

УДК 541.18

РОСТ ФОСФОНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ: КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА

© 2021 г. М. Е. Карцева^{1, *}, Е. М. Шишмакова¹,
О. В. Дементьева^{1, **}, В. М. Рудой¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: maryakar@mail.ru

**e-mail: dema_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 11.07.2021 г.

Принята к публикации 13.07.2021 г.

Обнаружено, что добавление аммиачной воды к золю золота, полученному методом Даффа, индуцирует укрупнение его частиц. Исследованы особенности кинетики роста таких частиц в щелочных растворах аммиака и гидроксида натрия. С применением модифицированной модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами для системы с максимальной концентрацией $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ установлен агрегативный механизм роста наночастиц, а для остальных систем – смешанный механизм, включающий также оствальдовское созревание. Показано, что, варьируя концентрацию аммиачной воды и время предварительной выдержки исходного золя, можно управлять размером и степенью дисперсности итоговых частиц, а гидроксид натрия такой способностью не обладает. Высказано предположение о том, что разрушение стабилизирующих ультрамалые частицы фосфиновых комплексов золота с последующим формированием его аммиачных комплексов является наиболее вероятным объяснением воздействия аммиачной воды на золь Даффа.

DOI: 10.31857/S0023291221060057

ВВЕДЕНИЕ

Неугасаемый интерес исследователей к коллоидным наночастицам (НЧ) металлов, в частности золота, продиктован их удивительно широким спектром уникальных физико-химических и физических свойств и возможностей практического применения. Несмотря на обширные и длительные исследования в данной области, проблема управления размером сферических НЧ металла до сих пор не теряет своей актуальности, поскольку эта характеристика во многом определяет их каталитические, а также электронно-оптические свойства, например локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР) [1–3].

Основным способом укрупнения металлических наносфер является так называемый “затравочный рост”, т.е. их доразращивание в растворе, содержащем ионы соответствующего металла и слабый восстановитель [4–6]. Такой метод применяется также при получении композитных частиц путем формирования золотой оболочки на поверхности диэлектрического ядра [7, 8], когда в качестве затравочных используют ультрамалые фосфониевые НЧ золота, синтезированные по методу Даффа [9]. Сами по себе такие ультрама-

лые НЧ золота (диаметром меньше трех нанометров) обладают совершенно особыми свойствами, например каталитическими, обусловленными, в частности, несовершенством кристаллической решетки [9].

В последние годы наблюдается значительный прогресс в понимании механизмов нуклеации и роста НЧ благодаря постоянному усовершенствованию методов исследования. Авторы обзора [10], основываясь на анализе своих и литературных данных, утверждают, что помимо традиционных процессов гомогенной нуклеации и роста НЧ по Ла Меру, а также классического механизма оствальдовского созревания, одну из главных ролей в ходе синтеза частиц играет механизм их агрегативного роста. Ими продемонстрировано, что S-образная форма кинетической кривой на этапе агрегативного роста частиц повторяет форму кривой, характерной для образования НЧ по традиционному механизму. При этом, в отличие от трудноуправляемой стадии классической (“потомной”) нуклеации, возможно варьирование скорости процесса формирования первичных агрегатов из малых НЧ путем введения различных добавок, влияющих на устойчивость коллоидной системы.

Именно эта возможность и была положена в основу нашего экспериментального исследования, которое заключается в анализе кинетических закономерностей укрупнения ультрамалых НЧ фосфониевого гидрозоля золота при добавлении к нему щелочных растворов (аммиачной воды или гидроксида натрия) различной концентрации. Также в работе рассматривается влияние времени предварительной выдержки (степени “старения”) исходного золя золота на кинетику процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез золя, содержащего ультрамалые НЧ золота, проводили по методу Даффа [9]. К 45.5 мл деионизированной воды добавляли при перемешивании 1.5 мл 0.2 М раствора NaOH, 1 мл водного раствора хлорида тетраакс(гидроксиэтил)фосфония (ТГФХ) концентрации 9.6 мг/мл и, спустя 5 мин, 2 мл 1%-ного раствора HAuCl₄ (все реагенты марки ACS Reagent, Sigma-Aldrich). Реакционная смесь мгновенно приобретала темно-коричневую окраску, что свидетельствовало об образовании ультрамалых частиц Au (это подтверждается и отсутствием полосы ЛППР в спектре поглощения гидрозоля).

Для экспериментов по укрупнению частиц использовали как свежесинтезированный золь золота, так и предварительно выдержанный в течение разных промежутков времени (от 1 сут до 1 г.) при 4°C.

Эксперименты проводили следующим образом. Разбавленный в 2 раза водой золь золота смешивали с раствором NH₃·H₂O (ACS Reagent, Sigma-Aldrich) до получения нескольких итоговых концентраций по аммиаку: 1.1, 5.5×10^{-2} , 4.8×10^{-3} , 9.5×10^{-4} М. Для сравнительных экспериментов использовали смеси золя золота с раствором NaOH с итоговыми концентрациями по щелочи 5.5×10^{-2} , 4.8×10^{-3} и 9.5×10^{-4} М. Все образцы перемешивали на шейкере Ротамикс (ПанЭко, Россия) в течение 1 ч, затем оставляли в покое при комнатной температуре без доступа света. Спустя разные промежутки времени из них отбирали пробы и отмывали частицы от реакционной среды. Для этого НЧ сначала осаждали с помощью центрифуги Universal 320R (Hettich, Германия) при скорости вращения ротора 14000 об./мин, а затем редицергировали в деионизированной воде, которую получали на установке Arium 611 (Sartorius AG, Германия). Процедуру центрифугирования/редисцергирования повторяли 2 раза.

Изменение оптической плотности гидрозолей золота во времени регистрировали с помощью двухлучевого сканирующего спектрофотометра Evolution 300 (Thermo Electron Corp., Англия) в диапазоне длин волн от 300 до 850 нм.

Значения среднего диаметра частиц золей определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью спектрометра Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Измерения проводили при 25°C; экспериментальные данные усредняли по пяти последовательным циклам измерений, каждый из которых, в свою очередь, был результатом автоматической обработки 10–15 “прогонов”. Морфологию частиц золота изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМВР) Leo 912 AB Omega (K. Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для этого каплю золя помещали на медную сеточку, покрытую пленкой углерода, и высушивали.

Значения pH золей определяли с помощью иономеров И-500 (НПК Аквилон, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние аммиачной воды на свежесинтезированный золь золота

На рис. 1 представлены нормированные спектры, отражающие изменения экстинкции свежесинтезированного золя Au в течение 7 суток после смешения с аммиачной водой. Спектр исходного фосфониевого золя представляет собой кривую, плавно спадающую в диапазоне от 300 до 850 нм (она показана прерывистой линией). По мнению Даффа с соавт., такая спектральная картина характерна для кластеров Au диаметром меньше 2.5 нм, в которых плазмонный резонанс подавляется за счет размерных эффектов [9]. Для смесей этого золя с аммиачной водой наблюдается постепенное нарастание оптической плотности в видимой области спектра и появляется полоса ЛППР с максимумом вблизи 520 нм, характерная для сферических частиц золота размером 10–30 нм (рис. 1, кривые 1–5). Очевидно, что для системы с большим содержанием щелочи нарастание полосы ЛППР происходит более интенсивно, а сама полоса является более узкой и симметричной. Это говорит о сравнительно быстром укрупнении частиц золота и более узком распределении их по размеру в системе, содержащей 1.1 М аммиака (рис. 1а). Отметим, что на рис. 1 в качестве примера приведены спектры только двух исследованных в работе золей – с максимальной и минимальной концентрацией аммиака. Что касается поведения остальных образцов, то для них сохраняется описанная выше тенденция.

Спектральные данные подтверждаются также результатами измерений ДРС (см. табл. 1). Средний диаметр НЧ золота, составлявший изначально 2.6 ± 0.4 нм, увеличивается со временем, причем этот эффект пропорционален концентрации щелочи.

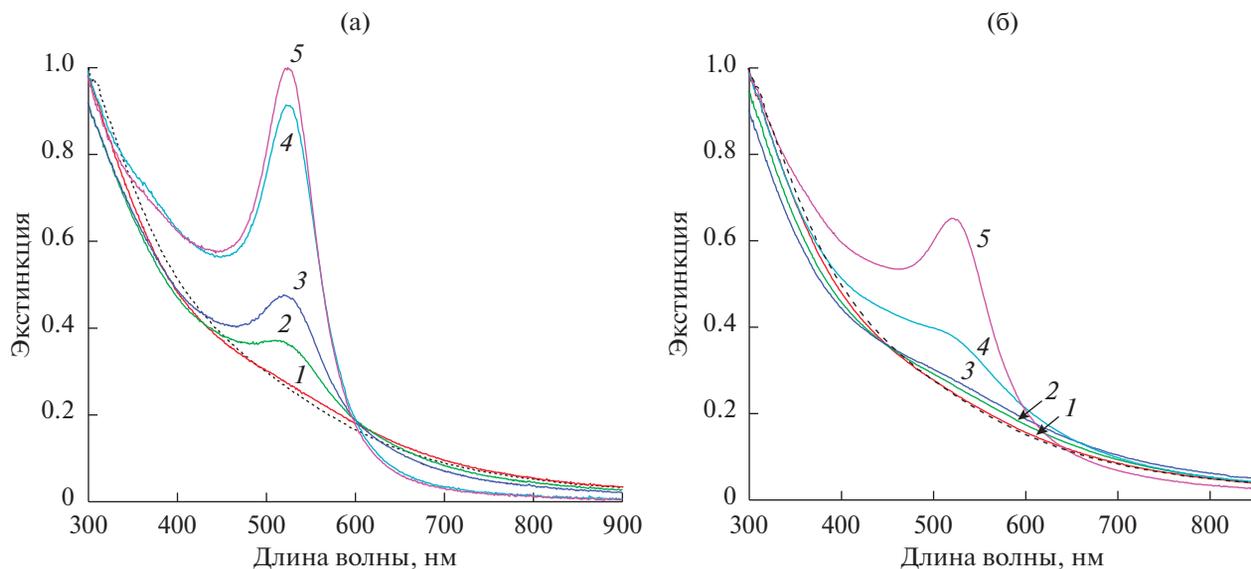


Рис. 1. Нормированные спектры экстинкции свеже синтезированного золя золота, зарегистрированные спустя различные промежутки времени после его смешения с аммиачной водой: 1 (1), 4 (2), 6 (3), 24 (4) и 168 ч (5); прерывистой линией обозначен спектр исходного золя золота. Концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: (а) 1.1 М, (б) 9.5×10^{-4} М.

Анализ морфологии полученных частиц показал, что после выдержки в щелочной среде в течение нескольких суток ультрамалые НЧ образуют поликристаллические квазисферы. Вероятно, вследствие особых свойств ультрамалых фосфорных НЧ Au происходит достаточно быстрая их коалесценция. В качестве иллюстрации на рис. 2 приведены ПЭМВР-фотографии исходных НЧ золота и укрупненных частиц, сформировавшихся спустя 4 сут после добавления в золь аммиачной воды.

Обнаружение на качественном уровне зависимости скорости укрупнения ультрамалых НЧ от концентрации щелочи, основанное на результатах анализа спектральных данных, позволило сделать следующий шаг – поиск количественных кинетических закономерностей этого процесса. При этом мы опирались на расчеты, приведенные

Таблица 1. Средний диаметр частиц золота (нм) спустя 1 и 7 сут после смешения золя с аммиачной водой, измеренный методом ДРС

Концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, М	Время, сут	
	1	7
1.1	23.5 ± 0.5	23.9 ± 0.2
5.5×10^{-2}	14.2 ± 0.9	16.8 ± 0.5
4.8×10^{-3}	8.9 ± 0.6	11.8 ± 0.5
9.5×10^{-4}	5.5 ± 0.4	8.5 ± 0.1

в обзоре [10], авторы которого убедительно показали, что одну из ведущих ролей в формировании НЧ наряду с классической нуклеацией и оствальдовским созреванием играет стадия агрегативного роста, знание кинетических характеристик которой позволяет управлять как итоговым размером частиц, так и степенью их полидисперсности.

На рис. 3 приведены зависимости отношения прироста среднего объема частицы в реакционной среде ($\Delta \bar{V}$) к его максимальному приросту ($\Delta \bar{V}_{\text{max}}$) от времени t для свеже синтезированных ультрамалых НЧ золота в смесях с аммиачной водой различной концентрации. Видно, что зависимость, отвечающая максимальному содержанию аммиачной воды в системе, достаточно хорошо описывается в рамках модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами (КДМА)¹, согласно которой изменение объемной доли выделяющейся новой фазы во времени может быть выражено следующим уравнением [13]:

$$\frac{\Delta \bar{V}(t)}{\Delta \bar{V}_{\text{max}}} = 1 - \exp\left[-(k_g t)^n\right],$$

где k_g и n – подгоночные параметры, равные в условиях нашего эксперимента 0.212 и 3 соответственно. При строгом применении модели КДМА k_g – это параметр скорости, а n – показатель Ав-

¹ Согласно [11, 12] эта модель, созданная для описания фазовых переходов в расплавах твердых тел, может быть применена и к другим процессам, связанным с нуклеацией и ростом частиц и характеризующимся S-образным кинетическим профилем.

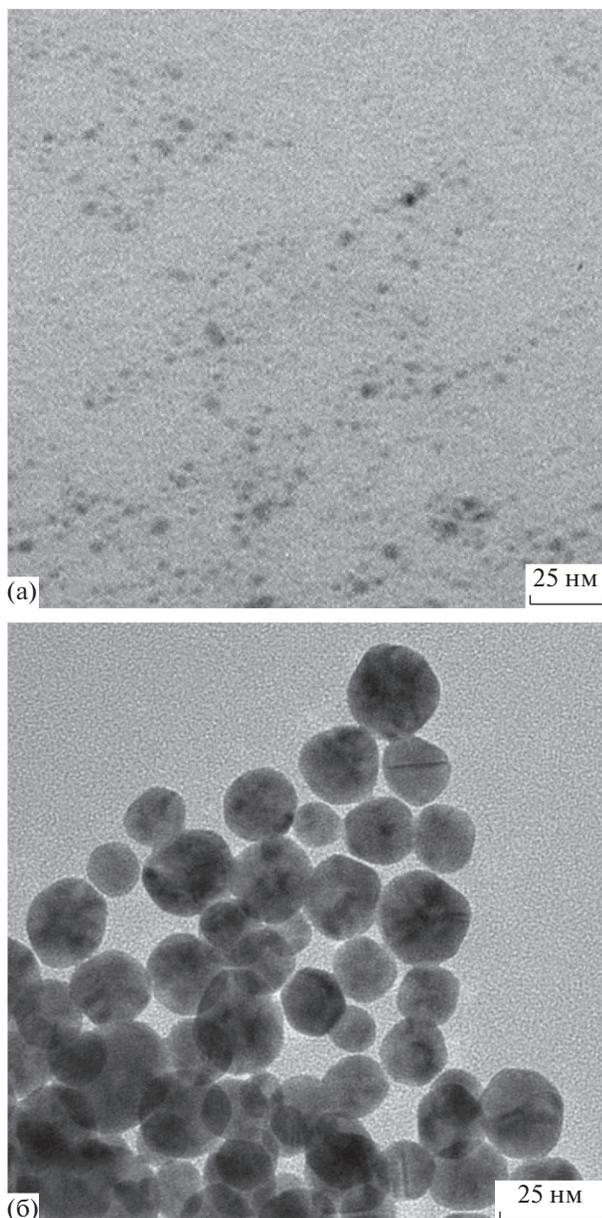


Рис. 2. Микрофотографии исходных ультрамалых НЧ золота (а) и укрупненных частиц, образовавшихся спустя четверо суток после введения в золь золота $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в концентрации 1.1 М (б).

рами, связанный с механизмом нуклеации и роста частиц новой фазы.

Отметим, что, применив эту модель к процессу агрегативного роста НЧ в растворах, авторы [10] не смогли дать строгую физическую интерпретацию параметра n , а k_g рассматривали как параметр, характеризующий скорость агрегативного роста, не связанный с нуклеацией. Тем не менее, по их мнению, данная модель может быть использована для сравнения процессов роста НЧ в

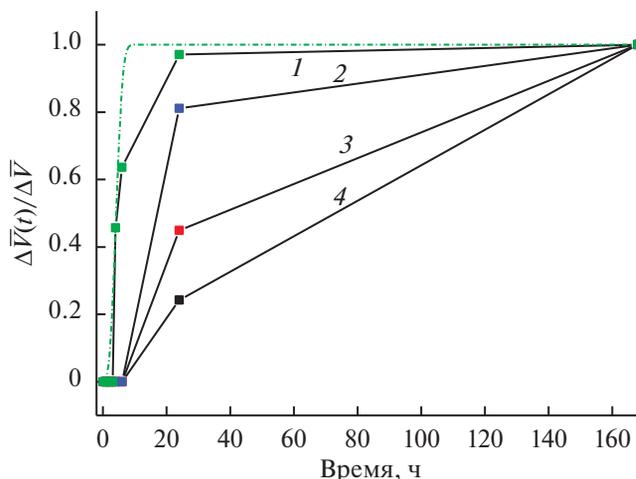


Рис. 3. Кинетические кривые роста свеже синтезированных ультрамалых НЧ золота в присутствии аммиачной воды в концентрации 1 – 1.1, 2 – 5.5×10^{-2} , 3 – 4.8×10^{-3} , 4 – 9.5×10^{-4} М. Штрихпунктирная линия – описание зависимости 1 в рамках модели КДМА.

нескольких схожих системах. Учитывая, что модель КДМА достаточно хорошо описывает наши экспериментальные данные для системы с концентрацией 1.1 М по аммиаку, можно сделать вывод, что в этом случае механизм агрегативного роста является основным. Для систем с меньшей концентрацией аммиака, очевидно, имеет место смешанный механизм, включающий в себя на завершающей стадии процесс оствальдовского созревания, характеризующийся как раз прямой в координатах $r^3(t)$. При этом вклад оствальдовского созревания увеличивается с понижением концентрации щелочи.

Стадия образования (“нуклеации”) первичных агрегатов, длительность которой соответствует величине индукционного периода на кинетических кривых, приведенных на рис. 3, задает степень полидисперсности конечной системы. Для системы, содержащей наибольшее количество аммиачной воды, эта стадия является самой короткой (кривая 1 на рис. 3). Таким образом, эта система должна характеризоваться наиболее узким распределением НЧ золота по размеру. Это предположение согласуется с первоначально сделанными выводами на основании спектров экстинкции.

Влияние аммиачной воды на предварительно выдержанный золь золота

На рис. 4 представлены начальные этапы кинетических зависимостей нарастания интенсивности полосы ЛППР для золей золота разного

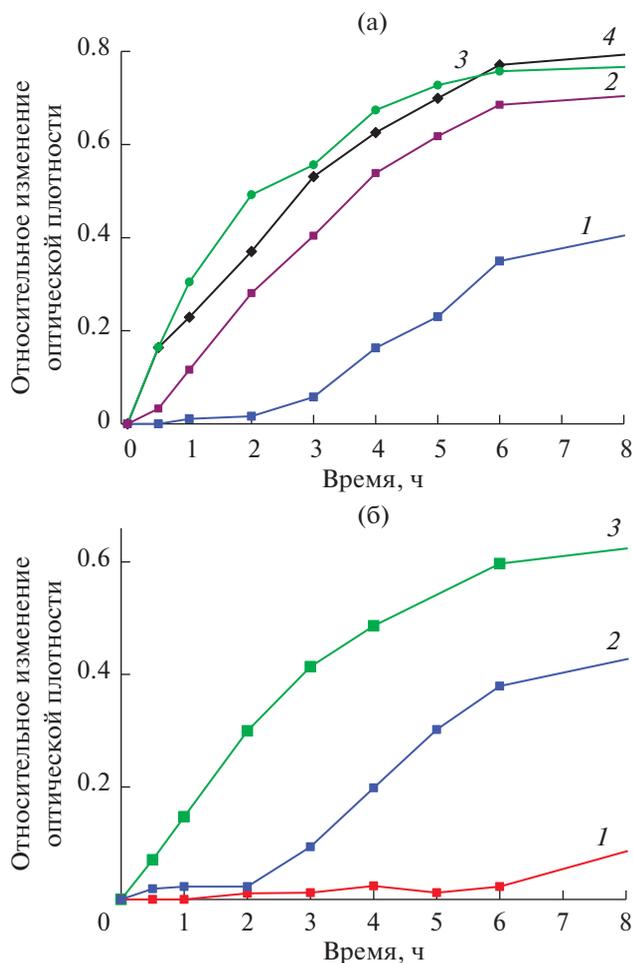


Рис. 4. Кинетические зависимости относительного изменения оптической плотности в максимуме поглощения для золя золота разного возраста после добавления аммиачной воды в концентрации 1.1 (а) и 5.5×10^{-2} М (б). Возраст золя: свежесинтезированный (1), 24 ч (2), 4 сут (3), 1 г (4).

возраста после добавления к ним аммиачной воды². Оказалось, что длительность индукционного периода, предшествующего быстрому росту интенсивности плазмонной полосы, т.е. стадии активного роста частиц, зависит как от концентрации аммиака (см. рис. 4а и 4б), так и от возраста золя золота. Рисунок 4а показывает, что в системе с высоким содержанием аммиака (1.1 М) длительность индукционного периода уменьшается с увеличением времени выдержки золя. Для системы с меньшей концентрацией аммиака (рис. 4б) поведение кинетических кривых аналогично, отличие состоит лишь в увеличении индукционного периода (это особенно заметно для свежесин-

² В каждом случае зарегистрированные значения оптической плотности нормировали на оптическую плотность исходного (т.е. до добавления щелочи) золя на той же длине волны.

тезированного золя и золя, выдержанного в течение 24 ч). На наш взгляд, эти результаты можно объяснить тем, что сам по себе золь Даффа изменяется в течение нескольких недель после синтеза [8, 9]. Это проявляется в изменении его рН, размера частиц, спектральных характеристик и, возможно, химии поверхности частиц. Очевидно, все это и обуславливает исчезновение индукционного периода. Более детальный анализ причин наблюдаемого эффекта требует проведения дальнейших экспериментов.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности управления устойчивостью золя, полученного методом Даффа, и контролируемого укрупнения его частиц с помощью добавок аммиачной воды, однако возникает вопрос, какие именно ионы ответственны за протекание этих процессов – OH^- или NH_4^+ ? Для ответа на него мы провели эксперименты с использованием свежесинтезированного золя золота и другой щелочи – NaOH .

Анализ роли ионов

В этой серии экспериментов использовали 3 концентрации NaOH : 9.5×10^{-4} , 4.8×10^{-3} , 5.5×10^{-2} М. Эти значения совпадали с концентрациями аммиачной воды в предыдущей серии экспериментов. Сравнение поведения систем с одинаковой концентрацией щелочи позволяет ответить на вопрос о влиянии катиона на устойчивость золя золота, а с одинаковым значением рН – о влиянии OH^- -аниона. На рис. 5 приведены кинетические кривые роста частиц в присутствии NaOH , аналогичные представленным на рис. 3, однако время наблюдения увеличено в несколько раз. Если сравнивать эти зависимости для двух разных щелочей на начальном временном промежутке в 168 ч (рис. 6), то становится очевидным близкое расположение кривых при концентрации щелочи 5.5×10^{-2} М и совершенно разное поведение систем в остальных двух случаях. При этом наблюдается многократное увеличение индукционного периода и очень низкая скорость роста НЧ в присутствии NaOH при понижении его концентрации.

Обратимся теперь к табл. 2, где указаны значения рН исследованных систем. Видно, что система с NaOH , близкая по скорости роста частиц к системе на основе аммиачной воды (5.5×10^{-2} М), характеризуется значительно более высоким значением рН (т.е. более высокой концентрацией гидроксид-анионов). Тот факт, что это практически не сказывается на скорости роста частиц, указывает, на наш взгляд, на определяющую роль катионов NH_4^+ в протекании этого процесса.

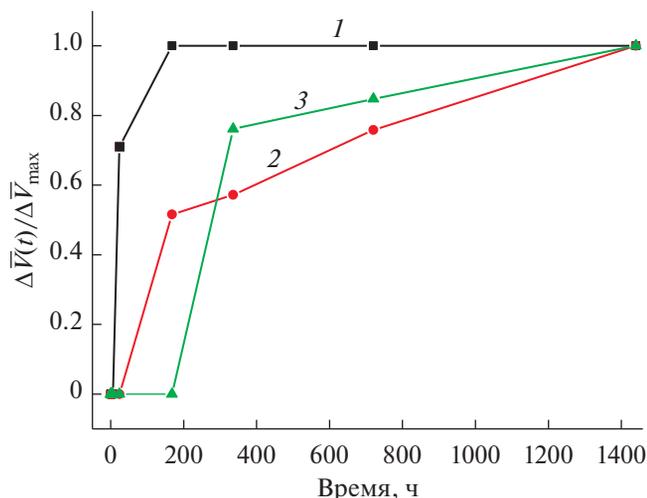


Рис. 5. Кинетические кривые роста свеже синтезированных ультрамалых НЧ золота в присутствии гидроксида натрия в концентрации 5.5×10^{-2} (1), 4.8×10^{-3} (2), 9.5×10^{-4} (3) М.

Нужно отметить, что агрегативная устойчивость золей, содержащих укрупненные частицы Au, также различается. Золи, полученные с помощью аммиачной воды, после отмытки от реакционной среды длительное время (в течение месяцев) сохраняют устойчивость. В то же время частицы золей, полученных в присутствии NaOH, особенно при его высокой концентрации, после перевода в воду агрегируют и выпадают в осадок.

Возможное объяснение этого факта кроется, по нашему мнению, в особенностях химии поверхности частиц золя Даффа, которые не вполне изучены до сих пор. Дафф с соавт. в [9] и последующих работах подробно не обсуждали этот вопрос, упомянув только об электростатической стабилизации золя. С развитием координационной химии появилось множество работ, посвященных комплексным соединениям золота, в частности, фосфиновым [14–16]. Основываясь на результатах исследования [14], можно заключить, что в процессе синтеза золя Даффа наряду с восстановлением ионов AuCl_4^- до металлического золота с помощью образующегося при щелочном гидролизе ТГФХ формальдегида протекает параллельная реакция их восстановления трис(гидрок-

Таблица 2. Значения pH золя золота после добавления к нему аммиачной воды или раствора гидроксида натрия

Щелочь	Концентрация, М			
	9.5×10^{-4}	4.8×10^{-3}	5.5×10^{-2}	1.1
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.5	10.7	11.0	11.7
NaOH	11.0	11.8	13.0	—

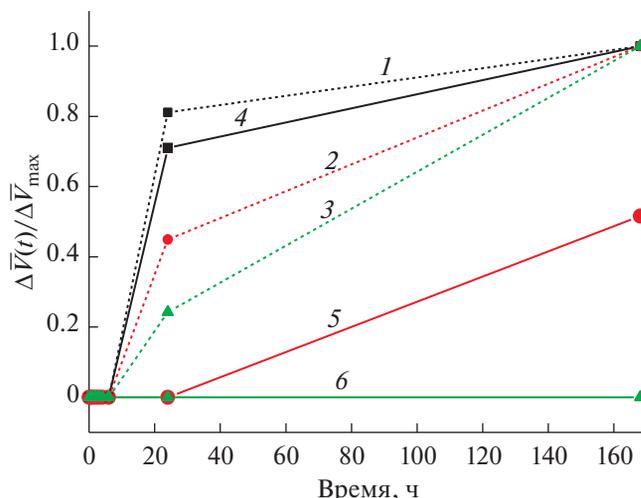


Рис. 6. Кинетические кривые роста свеже синтезированных ультрамалых НЧ золота в присутствии гидроксида натрия (сплошные линии) и аммиачной воды (прерывистые линии) в концентрации 5.5×10^{-2} (1, 4), 4.8×10^{-3} (2, 5), 9.5×10^{-4} (3, 6) М.

симетил)фосфином $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ с образованием фосфиновых комплексов золота(I), стабилизирующих ультрамалые частицы золота. О присутствии комплексных ионов Au(I) и Au(III) в золе Даффа свидетельствует и работа другой группы ученых [17]. На наш взгляд, одной из причин наблюдаемого нами поведения системы может быть разрушение аммиаком фосфиновых комплексов золота и, возможно, формирование его аммиачных комплексов, стабилизирующих новые крупные частицы Au.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты свидетельствуют о том, что путем добавления аммиачной воды к фосфониевому золю золота можно индуцировать его агрегацию и, варьируя концентрацию аммиака, а также время “старения” (предварительной выдержки) золя, управлять размером его частиц. При этом показано, что определяющую роль в протекании процесса укрупнения частиц Au играют катионы NH_4^+ .

С применением модели КДМА для системы, содержащей ультрамалые частицы золота и 1.1 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, установлен агрегативный механизм роста НЧ, а для остальных систем – смешанный механизм, включающий также оствальдовское созревание.

Наиболее вероятным объяснением влияния аммиачной воды на фосфониевый золь золота является разрушение стабилизирующих частицы фосфиновых комплексов золота с последующим формированием его аммиачных комплексов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarfraz N., Khan I. // Chem. Asian J. 2021. V. 16. P. 720.
2. Bogireddy N.K.R., Pal U., Martinez Gomez L., Agarwal V. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 24819.
3. Suchomel P., Kvitek L., Pucek R., Panacek A., Halder A., Vajda S., Zboril R. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 4589.
4. Bastús N.G., Comenge J., Puentes V. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 11098.
5. Piella J., Bastús N.G., Puentes V. // Chem. Mater. 2016. V. 28. 1066.
6. Brown K.R., Natan M.J. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 726.
7. Oldenburg S. J., Averitt R. D., Westcott S. L., Halas N. J. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 288. P. 243.
8. Дементьева О.В., Карцева М.Е., Сухов В.М., Рудой В.М. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 38.
9. Duff D.G., Baiker A. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 2301.
10. Wang F., Richards V.N., Shields S.P., Buhro W.E. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 5.
11. Price F.P., Wendorff J.H. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 2839.
12. Wette P., Schope, H.J., Palberg T. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 174902.
13. Escuer P.B. // Microstructural characterization and modelling in primary crystallization. PhD Thesis. UPC. Barcelona. 2007.
14. Berning D.E., Katti K.V., Barnes C.L., Volkert W.A. // Chem. Ber./Recueil. 1997. V. 130. P. 907.
15. Mohr F., Sanz S., Vergarab E., Cerradab E., Laguna M. // Gold Bull. 2006. V. 39. P. 212.
16. James B.R., Lorenzini F. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 420.
17. Чумаков Д.С., Пылаев Т.Е., Авдеева Е.С., Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3–4. С. 81.