

PACS numbers: 61.46.Bc, 68.37.Lp, 78.67.Ve, 81.07.Pr, 81.16.Dn, 82.33.Nq, 82.70.Uv

Образование кластеров при синтезе наночастиц золота в обратных мицеллах

М. Г. Спирин, С. Б. Бричкин, В. Ф. Разумов

*Институт проблем химической физики РАН,
просп. Академика Семёнова, 1,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

Исследованы условия формирования аморфных кластеров золота в растворах обратных мицелл на основе Тритонов X-100, X-114 и X-45 в присутствии сульфита натрия. Показано, что на стабильность этих кластеров влияют длина оксиэтильной цепочки молекулы ПАВ, количество воды и концентрация *L*-аскорбиновой кислоты в пулах мицелл.

Досліджено умови формування аморфних кластерів золота в розчинах зворотніх міцел на основі Тритонів X-100, X-114 і X-45 у присутності сульфіту натрію. Показано, що на стабільність цих кластерів впливають довжина оксиетильного ланцюжка молекулі ПАВ, кількість води та концентрація *L*-аскорбінової кислоти в пулах міцел.

Conditions of amorphous gold clusters formation in solutions of reverse micelles based on Triton X-100, Triton X-114, and Triton X-45 in the presence of sodium sulphite is studied. As shown, the length of oxyethylene chains of surfactant molecule, quantity of water and *L*-ascorbic acid concentration influence the stability of such clusters.

Ключевые слова: обратные мицеллы, ПАВ, наночастицы, кластеры золота, *L*-аскорбиновая кислота.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к металлическим наночастицам золота (Au-НЧ) обусловлен тем, что они находят широкое применение в различных областях науки и техники, например, в катализе, медицине, оптике, наноэлектронике и т.д. [1].

Одним из наиболее простых и перспективных методов получения Au-НЧ размером в несколько нанометров является их синтез в растворах обратных мицелл (ОМ) путём химического восстановления золотохлористоводородной кислоты или её солей [2]. Размер металлической частицы, формирующейся в водном пуле мицеллы в результате межмицеллярного обмена, ограничивается оболочкой из молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ). Изменяя диаметр пула или концентрации исходных реагентов, можно управлять процессом роста НЧ.

Несмотря на то, что синтез Au-НЧ в ОМ хорошо известен, в литературе практически отсутствуют данные о мельчайших аморфных кластерах золота, у которых ещё не сформировалась кристаллическая решётка. Их получают, например, путём лазерного испарения массивного металла с последующей конденсацией его паров в виде золотых кластеров [3]. В то же время ранее нами было обнаружено, что аморфные кластеры золота могут образовываться наряду с НЧ в ОМ на основе Тритона X-100 в присутствии сульфита натрия и L-аскорбиновой кислоты (АК) [4].

Данная работа посвящена изучению условий формирования и стабилизации кластеров Au в растворах ОМ на основе неионогенных ПАВ с различной длиной оксиэтильных цепочек.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для формирования ОМ применяли Тритон X-100, Тритон X-114 и Тритон X-45 (ТХ-100, ТХ-114 и ТХ-45, октилфениловый эфир полиэтиленоксида с $n = 9-10$, $7-8$ и 5 соответственно). В качестве дисперсионной среды использовался циклогексан, а дисперсной фазы — дистиллированная вода. Все реагенты — Тритоны, циклогексан, тиоглицерин, HAuCl_4 , Na_2SO_3 , АК были от Sigma-Aldrich и дополнительной очистке не подвергались. Растворы ОМ готовились на основе методик, изложенных в [5, 6]. Au-НЧ получали в результате смешения мицеллярных растворов, содержащих в водной фазе HAuCl_4 и Na_2SO_3 . Раствор АК вводили в мицеллярный раствор через 5 минут после смешения исходных реагентов.

Мольные концентрации HAuCl_4 , Na_2SO_3 , АК приведены в расчёте на водную фазу, а концентрация ПАВ (0,68 М) — на органическую среду.

Образование НЧ регистрировалось по спектрам поглощения, которые измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC и оптоволоконном спектрометре Ocean Optics HR-2000. Электронно-микроскопические исследования выполнялись на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100CX. Для этого НЧ дополнительно стабилизировали тиоглицерином ($[\text{HAuCl}_4]/[\text{тиоглицерин}] = 1:4$) непосредственно в ОМ, отмывали от ПАВ и диспергировали в воде.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В [5] показано, что в ОМ на основе ТХ-100 при $W \leq 1$ ($W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{ТХ-100}]$) в присутствии сульфита натрия образуются монодисперсные Au-НЧ размером в несколько нанометров, которые формируются в мицеллярной оболочке и стабилизируются оксиэтильными группами молекул ПАВ.

На рисунке 1 приведена электронная микрофотография (а) и спектр поглощения (б) НЧ, синтезированных в ОМ на основе ТХ-100 при $W = 1$ в присутствии Na_2SO_3 и АК через 19 ч после смешения. Микрофотография свидетельствует об образовании довольно монодисперсных Au-НЧ со средним размером 3–4 нм, а их спектр поглощения характеризуется узкой плазмонной полосой в области 510 нм. Однако наряду с плазмонным поглощением наблюдается коротковолновая полоса в области 420 нм, которая не принадлежит металлическим частицам.

В ОМ на основе ТХ-100 и ТХ-114, содержащих золотые НЧ, могут наблюдаться и другие полосы в области 420–470 нм. Это происходит, например, при меньшем количестве воды в пулах мицелл.

На рисунке 2 приведены спектры поглощения раствора ОМ на основе ТХ-114 при $W = 0,62$, содержащего HAuCl_4 и Na_2SO_3 , через 1, 6, 30 мин и 16 ч после синтеза. Из рисунка следует, что наряду с плазмонным поглощением 510–520 нм сначала регистрируется коротковолновая полоса в области 420, которая затем переходит в полосу 470 нм.

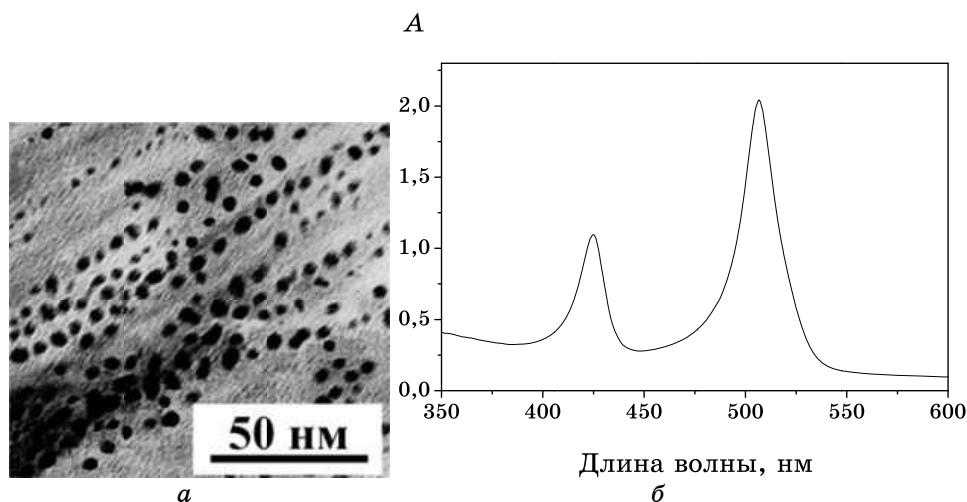


Рис. 1. Электронная микрофотография (а) и спектр поглощения (б) раствора ОМ с Au-НЧ через 19 ч после смешения ($[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,72 \text{ M}$, $[\text{АК}] = 0,04 \text{ M}$).

Положение этих полос также зависит от величины W (рис. 3). Так, при $W = 0,62$ регистрируются полосы 460 нм, при $W = 0,4$ —460, 497 нм, при $W = 0,3$ —450 и 490 нм, а при $W = 0,2$ в спектрах не

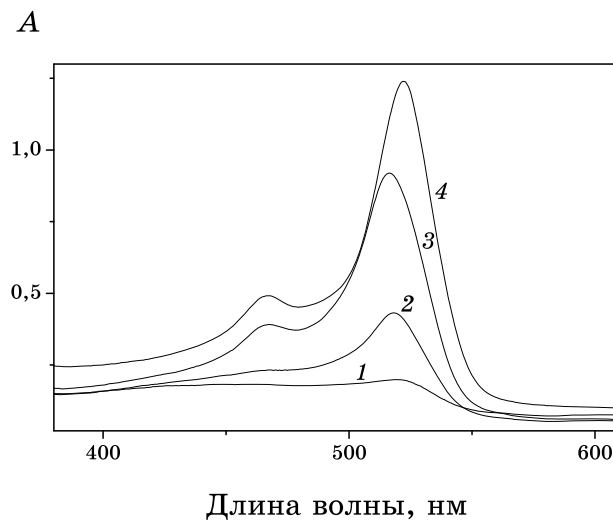


Рис. 2. Спектры поглощения раствора ОМ на основе ТХ-114 с НЧ золота ($W = 0,62$, $[\text{HAuCl}_4] = 0,013\text{M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,08\text{ M}$): 1 — 1 мин, 2 — 6 мин, 3 — 30 мин, 4 — 16 ч.

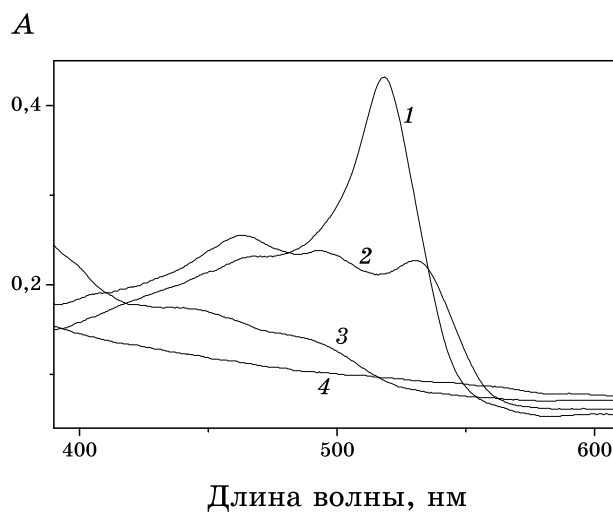


Рис. 3. Спектры поглощения раствора ОМ на основе ТХ-114 с НЧ золота при различных значениях W через 5 мин после смешения ($[\text{HAuCl}_4] = 0,013\text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,08\text{ M}$): 1 — 0,62, 2 — 0,4, 3 — 0,3, 4 — 0,2.

наблюдается вообще никаких полос.

На рисунке 4 представлены спектры поглощения растворов ОМ на основе ТХ-100, ТХ-114 и ТХ-45 с НЧ золота через 120 мин после приготовления при различных соотношениях концентраций сульфита натрия и АК. В избытке Na_2SO_3 плазмонные полосы в ТХ-100 и ТХ-114 почти совпадают (рис. 4, а, кривые 1 и 2), тогда как в ТХ-45 амплитуда данной полосы меньше почти в пять раз (рис. 4, а, кривая 3).

Кроме того, в ТХ-100 и ТХ-114 также регистрируются полосы 420 и 460 нм соответственно. В избытке АК (рис. 4, б) через тот же период времени плазмонная полоса в ТХ-100 заметно меньше, чем в случае с ТХ-114, а в ТХ-45 наблюдаются лишь слабое поглощение в области 550 нм (рис. 4, б, кривая 3), причём, по мере увеличения концентрации АК, происходит его уширение. Это обусловлено тем, что, хотя процесс формирования НЧ и инициируется в мицеллярной оболочке, но короткие оксиэтильные цепочки молекул ТХ-45 не способны удерживать растущие частицы, и они переходят в водный

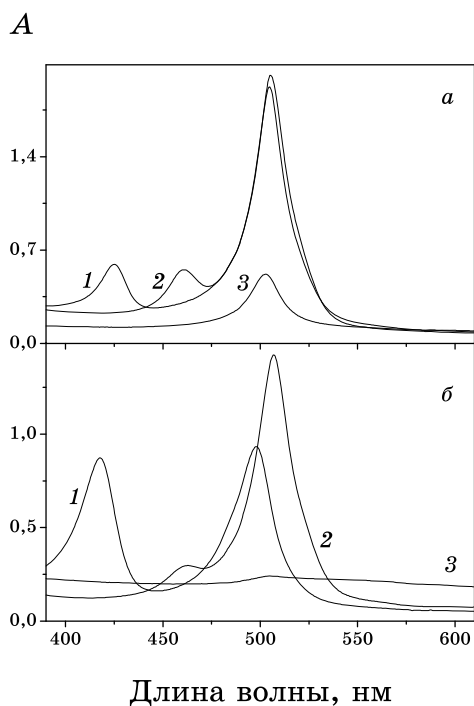


Рис. 4. Спектры поглощения растворов ОМ с НЧ золота на основе различных ПАВ при $W = 1$ через 120 мин после синтеза, $[\text{HAuCl}_4] = 8 \cdot 10^{-3}$ М (1 — ТХ-100, 2 — ТХ-114, 3 — ТХ-45): (а) $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,15$ М, $[\text{АК}] = 0,015$ М; (б) $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,05$ М, $[\text{АК}] = 0,2$ М.

пул, где и продолжают своё дальнейшее укрупнение.

Ранее нами было показано, что в присутствии АК устойчивость НЧ золота в растворах ОМ уменьшается [4]. Оказалось, этот эффект зависит от длины оксиэтильной цепочки ПАВ. При небольшой концентрации АК накопление Au-НЧ в ТХ-100 и ТХ-114 происходит примерно с одинаковой скоростью (рис. 4, а, кривая 1, 2), однако по мере увеличения количества АК процессы восстановления в ТХ-100 протекают заметно быстрее, чем в ТХ-114 (на рисунках не показано). После того как восстановятся все золотосодержащие ионы, АК начинает работать не как восстанавливающий агент, а как разрушитель НЧ, поэтому их количество в мицеллах начинает уменьшаться. В течение 120 мин от момента смешения мицеллярных растворов НЧ в ТХ-100 успевают образоваться и частично разрушиться, тогда, как в ТХ-114 доминирующим остаётся процесс восстановления и роста частиц. В результате в спектрах поглощения плазменная полоса Au-НЧ в ТХ-100 имеет меньшую амплитуду и сдвинута в коротковолновую сторону (рис. 4, б, кривая 1, 2).

Согласно [7], полосы поглощения в области 420–470 нм можно приписать аморфным кластерам золота, а полосу 490 нм на рис. 3, кривая 2 — НЧ размером 2 нм [8]. Эти частицы формируются из HAuCl_4 в присутствии Na_2SO_3 , при этом Au(III) переходит в Au(I), который, попав в мицеллярную оболочку, может быть захвачен в полость, образованную оксиэтильными цепочками Тритона (подобно псевдокраун-эфирам [9]) и восстановиться в ней до Au(0) [5]. Таким образом, эти частицы также стабилизируются оксиэтильными группами ТХ-100 и ТХ-114 и существуют независимо от металлических Au-НЧ, хотя в ряде случаев и оказываются их предшественниками. Размер кластеров ограничивается размером полостей, в которых они формируются, причём, чем длиннее молекула ПАВ, тем сильнее она может скручиваться и, соответственно, образовывать полости меньшего размера. Тогда молекулы ТХ-100 могут стабилизировать кластеры меньшего размера, поглощающие в более коротковолновой области (полоса 420 нм) по сравнению с ТХ-114 (полосы 450–460 нм). Использование ещё более коротких молекул ПАВ, например, ТХ-45, приводит к формированию кластеров, время жизни которых в мицеллярной оболочке не превышает нескольких минут.

На образование кластеров влияет не только длина оксиэтильной цепочки, но и количество воды в мицеллах. Очевидно, что вода присутствует не только в пулах, но и в мицеллярной оболочке, что позволяет молекулам и ионам перемещаться между оксиэтильными группами ПАВ. По мере уменьшения количества воды в мицеллах эти перемещения затрудняются, межмицеллярный обмен замедляется, а в мицеллярных оболочках стабилизируются частицы меньшего размера, а при $W = 0,2$ образование каких-либо частиц вообще прекращается (рис. 3).

Таким образом, в работе показано, что в растворах ОМ на основе ТХ-100, ТХ-114 и ТХ-45 в присутствии сульфата натрия, наряду с металлическими Au-НЧ, образуются кластеры золота. Установлено, что на эти процессы влияют длина оксиэтильных цепочек молекул ПАВ, величина W и концентрация АК в водных пулах мицелл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №10-03-00679), РФФИ-офи-м (проект №09-03-12248) и Программы Президиума РАН №21 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Климов, *Наноплазмоника* (Москва: Физматлит: 2009).
2. P. Barnickel and A. Wokaun, *Mol. Phys.*, **69**: 1 (1990).
3. S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, **116**: 4094 (2002).
4. М. Г. Спири́н, С. Б. Бри́чкин, В. Ф. Разу́мов, *Химия высоких энергий*, **44**: 54 (2010).
5. M. G. Spirin, S. B. Brichkin, and V. F. Razumov, *J. Photochem. Photobiol. A*, **196**: 174 (2008).
6. D.-M. Zhu, K.-I. Feng, and Z. A. Schelly, *J. Phys. Chem.*, **96**: 2382 (1992).
7. S. Mosseri, A. Henglein, and E. Janata, *J. Phys. Chem.*, **93**: 6791 (1989).
8. A. Henglein, *Langmuir*, **15**: 6738 (1999).
9. A. Warshawsky, R. Kalir, A. Deshe, H. Berkovitz, and A. Patchornik, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**: 4249 (1979).