

МИКРОСТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ГИДРОЗОЛЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

© 2021 г. Р. А. Камышинский^{1,2}, Н. М. Кузнецов², П. В. Лебедев-Степанов^{1,3,*}, А. С. Степко¹,
С. Н. Чвалун², А. Л. Васильев^{1,2}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: petrls@mail.ru

Поступила в редакцию 19.09.2020 г.

После доработки 19.09.2020 г.

Принята к публикации 09.10.2020 г.

Проведено комплексное исследование водного раствора наночастиц золота (средний размер частиц 6 нм) в цитратном буфере с изучением его реологии, а также структуры методами электронной и атомно-силовой микроскопии. Обнаружено отклонение реологического поведения гидрозоля от ньютоновских свойств даже при небольших концентрациях наночастиц золота. Анализ результатов, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, позволил объяснить особенности реологического поведения гидрозоля.

DOI: 10.31857/S0023476121040093

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованиям и разработкам в области функциональных материалов и устройств, ключевыми элементами которых являются упорядоченные микро- и наноструктурированные покрытия, обусловлен технологическим потенциалом их применения. Одним из перспективных направлений в электронно-вакуумной технике является создание однородных упорядоченных слоев наночастиц (НЧ) на основе углерода, полупроводников или металлов на различных подложках [1–3].

Согласно [4] технология нанесения тонких пленок из раствора методом центрифугирования при надлежащем выборе режима позволяет получать на подложках высокоориентированного Ni–W-сплава одиночные кристаллиты детонационных наноалмазов (ДНА) в дезагрегированном виде. Однако при использовании высокоскоростных режимов нанесения и формирования пленки из раствора, отвечающих большим сдвиговым напряжениями, может нарушаться ламинарность течения раствора. При этом учет неньютоновских свойств коллоидных растворов (зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига, наличие предела текучести) может иметь существенное значение для оптимизации свойств получаемых покрытий.

Для понимания природы возникновения неньютоновских свойств раствора необходимо исследовать его структуру не только по косвенным данным, указанным изготовителем в составе раствора. Наиболее полную информацию можно получить с помощью микроскопических данных без исключения действия растворителя.

Растворы коллоидного золота применяют не только в катализе, при создании покрытий в оптике и в области функциональных материалов, но и в биотехнологии и в качестве носителей лекарственных препаратов для направленной доставки [5, 6]. Поэтому исследование структурной организации частиц Au в гидрозоле и особенности реологического поведения являются актуальной научной задачей как с теоретической, так и с практической точек зрения. Области применения и физико-химические свойства гидрозолей НЧ золота существенно зависят от стабильности растворов, в частности агрегационной устойчивости и размеров частиц. В настоящее время широко применяется классический метод восстановления Au из хлорсодержащих комплексов или солей в среде цитратного буфера [7]. Такие растворы устойчивы в течение нескольких недель [8], и структура цитратных слоев стабилизированных частиц хорошо изучена [9]. Однако для увеличения срока агрегационной устойчивости в растворе НЧ Au вводят различные стабилизирующие добавки, часто поверхностно-активные вещества

(ПАВ). Причем в коммерчески доступных продуктах химическая природа добавок не раскрывается и защищена патентным правом. Принципиально важным фактором применения таких растворов, особенно с точки зрения электронно-вакуумной техники, становятся их реологические характеристики и структурная организация.

ПРИБОРЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования выбран стабилизированный гидрозоль НЧ Au в цитратном буфере (Sigma Aldrich, США). Заявленный производителем размер частиц (core size) составляет 4–7 нм при среднем гидродинамическом диаметре 14–25 нм. Содержание частиц в растворе не менее $4.92\text{--}6.01 \times 10^{13}$ в мл, что соответствует концентрации ~ 0.01 мас. % (принимая плотность золота 19.32 г/мл).

Измерения распределения частиц по размерам проводили методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе “Zetasizer Nano ZSP” (“Malvern Instruments Ltd”, США). Анализатор оснащен He–Ne-лазером с длиной волны 632.8 нм, фотодетектор расположен под углом 173° . Распределения гидродинамических диаметров НЧ Au в суспензиях рассчитывали из автокорреляционных функций интенсивности рассеянного света с использованием программного обеспечения “Zetasizer software”. Суспензии помещали в кварцевую кювету толщиной 10 мм. Измерения проводили при 20°C .

Спектрофотометрические измерения проводили с использованием спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 830–310 нм, длина оптического пути составляла 10 мм.

Реологическое поведение образца в сравнении с буфером (дистиллированная вода) исследовали с помощью ротационного вискозиметра Physica MCR 501 (Anton Paar, Германия) на измерительной геометрии “двойной зазор” в режимах контролируемой скорости сдвига при нахождении кривых течения и вязкости в широком диапазоне скоростей сдвига от 1 до 1000 с^{-1} . Время измерения на точку с ростом скорости сдвига изменяли по логарифмическому закону от 300 до 1 с.

Для проведения исследований с помощью атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) гидрозоль Au наносили методом центрифугирования (*spin-coating*) в установке Chemat Technology Spin-Coater KW-4A на подложки высоко ориентированного Ni–W-сплава и/или электронно-микроскопические медные сетки с углеродной пленкой соответственно. Ni–W-подложки были подготовлены в виде квадратных фрагментов размером 5×5 мм. Перед нанесением раствора подложки промывали спиртом и закрепляли на стеклянной подлож-

ке. Раствор НЧ Au (20 мкл) наносили на неподвижную подложку установки для центрифугирования без предварительного распределения при 4000 об./мин. Время индукции с момента нанесения до начала центрифугирования составляло 30 с, вращение проводили в течение 1 мин.

Изображения поверхности металлических подложек получены в растровом электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 660 (ThermoFisher Scientific, США). Частицы исследованы в просвечивающем электронном микроскопе Osiris (ThermoFisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении в 200 кВ.

АСМ-изображения получали с помощью микроскопа Multimode 8 (Veeco Instruments, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения параметров частиц в гидрозоль, заявленных производителем, а также выявления влияния напряжения сдвига на структурную организацию частиц методом ДРС были получены распределения гидродинамических радиусов частиц до и после реологических испытаний. На распределении по размерам от интенсивности рассеянного света (рис. 1а) наблюдаются два максимума с размерами 15 ± 3 и 185 ± 92 нм, что свидетельствует о наличии двух фракций частиц. Фракция с меньшим размером соответствует заявленным производителем индивидуальным НЧ Au, вторая фракция, очевидно, связана с образованием агрегатов. Тем не менее известно, что интенсивность рассеяния крупных объектов существенно выше, чем малых [10]. Поэтому число таких агрегатов не велико и при перестроении распределения по размерам от числа частиц наблюдается только один максимум 12 ± 2 нм (рис. 1б). Отметим, что гидродинамический радиус, определяемый методом ДРС в растворе, обычно несколько выше, чем реальные размеры частиц, что связано с наличием сольватных оболочек, которые воспринимаются прибором как единое целое с частицей. Сопоставления результатов измерений распределения по размерам, проведенные до реологических измерений и после них, идентичны, что указывает на отсутствие необратимых структурных изменений при действии сдвиговых напряжений.

Сопоставление спектрофотометрических измерений (рис. 2) с данными [11] также подтверждает размер частиц, указанный производителем. Максимум поглощения наблюдается при длине волны 520 нм, что характерно для растворов НЧ Au размером 13.3 ± 0.6 нм.

Исследование методом ПЭМ (рис. 3) демонстрирует монодисперсность НЧ Au с размерами в диапазоне 3–6 нм, что соответствует сопроводительной документации от производителя.

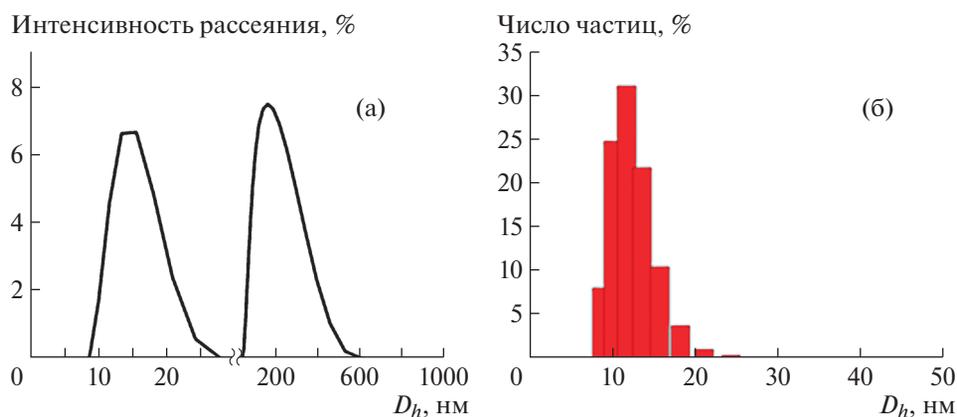


Рис. 1. Распределения гидродинамических диаметров D_h наночастиц золота от интенсивности рассеянного света (а) и числа частиц (б).

Отметим, что при переносе на подложку частицы формируют отдельно лежащие группы — островки, включающие в себя несколько десятков частиц. Вариации контраста показывают, что частицы на сетке располагаются не в один слой, а в два (вставка на рис. 3а) и даже в три слоя, о чем однозначно свидетельствует масс-толщинный контраст рис. 3а. ПЭМ-изображения, полученные с высоким разрешением (рис. 3б), показывают сравнительно обычные изображения частиц с осями зон, близкими к [011] и [001]. В частицах наблюдаются характерные для золотых частиц двойники и дефекты упаковки.

Для исследования распределения частиц при нанесении растворов методом центрифугирования важным фактором становится морфология исходной подложки. Наличие существенных неоднородностей может приводить к нежелательной агрегации и неравномерному распределению

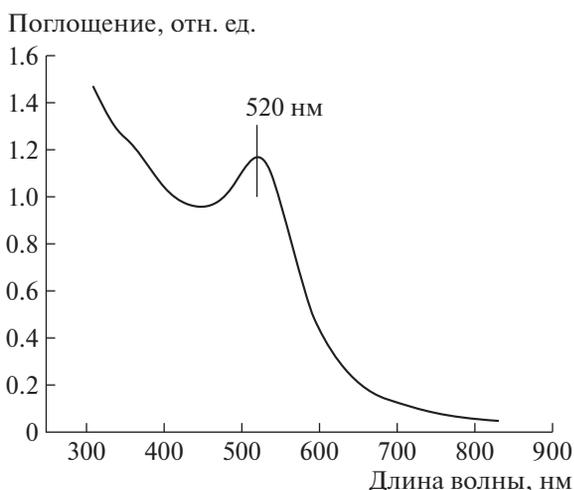


Рис. 2. Спектр поглощения исследуемого раствора наночастиц золота.

частиц по поверхности. Поэтому морфология используемых в работе Ni–W-подложек была предварительно исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). На рис. 4 представлена поверхность подложки $Ni_{95}W_5$ при различном увеличении. На изображении с малым увеличением различаются отдельные зерна, характеризующиеся разным контрастом, связанным с различной ориентацией зерен. Размеры зерен составляют ~ 20 – 100 мкм. Исследование поверхности с большим увеличением вне границ между зернами не выявило шероховатостей или других дефектов. По-видимому, влияние границ зерен на подложках будет локальным и не окажет существенного воздействия на распределение НЧ Au на подложке.

Данные, полученные с помощью АСМ при меньшем увеличении, свидетельствуют, что на Ni–W-подложке с атомным упорядочением частицы также располагаются в виде островковых кластеров (рис. 5).

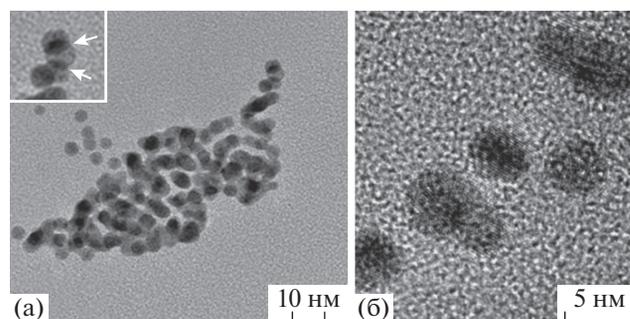


Рис. 3. ПЭМ-изображения частиц золота на углеродной пленке: а — группа частиц, на вставке показана частица, расположенная над двумя другими, области перекрытия указаны стрелками; б — изображение частиц с высоким разрешением.

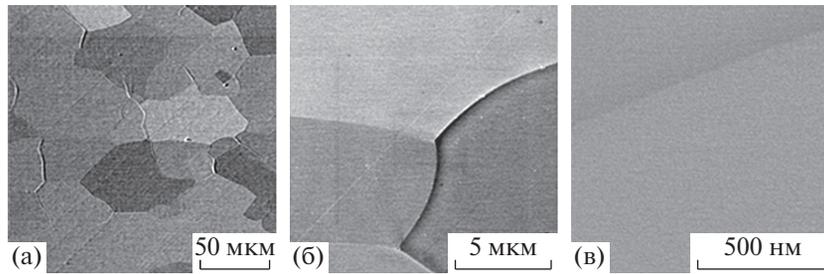


Рис. 4. РЭМ-изображение поверхности подложки Ni–W, полученное во вторичных электронах: а – различаются отдельные зерна; б – границы между зернами – отчетливо видна клинообразная впадина; в – с большим увеличением – поверхность выглядит гладкой.

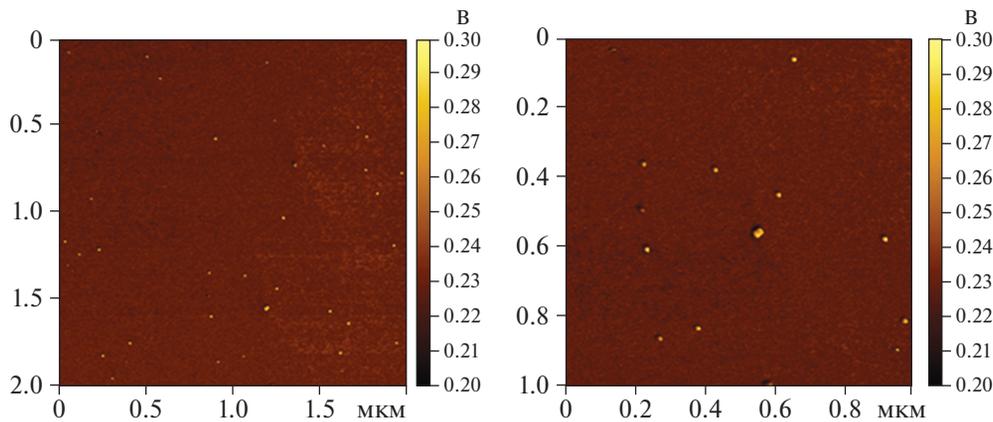


Рис. 5. АСМ-изображения, демонстрирующие островковое распределение наночастиц золота на подложке Ni–W.

Точность измерения реологических параметров, особенно при низких скоростях сдвига, помимо прочих факторов существенно зависит от времени измерения. Поэтому для выбора режима измерения были проведены предварительные тесты. После оптимизации режима измерения были получены кривые течения (рис. ба) и вязкости (рис. бб) гидрозоля НЧ Au по сравнению с дисперсионной средой (дистиллированная вода).

Отметим, что низковязкие вещества являются сложным объектом исследования, особенно в области низких скоростей сдвига (на графиках наблюдается разброс точек). Известно, что вода – это ньютоновская жидкость – вязкость при течении не зависит от скорости сдвига, а напряжение сдвига при увеличении скорости сдвига возрастает линейно (уравнение Ньютона):

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \tag{1}$$

где τ – напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, η – вязкость. Полученные зависимости для воды аппроксимированы уравнением Ньютона. Наблюдается хорошее соответствие модели и экспериментальных данных. Полученное значение вязкости составляет 0.00098 Па с, что близко к

литературному значению 0.001 Па с. Достоверность аппроксимации R^2 составила 0.9995.

При переходе к золю НЧ Au характер течения образца изменяется: наблюдается отклонение от ньютоновского поведения в области малых скоростей, что может быть связано с появлением слабой упругой составляющей. Кривая вязкости носит ниспадающий характер с последующим выходом на плато. Отметим, что численно снижение значений не велико, и при скорости 1 с^{-1} вязкость гидрозоля превышает вязкость воды всего в 4 раза. На кривой течения, в свою очередь, наблюдается слабое отклонение значений от линейной зависимости в сторону больших величин. Подобное поведение характерно для вязкоупругих жидкостей и может быть аппроксимировано различными реологическими моделями [12]. Полученные результаты были аппроксимированы моделями Бингама:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \tag{2}$$

и Гершеля–Балкли:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n, \tag{3}$$

где τ_0 – параметр, имеющий смысл предельного напряжения сдвига (предела текучести), n – по-

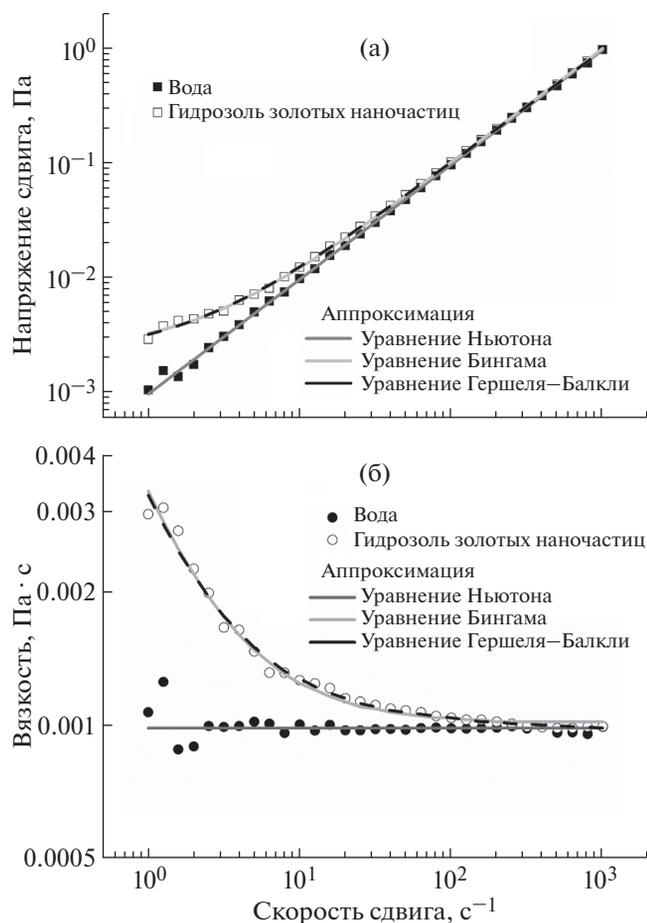


Рис. 6. Кривые течения (а) и вязкости (б) гидрозоля наночастиц золота по сравнению с дистиллированной водой. Линиями показаны аппроксимации соответствующими уравнениями.

казатель степени. Очевидно, что модель Гершеля–Балкли является более гибкой и переходит в модель Бингама при n , равном единице. Из рис. 6 видно, что обе модели достаточно адекватно описывают экспериментальные данные с крайне высокой достоверностью аппроксимации R^2 . Отметим, что уравнение Гершеля–Балкли дает более точную аппроксимацию значений вязкости в области высоких скоростей сдвига. Рассчитанные параметры уравнений приведены в табл. 1.

Интересно сравнить полученные параметры с измерениями, сделанными ранее для наночастиц ДНА с положительным ζ -потенциалом и размером 4–5 нм (рис. 7) [13]. Из представленных данных видно, что все образцы проявляют неньютоновские свойства и значения вязкости снижаются с увеличением скорости сдвига. На рисунке приведены значения вязкости, полученные аппроксимацией по уравнению Бингама. Кроме того, в случае частиц ДНА отклонение от ньютоновского поведения возрастает с ростом concentra-

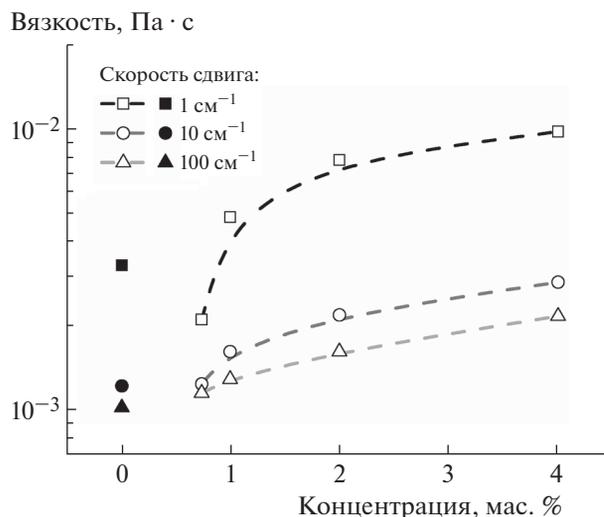


Рис. 7. Зависимость вязкости гидрозолей детонационных наноалмазов (пустые значки) и золота (закрашенные) от концентрации при различных скоростях сдвига.

ции, что наиболее наглядно проявляется при низкой скорости сдвига 1 с^{-1} (рис. 7).

Сравнение реологических данных по растворам обоих типов частиц показывает, что вязкость гидрозоля НЧ Au при низких скоростях сдвига и концентрации ~ 0.01 мас. % оказывается выше, чем вязкость гидрозоля ДНА при концентрации 0.74 мас. %, и составляет $3.31 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ по сравнению с $2.12 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Различие массовых концентраций алмаза и золота составляет более чем 70 раз, при этом, учитывая близкие размеры частиц и существенное различие в плотности (плотность алмаза 3.51 г/см^3 , а золота — 19.32 г/см^3), получается, что объемные концентрации будут иметь разрыв еще примерно в 5 раза больший. В случае ДНА отклонение от ньютоновского поведения при малых концентрациях (менее 1 мас. %) было объяснено за счет взаимодействия частиц между собой и формирования цепочек и слабой перколяционной сетки, что позднее было подтверждено методом криоэлектронной микроскопии [14].

Однако в случае гидрозоля НЧ Au концентрация частиц существенно меньше и образование перколяционной сетки является крайне невероятным, если не невозможным. Как было отмечено

Таблица 1. Параметры суспензии наночастиц золота

Параметр	τ_0 , Па	η , Па·с	n	R^2
Модель Гершеля–Балкли	0.00217	0.00107	0.9865	0.9999
Модель Бингама	0.00230	0.00100		0.9992

но ранее, для стабилизации НЧ Au в буферных растворах часто дополнительно применяют различные ПАВ. При этом концентрация добавок существенно превышает концентрации Au. Известно, что ПАВ могут изменять реологическое поведение дисперсных систем, в таком случае при наличии ПАВ в гидрозоль золота отклонение реологического поведения не является удивительным.

Можно предположить, что именно наличие значительного объема органического компонента в растворе отвечает за сильно выраженное проявление неньютоновских свойств жидкости при сравнительно небольшом количестве НЧ Au. В то же время результаты ПЭМ- и АСМ-исследований указывают на возможность образования кластеров частиц Au, которые также могут изменять свойства гидрозоля Au. Подобные зависимости могут быть выявлены только с привлечением дополнительных методик и требуют отдельных исследований.

ВЫВОДЫ

Классические методы ПЭМ и АСМ позволяют установить структуру пленок наночастиц золота, полученных при нанесении на подложку методом центрифугирования (островковые образования), и могут косвенно свидетельствовать о структурной организации гидрозоля. Наблюдаемые отклонения реологического поведения гидрозоля наночастиц золота с концентрацией порядка 0.01 мас. % могут быть связаны с формированием кластеров и цепочек взаимодействующих частиц золота, а также присутствием стабилизирующих добавок высокомолекулярных веществ. Подчеркнем, что подобная структура раствора может быть характерна и для других коллоидных растворов металлических наночастиц, в том числе стабилизированных ПАВ.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ “Курчатовский институт” Е.В. Разуваевой, С.Н. Малахову и Д.Р. Стрельцову за помощь в проведении исследований методами динамического рассеяния света, спектрофотометрии и атомно-силовой микроскопии соответственно, а также А.А. Коровину за помощь с оптимизацией методики получения покрытий методом центрифугирования.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-02-00937).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев-Степанов П.В., Дидейкин А.Т., Чвалун С.Н. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 801. <https://doi.org/10.1134/S0023476119050138>
2. Alivisatos A.P. // Science. 1996. V. 271. P. 933. <https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>
3. Лебедев-Степанов П.В., Дидейкин А.Т., Чвалун С.Н. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2018. № 2. С. 46. <https://doi.org/10.7868/S0207352818020075>
4. Лебедев-Степанов П.В., Молчанов С.П., Васильев А.Л. и др. // ЖТФ. 2016. № 3. С. 83.
5. Yeh Y.-C., Creran B., Rotello V.M. // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 1871. <https://doi.org/10.1039/c1nr11188d>
6. Khan A.K., Rashid R., Murtaza G., Zahra A. // Trop. J. Pharm. Res. 2014. V. 13. № 7. P. 1169. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v13i7.23>
7. Turkevich J., Stevenson P., Hillier J. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 670. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>
8. Кориунов А.В., Каишкан Г.В., Нгуен Х.Т.Т., Зьонг Ш.В. // Изв. Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. № 3. С. 12.
9. Park J.-W., Shumaker-Parry J.S. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 1907. <https://doi.org/10.1021/ja4097384>
10. Tomaszewska E., Soliwoda K., Kadziola K. et al. // J. Nanomater. 2013. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2013/313081>
11. Ivanov M.R., Bednar H.R., Haes A.J. // ACS Nano. 2009. V. 3. № 2. P. 386. <https://doi.org/10.1021/nn8005619>
12. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
13. Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Stolyarova D. Yu. et al. // Diam. Relat. Mater. 2018. V. 83. P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.02.006>
14. Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Bakirov A.V. et al. // Carbon. 2020. V. 161. P. 486. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.054>