

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.43;544.77

### О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА “ДИЖЕСТИВНОГО СОЗРЕВАНИЯ”

© 2020 г. Т. Ф. Иржак<sup>a,\*</sup>, В. И. Иржак<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Российская академия наук, Институт проблем химической физики,  
142400 Черноголовка Московской области, Россия

\*e-mail: irzhak@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.07.2019 г.

После доработки 08.07.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Для процесса дижестивного созревания (относительно новый прием регулирования функции распределения наночастиц по размерам), который, в отличие от оствальдовского созревания, состоит в растворении крупных наночастиц и образовании мелких, рассмотрены теории Ли с соавторами и Лифшица–Слезова–Вагнера. Показано, что они не дают разумного объяснения этого явления. Обоснован механизм процесса, базирующийся на учете зависимости критического радиуса наночастицы от концентрации мономерных единиц и величины лигандного слоя.

*Ключевые слова:* оствальдовское созревание, дижестивное созревание, наночастицы, лигандный слой

**DOI:** 10.31857/S0044453720070146

Оствальдовское созревание (ОС) — один из механизмов роста наночастиц (НЧ), когда крупные частицы растут за счет мелких. Это происходит благодаря перераспределению мономерных единиц (атомов, ионов и т.п.) путем их десорбции из мелких частиц с последующим захватом крупными частицами. На рубеже XXI века был открыт процесс дижестивного созревания (ДС), который представляет собой “перекачку” атомов от крупных металлсодержащих НЧ в более мелкие [1] и служит удобным способом сужения функции их распределения по размерам [2–4]. В настоящее время он фигурирует в литературе под разными названиями: фокусировка размера, дижестивное созревание, обратное ОС, даже анти-ОС. Впервые этим методом были получены НЧ золота [2–6] и серебра [7] с узким распределением по размерам. Вообще, полагают [8], что для благородных металлов сочетание ДС и роста есть общий путь для строгого контроля размера моносферных нанометаллических частиц, толщины оболочки и состава сплава НЧ типа ядро–оболочка. Однако до сих пор не предложено адекватной модели, способной прояснить механизм ДС. В настоящей работе предпринята попытка обосновать подход к механизму этого процесса.

#### ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Пожалуй, единственная теория, предложенная Д.-К. Лее и др. [9], базируется на предположении, что каждая диспергированная в коллоид-

ном растворе частица — электропроводящая с изотропной межфазной свободной энергией и несет электрический заряд. Эволюцию НЧ радиуса  $r$  авторы описали следующими уравнениями:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DVC_0}{rRT} [\mu(r^*) - \mu(r)], \quad (1)$$

$$\mu(r) = V \left[ \frac{2\sigma}{r} - \frac{\varphi z^2 q^2}{8\pi r^4} \right]. \quad (2)$$

Здесь  $D$ ,  $V$  и  $C_0$  — коэффициент диффузии, мольный объем и растворимость мономера,  $\sigma$  — межфазная свободная энергия,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура,  $r^*$  — критический радиус,  $\varphi = (4\pi\epsilon)^{-1}$ ,  $z$  — число зарядов  $q$  частицы,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. Как следует из уравнения (1), условием стабильности частицы является требование  $\mu(r^*) \geq \mu(r)$ . В противном случае НЧ должна исчезнуть по механизму ОС или, если возможно, рассосаться, проявив ДС.

Графическое представление уравнения (1) приведено на рис. 1. На графике горизонтальная прямая изображает величину  $\mu(r^*)/RT$ , кривые 1 и 2 —  $\mu(r)$ , первая при  $z \neq 0$  и вторая — при  $z = 0$ . Как видно, существуют два значения критического радиуса:  $r_a^* < r_b^*$  (кривая 1), при этом частицы, чей радиус превышает первое, но меньше второго, должны исчезать, уменьшаясь в размере

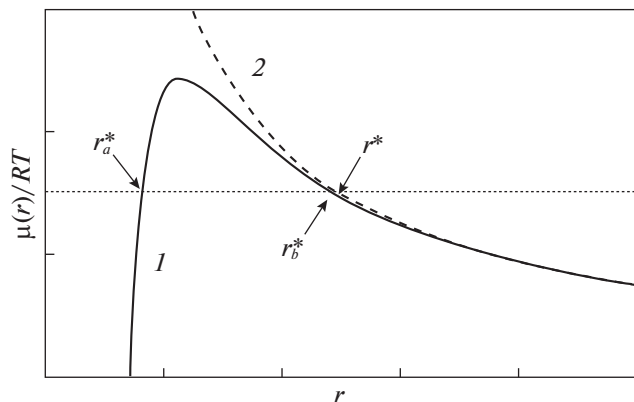


Рис. 1. Кривые  $\mu(r)/RT$  при  $z \neq 0$  (1) и  $z = 0$  (2). Горизонтальная прямая  $\mu(r^*)/RT$ . Данные [10].

(ДС) или присоединяясь к более крупным (ОС), так как  $\mu(r^*) < \mu(r)$ . В то же время при  $r < r_a^*$  и  $r > r_b^*$ ,  $\mu(r^*) \geq \mu(r)$  НЧ будут расти. При  $z = 0$  (кривая 2) уравнение (1) ведет к условию реализации процесса ОС, поскольку при  $r < r^*$  (единственная критическая точка)  $\mu(r^*) < \mu(r)$ : частицы, чей радиус больше  $r^*$ , будут расти за счет тех, чей радиус меньше  $r^*$ , в полном соответствии с механизмом ОС.

Казалось бы, предлагаемая модель дает адекватное толкование явлению ДС. Однако в работах, описывающих детали экспериментов, нет оснований для вывода, что все дело в наличии заряда у НЧ. Кроме того, наличие критической точки  $r_b^*$  на кривой 1 означает ограничение сверху по размеру НЧ, способных к распаду, тогда как в эксперименте такого не наблюдали. Зато имеются многочисленные свидетельства о других особенностях процесса. Во-первых, требуется высокая концентрация стабилизирующего (capping) агента, причем эффективность присоединенных к НЧ лигандов зависит от энергии их взаимодействия с металлическим ядром. Другим фактором является температура. Так, авторы [10] нагревали полидисперсную систему AgНЧ в 4-трет-бутилтолуоле с гексадекантиолом при различных температурах. Оказалось, что при более низких температурах (60 и 90°C) наблюдается сужение распределения за счет крупных частиц. При повышенных температурах (120, 150, и 180°C) размеры частиц растут, что указывает на изменение поведения от ДС на ОС и, возможно, на стимулирование процесса коалесценции.

Эти обстоятельства дают основание заключить, что ДС и ОС суть две стороны одного и того же явления. Яркий пример общности процессов ОС и ДС продемонстрирован в работе [11], в которой выявлен колебательный рост НЧ висмута в отсутствие прекурсора при температуре 180°C. Реакционная система состояла из ограниченного числа крупных ВиНЧ (диаметром 80–150 нм) в

растворе олеиламина (ПАВ) и дихлорбензола. НЧ висмута служили источником мономерного  $Bi(0)$ . Процесс состоял в образовании и росте малых частиц за счет больших (ДС) при одновременном наличии ОС. Общее число частиц некоторое время увеличивалось, а потом переходило в режим колебаний. Суммарный объем колебался около некоторого уровня, очевидно заданного суммарным объемом исходных НЧ. Аналогичные колебания испытывали размеры каждой из наблюдаемых частиц и их ансамбли. Поэтому механизм обоих процессов, ОС и ДС, может быть описан одним и тем же уравнением.

## УРАВНЕНИЕ ЛСВ

И.М. Лифшиц и В.В. Слезов [12] и независимо от них С.З. Wagner [13] предложили теорию кинетики ОС (теория ЛСВ), согласно которой, изменение радиуса  $r$  сферической частицы во времени подчиняется уравнению [14]:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_D}{r^2} \left( \frac{r}{r_{cr}} - 1 \right). \quad (3)$$

Здесь  $K_D = \frac{2\sigma V^2 DC_0}{RT}$ ,  $r_{cr} = \frac{2\sigma V}{RT \ln S} \approx \frac{2\sigma V}{RT} \frac{C_0}{C - C_0}$ , где  $D$ ,  $V$  и  $C_0$  – коэффициент диффузии, мольный объем и растворимость мономера,  $C$  – его концентрация,  $S = C/C_0$ ,  $\sigma$  – межфазная свободная энергия,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура. Как видно, частицы растут, если  $r > r_{cr}$ , их размеры уменьшаются в противном случае. В этом и состоит физический смысл явления ОС.

Рассмотрим пару соседних НЧ, как в работе [11]. В отсутствие поступления или производства мономерных единиц в промежуточной области большая НЧ будет расти за счет меньшей. Однако при растворении последней может возникнуть ситуация, когда  $S \rightarrow 1$ , или  $C \rightarrow C_0$ ; при этом величина  $r_{cr}$  значительно возрастет. В этих условиях может оказаться, что даже для крупной НЧ будет  $dr/dt < 0$ , т.е. размер этой прежде растущей частицы будет уменьшаться. Таким образом, в основу механизма ДС может быть положена теория ЛСВ.

Основываясь на этом, рассмотрим следующую модель. Когда меньшая НЧ исчезнет, в промежуточном объеме из наличных  $C$  мономеров способны образовать НЧ только  $\Delta = C - C_0^1$ . Объем НЧ

<sup>1</sup> В принципе, в величину  $\Delta$  можно включить объем меньшей НЧ.

плюс  $\Delta$  есть величина постоянная,  $M$ . Исходя из этого, преобразуем уравнение (3):

$$\frac{d(r^3)}{3K_p dt} = \frac{rRT \ln S}{2\sigma V} - 1, \quad (4)$$

и далее:

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 - B(1-x)^{1/3} \ln(1+10^n x), \quad (5)$$

где  $r^3 = \frac{3M}{4\pi}(1-x)$ ,  $x = \Delta/M$ ,  $\tau = \frac{4\pi K_p}{M}t$ ,  $B = (RT/2\sigma V) / \left(\frac{4\pi}{3M}\right)^{1/3}$ ,  $10^n = M/C_0$ .

Исходное положение соответствует росту радиуса НЧ, т.е. уменьшению величины  $x$ . Это означает, что  $y(x)$  – второй член правой части уравнения (5) – больше 1 (кривые рис. 2). По мере роста  $t$  этот член убывает, стремясь к единице, при равенстве которой наступает стационарное состояние;  $x$ , соответственно,  $r$  и  $r_{cr}$  принимают постоянное значение. Ниже приведены стационарные значения  $x$ , полученные при  $B = 0.2$ :

$n$	4	6	8
$x_{st}$	$1.51 \times 10^{-2}$	$1.47 \times 10^{-4}$	$2.15 \times 10^{-6}$

Их величина тем меньше, чем меньше  $C_0$  (больше  $n$ ). Очевидно, что ДС в этом случае не реализуется. Отметим, что в работе [11] показано следующее: размер большей НЧ достигает максимального значения, когда вторая исчезает, затем происходит падение ее размера, одновременно зарождение и рост второй частицы.

### РОЛЬ ЛИГАНДНОГО СЛОЯ НЧ

Как указано выше, для реализации процесса ДС требуется высокая концентрация стабилизирующего (capping) агента. В первых работах это были алкилтиолы с варьируемым размером алкильного радикала [15]. Предложены и другие эффективные соединения. Для органической среды применялись алкилфосфины, алкиламины, алкилсиланы, причем способность их к разрушению больших заранее подготовленных частиц представлена рядом:  $RSH \approx RNH_2 \approx R_3P \approx RSiH_3 > RI > ROH \approx RBr \approx$  простые алканы [16]; в случае водной системы использовали [6] 3-меркапто-1-пропансульфонат и 5-меркапто-1-тетразолацетат натрия, 3-меркапто-1,2-пропандиол.

На определяющую роль природы стабилизирующего агента указано в работе [17]. Изменение формы и размера НЧ могут осуществляться просто путем варьирования соотношения конкурирующих реагентов (конкретно, алкилтиола и тетраалкиламмонийной соли). При молярном соотношении додекантиол/Au = 30 из первоначальной по-

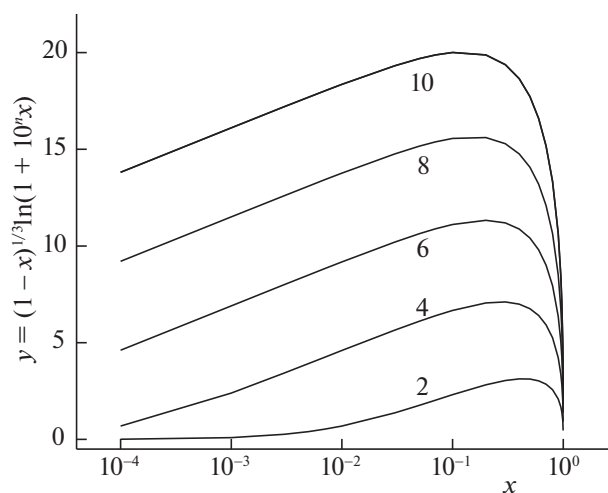


Рис. 2. Графическое представление  $y(x)$  – второго члена правой части уравнения (5). На кривых приведены значения показателя  $n$ .

ликристаллической системы были получены монодисперсные сферические НЧ золота с диаметром  $\sim 5$  нм. Замена тиола на бромид дидодецилдиметиламмония (ДДМА) при молярном соотношении ДДМА/Au = 2 ведет к образованию полиэдрических кристаллов.

Эффективность лигандов зависит от энергии их взаимодействия с металлическим ядром. Так, согласно [18], в присутствии додекантиола получают НЧ Ag, Au и Pd с размерами  $4.4 \pm 0.6$ ,  $5.2 \pm 0.5$  и  $6.2 \pm 0.5$  нм соответственно. В случае же додециламина этот ряд обращается:  $10.2 \pm 1.2$ ,  $8.0 \pm 0.6$  и  $7.1 \pm 0.6$  нм.

Структура лигандного слоя зависит от размера частицы. Зависимость конформации лиганда от размера НЧ отображена на рис. 3, на котором показаны расстояния  $d$  от поверхности ядра НЧ до функциональной (S) и “хвостовой” ( $CH_3$ ) групп молекулы алкилтиола [19]. Видно, что первая величина не зависит от размера частицы и слегка уменьшается с температурой. Вторая, отражающая конформацию лигандов, растет по мере роста температуры и тем сильнее, чем меньше диаметр AuНЧ. Следовательно, процесс растворения НЧ должен сопровождаться распрямлением молекул лиганда. Это создает условия для усиления межмолекулярного взаимодействия между ними вплоть до кристаллизации. Таким образом, необходимо учитывать, что изменение размера НЧ сопровождается изменением структуры лигандного слоя, а это, в свою очередь, должно влиять на процессы изменения размеров НЧ.

Очевидно, что лигандный слой, имеющий сложную структуру, не может мгновенно перестраиваться, следуя за изменением размера НЧ. Разумно кинетику такого сложного процесса в

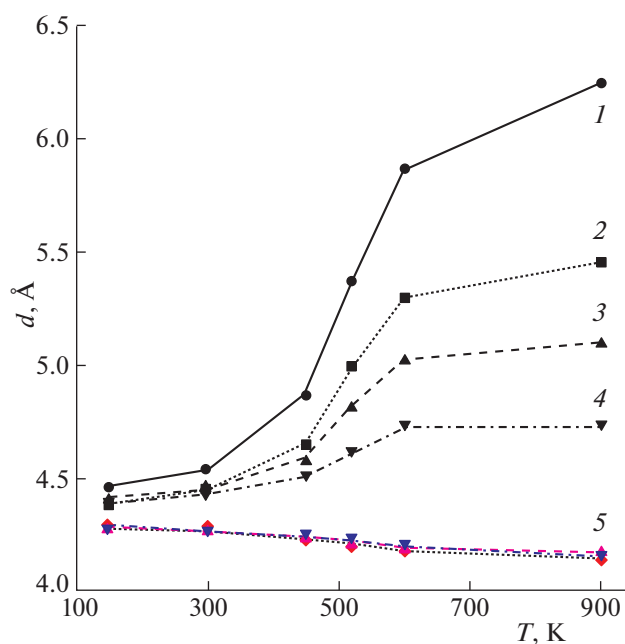


Рис. 3. Зависимости конформации лиганда  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{SH}$  от температуры и размера AuНЧ. Диаметр, нм: 3 (1), 5 (2), 7 (3) и 11 (4); 5 – длина связи S–Au. Данные [19].

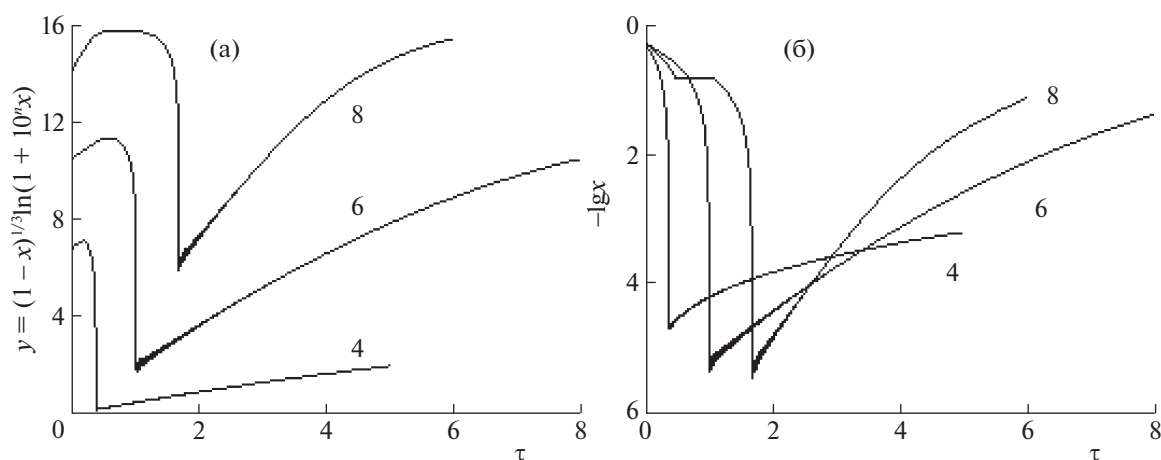


Рис. 4. Кинетические зависимости для  $y$  (а) и  $x$  (б). На кривых приведены значения показателя  $n$ .

первом приближении представить формулой релаксационного вида, т.е. уравнение (5) дополнить [20] выражением  $\exp\{-k\tau\}$ :

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 - B(1-x)^{1/3} \ln(1+10^n x) - \exp\{-k\tau\}. \quad (6)$$

Результаты численного решения уравнения (6) представлены на рис. 4 ( $x_0 = 0.5$ ,  $k = 0.1$ , значение  $B$  варьируется в зависимости от величины  $n$ ). Как видно (рис. 4а), с течением времени  $y$  переваливает через максимум, определяемый формой кривых  $y(x)$ , и снижается до некоторого предела, а затем начинает расти. В это же время  $x$  сначала мо-

нотонно уменьшается (рис. 4б), а затем растет. Следовательно, объем НЧ падает. Ясно, что сильный рост величины  $x$  невозможен: превышение пороговой концентрации мономерных единиц ведет к нуклеации и росту новых НЧ [21], т.е. в этом случае реализуется процесс ДС.

Возможно, при более строгом учете кинетики изменения лигандного слоя НЧ удастся объяснить и колебательный режим.

Таким образом, анализ литературы и предложенной модели (6) показал, что реалистичный механизм ДС должен быть основан на теории

ЛСВ, т.е. учитывать зависимость величины критического радиуса НЧ от концентрации мономерных единиц, а сверх того – динамику изменения в ходе процесса величины и структуры лигандного слоя.

Работа выполнена по теме госзадания, номер государственной регистрации 0089-2019-0012.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1359.
2. Lin X.M., Wang G.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 26. P. 5488.
3. Lin X.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J. // J. Nanopart. Res. 2000. V. 2. № 2. P. 157.
4. Lin X.M., Jaeger H.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 17. P. 3353
5. Stoeva S.I., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Dragieva I. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 10. P. 2305.
6. Stoeva S.I., Smetana A.B., Sorensen C.M., Klabunde K.J. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 309. № 1. P. 94.
7. Smetana A.B., Klabunde K.J., Sorensen C.M. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 521.
8. Yang Y., Gong X., Zeng H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 1. P. 256.
9. Lee D.-K., Park S.-I., Lee J.K., Hwang N.-M. // Acta Mater. 2007. V. 55. № 15. P. 5281.
10. Sahu P., Prasad B.L.V. // Langmuir. 2014. V. 30. № 34. P. 10143.
11. Xin H.L.L., Zheng H.M. // Nano Lett. 2012. V. 12. № 3. P. 1470.
12. Лифишц И.М., Слезов В.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1958. Т. 35. № 2. С. 479.
13. Wagner C.Z. // Z. Elektrochem. 1961. Bd. 65. № 7–8. S. 581.
14. Clark M.D., Kumar S.K., Owen J.S., Chan E.M. // Nano Lett. 2011. V. 11. № 5. P. 1976.
15. Prasad B.L.V., Stoeva S.I., Sorensen C.M., Klabunde K.J. // Langmuir. 2002. V. 18. № 20. P. 7515.
16. Prasad B.L.V., Stoeva S.I., Sorensen C.M., Klabunde K.J. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 4. P. 935.
17. Stoeva S.I., Zaikovski V., Prasad B.L.V. et al. // Langmuir. 2005. V. 21. № 23. P. 10280.
18. Sahu P., Prasad B.L.V. // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 525–526. P. 101.
19. Henz B.J., Hawa T., Zachariah M.R. // Langmuir. 2008. V. 24. № 3. P. 773.
20. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Докл. РАН. 2019. Т. 486. № 5. С. 554.
21. Irzhak V.I. // Rev. J. Chem. 2016. V. 6. № 4. P. 370.