

PACS numbers: 81.10.Dn, 81.16.Fg, 81.20.Fw, 82.35.Pq, 82.70.-y, 87.83.+a

Кинетика роста монокристаллов золота в водном растворе золотохлористоводородной кислоты и полисахаридов

В. Р. Эстрела-Льопис, Т. И. Бородинова

*Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 42,
03142 Киев, Украина*

Ранее нами методом, аналогичным методу Фарадея (восстановление ионов золота из водных растворов при нормальных условиях), получены нано- и микрокристаллы золота в форме плоских правильных треугольников, шестиугольников и треугольников с симметрично усеченными вершинами. В ходе исследований (оптическая микроскопия) кинетики (в период 3–26 часов) роста монокристаллов золота при таком методе их синтеза показано, что в период с 3 до 6 часа роста размер кристалла увеличивается по линейному закону; при этом средняя скорость роста кристаллов составляет ~ 1 мкм/час = $2,7 \text{ \AA}/\text{сек}$, т.е. каждую секунду осаждается примерно один монослой атомов золота. Показано, что за 8 часов в системе образуется $1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ кристаллов золота со средним линейным размером 5 мкм. При этом концентрация всех кристаллов, различимых ($a \geq 100 \text{ нм}$) в темном поле оптического микроскопа ($\times 252$), составляет $3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. Аналитические определения показали, что за 8 часов из раствора переходит в монокристаллы до 7% золота. Показано, что в кинетике роста монокристаллов золота можно выделить три стадии: на начальной стадии кристаллы растут по параболическому закону, далее следует стадия линейного роста и, наконец, насыщение наступает после 6–8 часов роста.

Раніше нами методою, аналогічною методі Фарадея (віднова йонів золота з водних розчинів за нормальних умов), одержано нано- і мікрокристали золота у формі пласких правильних трикутників, шестикутників і трикутників із симетрично зрізаними вершинами. У ході дослідження (оптична микроскопія) кінетики (в період 3–26 годин) росту монокристалів золота при такій методі їх синтезу показано, що в період з 3 до 6 години росту розмір кристалу збільшується за лінійним законом; при цьому середня швидкість росту кристалів становить ~ 1 мкм/год. = $2,7 \text{ \AA}/\text{сек}$, тобто кожну секунду осаджується приблизно один моношар атомів золота. Показано, що за 8 годин у системі утворюється $1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ кристалів золота з середнім розміром 5 мкм. При цьому концентрація кристалів, видимих ($a \geq 100 \text{ нм}$) у темнім полі оптичного микроскопу ($\times 252$), становить $3 \cdot 10^6$

см⁻³. Аналітичні дослідження показали, що за 8 годин із розчину в монокристали переходить до 7% золота. Показано, що в кінетиці росту монокристалів золота можна виділити три стадії: на початковій стадії кристали ростуть за параболічним законом, далі — стадія лінійного росту і, на самкінець, насичення настає після 6–8 годин росту.

Earlier, we obtained nano- and microcrystals of gold by a method similar to Faraday's method (reduction of ions of gold from aqueous solutions at normal conditions). These crystals have a shape of flat regular triangles, hexagons and triangles with symmetrically cut vertices. Optical-microscopy investigation of the kinetics of gold single-crystals' growth within the period of 3–26 hours is carried out. As shown, during the period from 3 to 6 hours, the size of a crystal is increasing under the linear law. Thus, the average rate of crystal growth is ~ 1 micron/hour = 2.7 \AA/s , *i.e.* about one monolayer of gold atoms is settled each second. Gold crystals in amount of $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ with an average linear size of 5 microns are formed for 8 hours in the system. Thus, concentration of all crystals, which are observable ($a > 100 \text{ nm}$) in a dark field of an optical microscope ($\times 252$), is $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. The analytical investigations show that up to 7% of gold from the solution passes into single crystals for 8 hours. It is possible to select three stages in kinetics of gold-crystal growth: at an initial stage, the crystals grow under the parabolic law, then the stage of linear crystal growth follows and, at last, saturation occurs after 6–8 hours of crystal growth.

Ключевые слова: микро- и нанокристаллы золота, кинетика роста, полисахариды.

(Получено 30 ноября 2006 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1, 2] на основе анализа особенностей явления биоминерализации золота микроорганизмами нами был предложен и обоснован метод синтеза монокристаллов золота в диапазоне нано-микроразмеров из смеси водных растворов золотохлористоводородной кислоты и анионных полиэлектролитов, — полисахаридов, — микробного происхождения, которые использовались в качестве восстановителей-стабилизаторов. Монокристалличность полученных кристаллов подтверждена методом электронной дифракции. Методом атомной силовой микроскопии установлено, что толщина плоских монокристаллов золота во всем диапазоне размеров не превышает 40 нм. Показано, что монокристаллы золота размером до 100 нм образуются в первые 20 мин и достигают среднего размера 5 мкм в течение 6–8 часов роста. На основе определения размеров отдельных (не одних и тех же) кристаллов в начальный период роста методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что на этой стадии рост кристаллов лимитируется диффузией в соответствии с механизмом тангенциального роста кристалла Франка–Косселя [3, 4]. Позднее в ра-

боте [5] предложен метод синтеза монокристаллов золота из раствора золотохлористоводородной кислоты в толуоле с добавками олеиламина или додециламина в качестве прекурсоров — мягких восстановителей, способных к комплексообразованию золота из раствора. Добавление четвертичных аммониевых солей (дидодецилдиметиламмоний бромида и тридодецилметиламмоний хлорида) в различных молярных соотношениях с первичным амином позволило здесь получать кристаллы золота с различной морфологией. Кристаллы золота размером в несколько микрон получены после 34 часов синтеза при температуре 81°C (в результате аналогичного синтеза, но при 110°C золото восстанавливалось в форме сферических частиц золя). Авторы этой работы отмечают, что получение кристаллов золота актуально не только в связи с их приложением, но важно для понимания фундаментальных механизмов, ответственных за явления кристаллизации металлов в диапазоне нано- и микро размеров. Кинетика роста кристаллов золота в этой работе не исследовалась.

Необходимо отметить, что делать окончательные выводы и оценки скорости роста нанокристаллов золота на начальной стадии роста путем измерения размера различных (отличных при каждой экспозиции) образцов [1], — электронная микроскопия требует высушенных препаратов, — не совсем корректно.

Поэтому целью данной работы является изучение кинетики роста кристаллов золота методом оптической микроскопии, что возможно для последующих этапов роста кристаллов. Такая задача была выполнена с помощью микрофотосъемки растущих кристаллов через определенные интервалы времени, начиная с 3 часа контакта смеси растворов золотохлористоводородной кислоты и полисахаридов *Chlorella vulgaris* в плоскопараллельной тонкой стеклянной ячейке.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плоскопараллельную ячейку $2,4 \times 3 \times 0,04$ см³ заполняли смесью водных растворов HAuCl_4 ('Sigma-Aldrich'), экзополисахаридов *Chlorella vulgaris* и герметизировали силиконовым герметиком. Синтез кристаллов проводили при оптимальном соотношении концентраций реагирующих веществ, температуре и освещении [1, 2]. Экзопполисахариды выделяли из культуральной среды микроводоросли *Chlorella vulgaris* согласно методике [6]. Наблюдения за ростом кристаллов золота на выделенном участке дна ячейки площадью 0,003 см² проводили в темном поле оптического микроскопа ЛЮМАН Р-1. Кристаллы золота фотографировали с помощью микрофотонасадки МФН-10 в период 3–26 часов с интервалом в один час. Микрофотографии растущих одиночных кристаллов получали с помощью цифрового фотоаппарата Cybershot F717 (SONY) с дополнительным 10-

тикратным увеличением. Указанные на фотографиях маркеры размера определяли с помощью масштабной линейки объект-микрометра, сфотографированной при том же увеличении.

Для определения количества золота, перешедшего из раствора в кристаллы, последние отделяли (после известного времени контакта) ультрафильтрацией на мембране УПМ 50 (установка AMICON 200) и методом атомной абсорбции (спектрофотометр С-115М1) определяли концентрацию золота в фильтрате.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты соответствующих наблюдений процесса образования и роста кристаллов золота представлены на микрофотографиях рис. 1, 3–5. Здесь цифрами 1–10 обозначены отдельные микрокристаллы золота, изменение размера которых контролировали с 3 по 8 час и на 20 и 26 час роста.

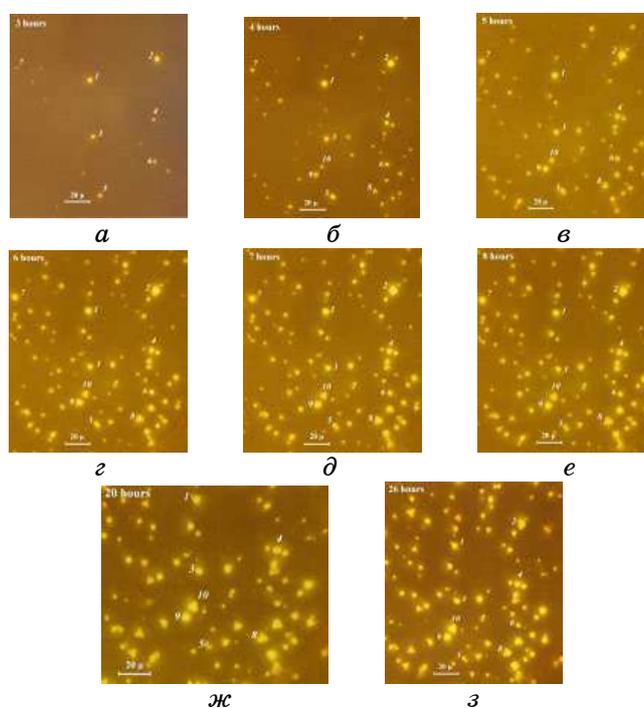


Рис. 1. Кинетика роста кристаллов (1–10) золота из смеси растворов золотохлористоводородной кислоты и экзополисахаридов *Chlorella vulgaris* в период с 3 по 26 час роста (а–з) (оптическая микроскопия). Толщина плоских монокристаллов золота не превышает 40 нм [1]. Цифрами 1–10 обозначены кристаллы, размер которых измеряли.

Как видно из рис. 1, за 6 часов наблюдений заметно увеличивается количество кристаллов, видимых в оптическом диапазоне (от 12 кристаллов на 3 час роста до 98 на 8 час) на участке площадью $0,003 \text{ см}^2$. Отсюда нетрудно оценить, что на 8 час (рис. 1) концентрация видимых в оптическом диапазоне микрокристаллов золота размером $a > 1 \text{ мкм}$ равна $n_{8 \text{ час}} = 0,8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. Ранее при исследовании кинетики образования кристаллов золота было показано, что за 8 час роста образуется $N_{8 \text{ час}} = 3 \cdot 10^6 \text{ кристаллов/см}^3$ [1]. Отличие (почти в 4 раза) между n и N объясняется тем, что результаты визуального подсчета, представленные в [1], включали в себя также видимые в темном поле микроскопа отблески кристаллов размером $0,05 < a < 1 \text{ мкм}$.

Оптическая микрофотография (рис. 1–8 час) не дает возможности различать такие кристаллы. Таким образом, зафиксированные на микрофотографиях после 8 часов роста кристаллы золота составляют только «надводную часть айсберга» — приблизительно 25% от их общего количества. Со временем такое отличие уменьшается, так как в процессе роста возрастает число кристаллов с линейным размером $a > 1 \text{ мкм}$.

После 8 часов роста кристаллов была экспериментально определена доля золота в таких кристаллах по сравнению с начальной концентрацией в смеси растворов золотохлористоводородной кислоты и полисахаридов (200 мг/дм^3 по золоту). После отделения кристаллов ультрафильтрацией было показано, что концентрация золота в фильтрате составляла 93% от исходной, т.е. в кристаллы за это время восстановлено 7% от исходного содержания золота.

Результаты исследования кинетики роста отмеченных на рис. 1 микрокристаллов золота 2–4 и 8–10, представлены на рис. 2. Здесь пунктирная кривая $\langle a \rangle$ показывает зависимость от времени в про-

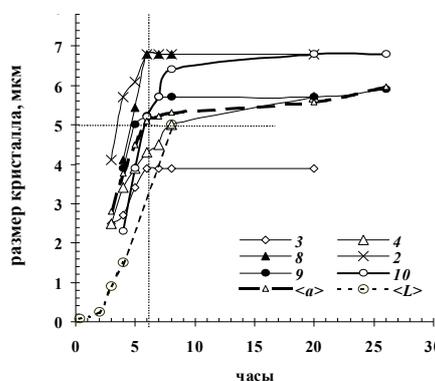


Рис. 2. Зависимость от времени линейного размера микрокристаллов (2–4, 8–10) золота и среднего линейного размера $\langle a \rangle$ кристаллов, изображение которых представлено на микрофотографиях рис. 1; изменение размера $\langle L \rangle$ кристаллов золота на начальной стадии роста [1, рис. 28].

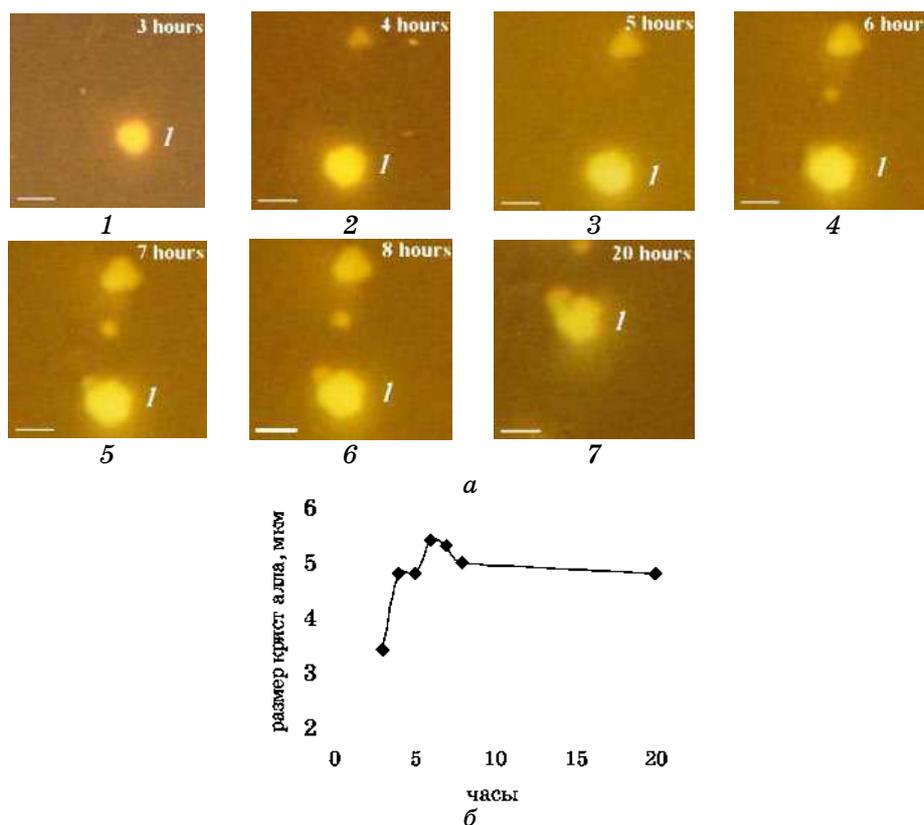


Рис. 3. Кинетика роста микрокристалла золота 1 (фрагмент рис. 1): *a* — оптическая микроскопия, бар — 4,5 мкм; *б* — зависимость размера микрокристалла золота 1 от времени.

цессе кристаллообразования среднеарифметического значения $\langle a \rangle$ линейного размера кристаллов 2–4 и 8–10; пунктирная кривая $\langle L \rangle$ проведена по данным об изменении размера кристалла золота на начальной стадии роста [1, рис. 30].

Как видно из кривых, приведенных на рис. 2, на 5–6 час роста кристаллы увеличиваются до размера 3,9–6,8 мкм (например, кристалл 3 и 2 соответственно) и далее их размер практически не изменяется. Средний размер $\langle a \rangle$ исследуемых кристаллов на 6 час равен 5 мкм. Из этих данных следует, что средняя скорость роста кристаллов по максимальному линейному размеру в период с 3 по 6 час равна ~ 1 мкм/час = $2,7 \text{ \AA}/\text{сек}$. Известно, что радиус атома золота по Полингу равен $1,5 \text{ \AA}$ (радиус иона — $1,37 \text{ \AA}$). Следовательно, на второй стадии роста монокристалла каждую секунду осаждается примерно один монослой атомов золота. После 5–6 часов контакта ско-

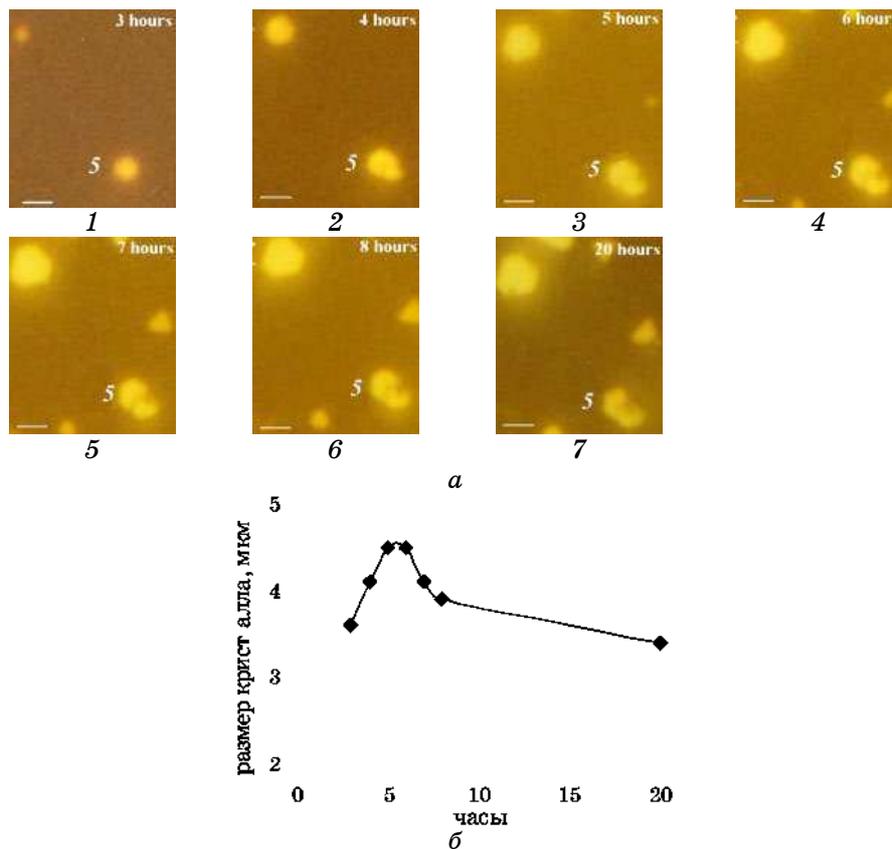


Рис. 4. Кинетика роста микрокристалла золота 5 (фрагмент рис. 1): *а* — оптическая микроскопия, бар — 4,5 мкм; *б* — зависимость размера микрокристалла золота 5 от времени.

росту роста кристаллов золота замедляется. Приведенные здесь результаты хорошо согласуются с данными исследования кинетики роста кристаллов работы [1, рис. 29].

Зависимость изменения размера микрокристаллов золота 1 и 5 (рис. 3, 4) со временем несколько отличается от кинетики роста кристаллов 2–4 и 6–10 (рис. 1). Как видно, кривая роста кристаллов 1 и 5 со временем проходит через максимум (рис. 3, б, 4, б). Анализ микрофотографий при цифровом увеличении — рис. 3, а, 4, а — показал, что в процессе роста с этими кристаллами контактируют соседние кристаллы золота. Это заметно для кристалла 1 в период с 6 по 20 час роста, а для кристалла 5 — в период с 4 по 20 час. Замедление роста кристаллов 1 и 5, изменение их формы, уменьшение размера (рис. 3 — 20 час) может быть связано с процессом срастания двух контактирующих кристаллов.

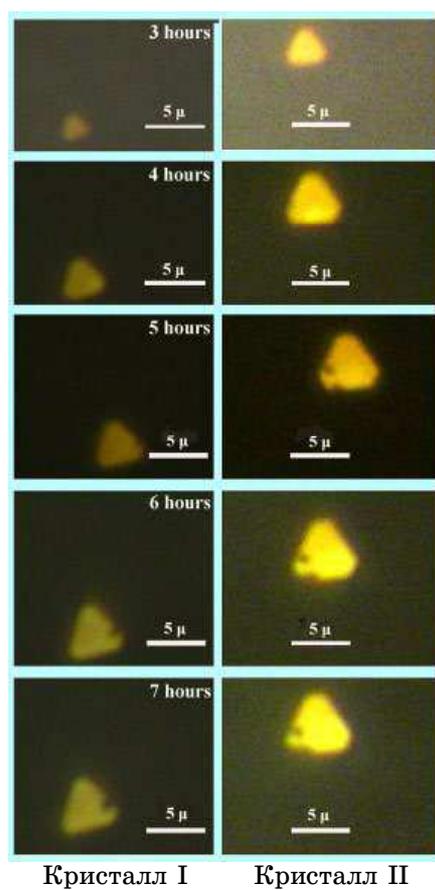


Рис. 5. Кинетика роста кристаллов (I и II) золота из смеси водных растворов золотохлористоводородной кислоты и экзополисахаридов *Chlorella vulgaris* в период с 3 по 7 час (оптическая микроскопия).

С целью более точного определения изменения размера микрокристаллов золота со временем был проведен контрольный эксперимент, в котором с интервалом в один час единичные кристаллы золота фотографировали цифровым фотоаппаратом Cybershot F717 (SONY) (рис. 5). Эти кристаллы росли в тех же условиях, что и кристаллы, представленные на микрофотографиях рис. 1. Результаты измерения размера этих микрокристаллов (I и II) в зависимости от времени приведены в табл. 1.

Как видно, более точные измерения показывают, что увеличение размера кристаллов происходит со скоростью ~ 1 мкм/час до 4 часа роста, а в период с 4 по 6 час эта скорость уменьшается и равна $\sim 0,5$ мкм/час.

Данные наблюдений за образованием и ростом кристаллов, пред-

ТАБЛИЦА 1. Кинетика роста одиночных кристаллов золота.

Время контакта реагирующих веществ, час		3	4	5	6	7
Максимальный линейный размер микрокристаллов золота, мкм	Кристалл I	2,2	3,4	4,0	4,4	4,7
	Кристалл II	3,5	4,7	5,0	5,3	5,6

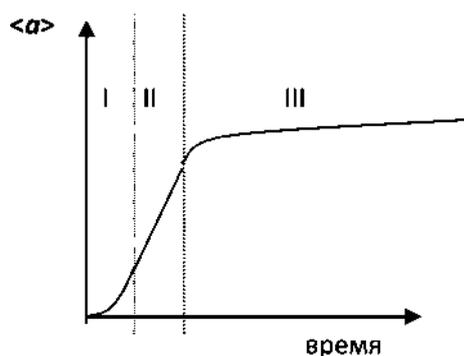


Рис. 6. Кинетика роста плоских монокристаллов золота: I — начальная стадия (параболический закон изменения размера); II — стадия линейного роста размера кристалла; III — стадия завершения роста.

ставленные на рис. 1, 3–5 не подтверждают вывод работы [1] о том, что микрокристаллы золота растут от треугольной А1 к шестиугольной А3 форме через промежуточную А2 — треугольник с симметрично усеченными вершинами. Все изображенные на этих фотографиях микрокристаллы за время наблюдений (с 3 по 26 час) изменяются только в размере, но сохраняют свою форму и симметрию. Наблюдаются единичные случаи изменения формы, возможно, это является следствием перекристаллизации — кристаллы 1, 5. Такие данные свидетельствуют о том, что каждая из форм (А1, А2, А3) для кристалла золота является стабильной, а вывод о возможности перехода форм А1 → А2 → А3 требует дополнительного независимого исследования.

Проведенные в [1] и настоящей работе исследования кинетики роста нано-микрокристаллов золота из смеси водных растворов золотохлористоводородной кислоты и полисахаридов позволяют заключить, что полная кривая зависимости изменения размера кристалла золота со временем имеет три характерные области: в начале роста изменение размера происходит по параболическому закону, следующая область — линейный рост, который на третьем этапе переходит в область насыщения, где размер не изменяется (рис. 6).

4. ВЫВОДЫ

В результате исследования кинетики роста плоских монокристаллов золота показано, что:

- монокристаллы золота со средним линейным размером $\langle a \rangle \sim 100$ нм образуются за первые 20 минут, кристаллы золота с $\langle a \rangle \sim 5$ мкм — при экспозиции 8 часов; на линейной стадии скорость роста монокристаллов золота составляет 0,5–1 мкм/час, что соответствует осаждению примерно одного монослоя атомов золота в секунду;
- полная кривая зависимости изменения размера кристалла золота со временем имеет три характерные области: в начале роста изменение размера происходит по параболическому закону, следующая область — линейный рост, который на третьем этапе переходит в область насыщения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Эстрела-Льопис, Т. И. Бородинова, И. Н. Юркова, *Коллоидно-химические основы нанонауки* (Ред. А. П. Шпак, З. Р. Ульберг) (Киев: Академперіодика: 2005), с. 238.
2. В. Р. Эстрела-Льопис, И. Н. Юркова, Т. И. Бородинова, *Способ получения монокристаллов благородного металла или его соли нано- и/или микро размеров* (Положит. реш. на заявку №а200603158. Заявл. 23.03.2006).
3. F. C. Frank, *Proc. Roy. Soc.*, **201A**: 586 (1950).
4. W. Kossel, *Nachr. Gesell. Wiss. Gottingen, Math.-Phys. Kl.*, **135** (1927).
5. X. Liu, N. Wu, B. H. Wunsch, R. J. Barsotti Jr, and F. Stellacci, *Small*, **2**, No. 8–9: 1046 (2006).
6. И. Я. Захарова, Л. В. Косенко, *Методы исследования полисахаридов микроорганизмов* (Киев: Наукова думка: 1982).