы, наночастицы золота

Supported nanoparticles of gold were synthesized by reduction of metal from chloroauric acid solution at room temperature by using film of hydridepolysiloxane immobilized over the surface of macroporous and nonporous silica (aerosil and silochrom). IR-spectra of initial and modified silica were studied. Nanoparticles of gold in the range of dimensions from 2 to 35 nm over silica surface with SiH groups at modified layer according to X-ray powder diffraction, transmission electron microscopy and UV-Visible spectroscopy data are formed.

Keywords: silica, modification, hydridepolysiloxane, silicon hydride groups, nanoparticles of gold

1. Cai W., Hofmeister H., Rainer T., Chen W. Optical properties of Ag and Au nanoparticles dispersed within the pores of monolithic mesoporous silica // *J. Nanoparticle Res.* — 2001. — 3, N 56. — P. 443—453.
2. Bandyopadhyay M., Korsak O., van den Berg M. W. E., et al. Gold nano-particles stabilized in mesoporous MCM-48 as active CO-oxidation catalyst // *Microporous and Mesoporous Materials.* — 2006. — 89. — P. 158—163.
3. Lu G., Zhaoa R., Qiana G. et al. A highly efficient catalyst Au/MCM-41 for selective oxidation cyclohexane using oxygen // *Catalysis Let.* — 2004. — 97, N 34. — P. 115—118.
4. Seker E., Gulari E., Hammerle R.H. et al. NO reduction by urea under lean conditions over alumina supported catalysts // *Appl. Catal. A.* — 2002. — 226, N 12. — P. 183—192.
5. Haruta M. Novel catalysis of gold deposited on metal oxides // *Catalysis Surveys of Jap.* — 1997. — 1. — P. 61—73.
6. Deng J.-P., Shih W.-C., Mou C.-Y. Hydrogenation of anthracene catalyzed by surfactant-protected gold nanoparticles in aqueous solution: size dependence // *Chem. Phys. Chem.* — 2005. — 6, N 10. — P. 2021—2025.
7. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов // *Успехи химии.* — 2004. — 73, № 9. — С. 974—998.
8. Jin X. H., Gao L. // Preparation, microstructure and properties of nanocomposite ceramics // *J. Inorg. Mater.* — 2001. — 16, N 2. — P. 200—206.
9. Tertykh V.A. Functionalization of silica surfaces // *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*/Eds. J.A. Schwarz, C. Contesku, and K. Putyera. — N. Y.: Marcel Dekker, — 2004. — P. 1269—1276.
10. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P. Pyrolytic synthesis of carbon nanostructures on Ni, Co, Fe/MCM-41 catalysts // *Mater. Chem. Phys.* — 2006. — 96, N 23. — P. 396—401.
11. Katok K.V., Tertykh V.A. Silica matrices in synthesis of carbon nanotubes // *Nanotubes: New Research* / (Ed.) D.A. Martin. N. Y.: Nova Science Publ., 2006. — P. 103—121.
12. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P. Catalytic synthesis of carbon nanotubes over ordered mesoporous matrices // *J. Therm. An. Cal.* — 2006. — 86, N 1. — P. 109—114.
13. Muller R. Uber silicone (I). Zur angewadten Chemie der Silicone (Synthese) // *Chem. Tech.* — 1950 — 2, N 1 — P. 7—13.
14. Wagner G.H., Pines A.N. Silicon oxyhydride // *Ind. Eng. Chem.* — 1952. — 44. — P. 321—326.
15. Будкевич Г.Б., Слиякова И.Б., Неймарк И.Е. Восстановительные свойства ксерогеля гидридполисилоксана // *Коллоидный журн.* — 1966. — 28, № 1. — С. 21—25.
16. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. — London Acad. Press, 1982.
17. Barrett E.P., Joyner L.J., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1951. — 73. — P. 373—380.
18. Гинье А. Рентгенография кристаллов. — М.: Физматиз, 1961.