

PACS numbers: 61.46.Hk, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 81.10.-h, 81.16.Be

Кинетика кристаллизации золота при образовании и росте нанокристаллов в смеси первичных спиртов

Т. И. Бородинова, В. Н. Шилов

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

Изучена кинетика кристаллизации золота в оптимальных условиях образования и роста нанокристаллов-нанопризм при их синтезе в смеси этиленгликоля и этилового спирта. Определена зависимость суммарного объема нанокристаллов V от времени кристаллизации t при различных соотношениях прекурсора золотохлористоводородной кислоты и стабилизатора поливинилпирролидона. Полученная экспериментально зависимость $V = V(t)$ удовлетворительно описывается уравнением Колмогорова для предельного случая, когда зародыши кристаллов формируются в самом начале процесса кристаллизации, а скорость их роста не зависит от времени.

Вивчено кінетику кристалізації золота в оптимальних умовах утворення та росту нанокристалів-нанопризм при їх синтезі у суміші етиленгліколю й етилового спирту. Визначено залежність сумарного об'єму нанокристалів V від часу кристалізації t при різних співвідношеннях прекурсору золотохлористоводневої кислоти і стабілізатора полівінілпіролідону. Одержана експериментально залежність $V = V(t)$ задовільно описується Колмогоровим рівнянням для граничного випадку, коли зародки кристалів формуються на самому початку процесу кристалізації, а швидкість їх росту не залежить від часу.

The kinetics of gold crystallization in optimum conditions of formation and growth of nanocrystals-nanoprisms is studied during their synthesis in a mixture of ethylene glycol and ethyl alcohol. The dependence of the total volume of nanocrystals, V , on the time of crystallization, t , is studied for different ratios of the precursor of chloroauric acid and the stabilizer of polyvinylpyrrolidone. The experimentally obtained dependence $V = V(t)$ is satisfactorily described by the Kolmogorov equation for the limiting case, when the nuclei of crystals are formed at the beginning of the crystallization process, and their growth rate is independent on time.

Ключевые слова: нанокристаллы, золото, кинетика кристаллизации.

Ключові слова: нанокристали, золото, кінетика кристалізації.

Key words: nanocrystals, gold, crystallization kinetics.

(Получено 26 сентября 2015 г.; после доработки — 15 октября 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) золота с анизотропией формы обладают уникальными электронными и оптическими свойствами. Благодаря этому они находят широкое применение в нанoeлектронике, нанoфотонике, наномедицине, биодиагностике. Получение таких частиц интересует исследователей как с фундаментальной точки зрения, — изучение механизмов их образования и роста, возможностей управления формой и размером, — так и для решения прикладных задач [1–4]. Однако при этом в доступной литературе не представлены исследования кинетики кристаллообразования при выращивании нанокристаллов посредством полиольного синтеза (синтез в многоатомных спиртах).

Полиольный синтез наночастиц предполагает химическое восстановление ионов прекурсора до нульвалентных атомов и формирование наноструктур при использовании стабилизатора. Различные аспекты получения нанопризм золота полиольным методом рассмотрены в работах [5–13]. Как правило, дисперсионной средой и восстановителем ионов золота (прекурсор золотохлористоводородная кислота) является этиленгликоль, а стабилизатором образующихся частиц — поливинилпирролидон (ПВП). В работе [14] предложен способ получения нанопризм золота различной дисперсности в смеси первичных спиртов (этиленгликоля и этилового спирта), где в качестве прекурсора золота также используется HAuCl_4 , а в качестве стабилизатора и формообразующего фактора — ПВП. Добавление в маточную среду этанола позволило снизить температуру, при которой происходит процесс кристаллообразования, а подобранные соотношения этиленгликоля и этилового спирта, концентрации HAuCl_4 и ПВП дают возможность управлять линейным размером синтезированных нанокристаллов от десятков нанометров до десятков микрон при толщине 20–60 нм. Результаты исследования размеров, формы, структуры, элементного состава, механизмов роста полученных таким способом нанопризм золота представлены в работах [15, 16]. Однако кинетика роста нанокристаллов и образования кристаллической фазы золота при этом не исследовались.

Цель — изучить и проанализировать кинетику кристаллиза-

ции золота при формировании и росте нанокристаллов в смеси первичных спиртов.

2. ОБЪЕКТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Для синтеза нанокристаллов золота использовали золотохлористоводородную кислоту $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, поливинилпирролидон (М.м. = 29 кДа) — реактивы фирмы ‘Sigma-Aldrich’, этиленгликоль (чда, Германия) и этиловый спирт.

Кинетику кристаллизации исследовали в оптимальных условиях образования и роста нанопризм золота в смеси этиленгликоля и этанола (3:1) при двух значениях соотношения молярных концентраций стабилизатора поливинилпирролидона* и прекурсора золотохлористоводородной кислоты $[\text{ПВП}]:[\text{HAuCl}_4]$, равных 180 и 90. Синтез проводили в конических колбах, которые термостатировали в воздушном термостате при температуре $T = 80 \pm 1^\circ\text{C}$. Через определённые промежутки времени из ростовой смеси отбирали 15 см^3 суспензии и отфильтровывали кристаллы золота на гидрофобной мембране МФФК-0 (диаметр пор $0,05\text{ мкм}$). Методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на спектрофотометре С-115М1 (г. Сумы) определяли концентрацию ионов золота в маточной среде в начальный момент синтеза и оставшуюся в фильтрате на момент времени t . Концентрацию ионов пересчитывали на массу металла в 1 см^3 . Массу закристаллизованного золота определяли как:

$$\Delta m = m_0 - m_t,$$

где m_0 и m_t — соответственно масса золота в 1 см^3 маточной среды в начальный момент кристаллообразования и через время t , в течение которого формировались кристаллы. Объем $V(t)$ закристаллизованного за время t металла рассчитывали по формуле:

$$V(t) = \Delta m / \rho_{\text{Au}},$$

где $\rho_{\text{Au}} = 19,3\text{ г/см}^3$ — удельная плотность золота.

Теоретические кинетические зависимости закристаллизованного объёма золота, получены на основе минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных значений $V(t)$ и объёма $V_1(t)$, рассчитанного по уравнению Колмогорова (см. [17], формула (5с)). Это уравнение получено в предположении, что все зародыши кристаллов в количестве β на единицу объёма образу-

* Молярная концентрация поливинилпирролидона определялась на одно повторяющееся звено полимера.

ются в самом начале процесса кристаллизации за короткое (много меньшее, чем τ) время, а линейная скорость c роста отдельных кристаллов не зависит от времени ($c = \text{const}$):

$$V_1(t) = V_0 \left(1 - e^{-t^3/\tau^3}\right), \quad (1)$$

где V_0 — весь объём закристаллизовавшегося золота; τ — характерное время кристаллизации:

$$\tau = \left(3 / 4\pi\beta c^3\right)^{1/3}. \quad (2)$$

Зависимость объёмной скорости кристаллизации золота от времени находили как производную от выражения V_1 по времени:

$$\frac{dV_1(t)}{dt} = 3V_0 \frac{t^2}{\tau^3} e^{-t^3/\tau^3}. \quad (3)$$

Микрофотографии нанокристаллов золота получены методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на микроскопе JEM 100CX ('JEOL', Япония) с ускоряющим напряжением $U = 100$ кВ и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6060 ('JEOL', Япония, $U = 30$ кВ).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В смеси этиленгликоля и этанола зародыши нанокристаллов золота формируются из атомов, образующихся в результате химического восстановления ионов AuCl_4^- (прекурсор HAuCl_4) спиртом. При температуре $T = 80 \pm 1^\circ\text{C}$ восстановителем ионов золота в первую очередь является этиловый спирт, поскольку этиленгликоль проявляет восстанавливающие свойства при более высоких температурах [13, 18]. Формированию нанокристаллов золота в виде плоских нанопризм способствует стабилизатор-формообразователь поливинилпирролидон. Это неионогенный гидрофильный синтетический полимер, который в протоно-донорных растворителях, в частности в спиртах, образует комплексы с молекулами спирта за счёт карбонильных (C=O)-групп полимера [19]. Эти комплексы могут выступать центрами формирования зародышей при образовании и росте кристаллов. С другой стороны, ПВП способствует росту нанопризм золота (в его отсутствие образуются сферические частицы). Это происходит вследствие избирательной адсорбции молекул ПВП на гранях (111) кристалла золота, что вызывает затормаживание его роста в направлении [111]. Методом микрорамановской спектроскопии установлено

[16], что взаимодействие поливинилпирролидона с поверхностными атомами кристалла золота происходит за счёт не поделённой пары электронов атомов кислорода и азота пирролидонового кольца молекул ПВП. Вследствие селективной адсорбции ПВП преимущественный рост нанопризмы происходит в латеральном направлении — достраиваются боковые грани, что ведёт к уплотнению формируемого кристалла.

При соотношении молярных концентраций ПВП-стабилизатора и золотохлористоводородной кислоты $[\text{ПВП}]:[\text{HAuCl}_4]$ равном 180:1 за 5 часов синтеза получены нанопризмы золота со средним линейным размером $\langle a \rangle = 200\text{--}800$ нм (образец Au-2, рис. 1, б). При соотношении $[\text{ПВП}]:[\text{HAuCl}_4]$ равном 90:1 за 24 часа синтезированы нанопризмы со средним линейным размером $\langle a \rangle = 12\text{--}18$ мкм (образец Au-3, рис. 1, е). На рисунке 1 представлены микрофотографии нанопризм золота образцов Au-2 (рис. 1, а) и Au-3 (рис. 1, в–д) и гистограммы их распределения по размерам (рис. 1, б, е).

Как видно из представленных результатов, при больших концентрациях стабилизатора формируются нанопризмы меньших размеров (образец Au-2). Причиной этого явления может быть образование большего количества зародышей за счёт комплексов,

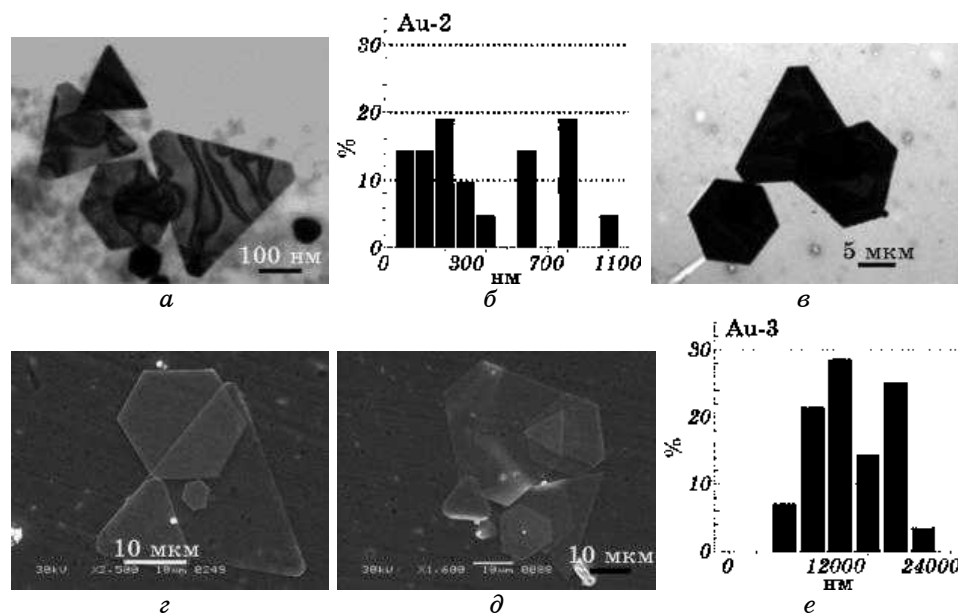


Рис. 1. Микрофотографии ТЭМ (а, в) и СЭМ (г, д) нанокристаллов золота и их распределение по размерам (б, е): образец Au-2 (а, б), образец Au-3 (в–е).¹

сформированных молекулами ПВП и спирта (см. выше) при соответствующих концентрациях реагентов.

Увеличение концентрации золота в маточной среде и продолжительности синтеза (образец Au-3) приводит к формированию более крупных по линейному размеру кристаллов золота. Кроме того, можно предположить, что в маточной среде с концентрацией ПВП в два раза ниже образуется меньшее число зародышей. Под влиянием этих факторов в ростовой среде формируются кристаллы с линейным размером на порядок большим, чем в образце Au-2.

Процесс восстановления ионов золота в присутствии ПВП-стабилизатора при температуре $T = 80 \pm 1^\circ\text{C}$ происходит не мгновенно, как в случае использования сильных восстановителей, например, боргидрида натрия, а постепенно, в течение нескольких часов. Так, процесс кристаллизации золота в образце Au-2 заканчивается в течение 5 часов, при этом в кристаллы переходит 82% золота (установлено методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии). В образце Au-3 в кристаллы переходит 91% золота за 24 часа.

Экспериментально установленные кинетические зависимости закристаллизованного объема золота $V(t)$ (обозначено точками) для образцов Au-2 и Au-3 представлены на рис. 2.

Теоретические кривые кристаллизации золота (сплошные линии на рис. 2) построены на основе минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных $V(t)$ и рассчитанных по

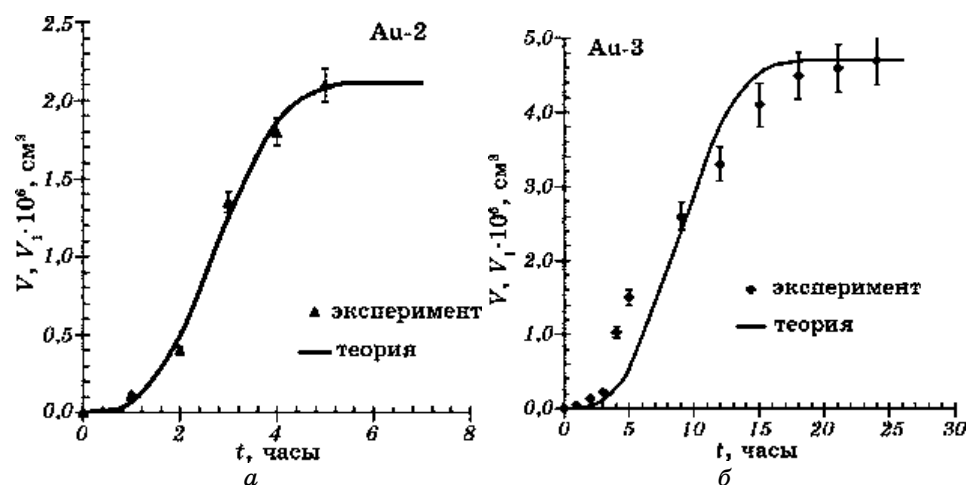


Рис. 2. Кинетика кристаллизации золота в смеси этанола и этиленгликоля (1:3) при $T = 80 \pm 1^\circ\text{C}$: а) образец Au-2 (молярное соотношение $[\text{ПВП}]:[\text{HAuCl}_4] = 180$); б) образец Au-3 ($[\text{ПВП}]:[\text{HAuCl}_4] = 90$).²

формуле (1) значений $V_1(t)$. Для обоих образцов зависимость закристаллизованного в маточной среде объема золота $V_1(t)$ от времени t имеет S -образный характер.

При достаточной продолжительности процесса кристаллообразования (при $t \gg \tau$), объем закристаллизованного металла $V_1(t)$ приближается к объёму V_0 . Такой объем V_0 закристаллизованной фазы теоретически мог бы образоваться при условии, что в маточной среде все ионы золота восстановлены до нульвалентных атомов, и из этих атомов сформированы кристаллы. Для образцов Au-2 и Au-3 рассчитанные V_0 составляют $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$ и $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$ соответственно. При расчётах колмогоровских кривых кристаллизации золота в качестве максимально возможного объема закристаллизованного металла для образца Au-2 была выбрана величина $V_1|_{t \gg \tau} = 0,82V_0 = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$, а для образца Au-3 — $V_1|_{t \gg \tau} = 0,91V_0 = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$. Такой выбор обусловлен экспериментально полученным результатом, что в образце Au-2 за 5 час восстанавливается и переходит в кристаллы 82% ионов золота, а в образце Au-3, где концентрация золотохлористоводородной кислоты в два раза выше, за 24 часа восстанавливается до атомарного металла и кристаллизуется 91% золота.

Сплошные кривые на рис. 2 построены по уравнению Колмогорова (1), где максимально возможный объем закристаллизованного металла для образцов Au-2 и Au-3 даётся величинами, приведёнными в предыдущем абзаце, а характерное время кристаллизации τ соответствует наименьшей сумме квадратов отклонений кривой от экспериментальных точек измерений и составляет $\tau_{\text{Au-2}} = 3,1$ и $\tau_{\text{Au-3}} = 10,1$ часов соответственно. Полученные результаты показывают, что процесс кристаллизации золота для образца Au-2 происходит в $\cong 3,2$ раза быстрее, чем для Au-3. Если скорость s роста кристаллов в Au-2 и Au-3 одинакова, то это означает, что в ростовой смеси с удвоенной концентрацией ПВП-стабилизатора (образец Au-2) образуется в 3,2 раза большее количество зародышей β .

Процесс кристаллизации металла характеризуется [20] объёмной скоростью кристаллизации v , которая зависит от времени кристаллообразования, температуры, при которой формируются кристаллы, скорости образования кристаллических зародышей и их количества, а также от линейной скорости роста кристаллов. Поскольку эта зависимость многофакторная, то вычленить влияние того или другого параметра очень сложно. Однако анализ суммарной скорости кристаллизации металла в условиях, когда изменяется только один параметр, может дать дополнительную информацию о том, как происходит процесс кристаллообразования в исследуемых условиях синтеза.

Зависимость объёмной скорости кристаллизации от времени t образцов Au-2 и Au-3 рассчитывали по формуле (3). Анализ этого выражения показывает наличие экстремума в зависимости от времени, и изгиб этой кривой — это точка максимума.

На рисунке 3 представлены теоретические кривые объёмной (суммарной) скорости кристаллизации золота образцов Au-2 и Au-3 с соотношением молярных концентраций $[\text{ПВП}]:[\text{HAuCl}_4]$ равном 180:1 и 90:1 соответственно.

Как видно из представленных кривых (рис. 3), максимальная объёмная скорость кристаллизации образца Au-2 в 1,4 раза выше, чем образца Au-3. Смещение кривой Au-2 влево относительно кривой Au-3 свидетельствует о более быстрой кристаллизации металла в образце Au-2. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными (рис. 2), которые показывают, что процесс роста кристаллов в образце Au-2 заканчивается приблизительно за 6 часов кристаллообразования, а в образце Au-3 — за 19 часов. В теории кристаллообразования [20] установленный факт связывают с образованием большего количества зародышей в ма-

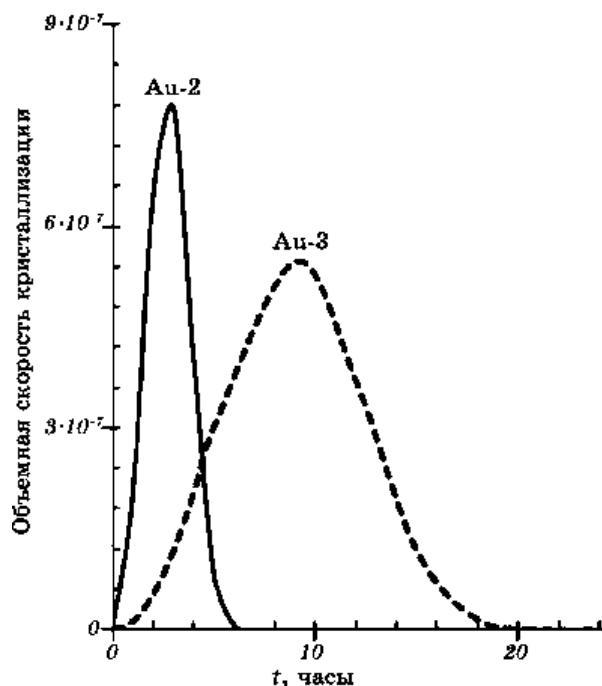


Рис. 3. Кинетика изменения объёмной скорости кристаллизации золота в смеси этиленгликоля и этилового спирта (3:1) при температуре $T = 80 \pm 1^\circ\text{C}$ образцов Au-2 (молярное соотношение $[\text{ПВП}]:[\text{HAuCl}_4] = 180$) и Au-3 ($[\text{ПВП}]:[\text{HAuCl}_4] = 90$).³

точной среде.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты и проведённые расчёты позволяют сделать вывод, что в смеси этиленгликоля и этилового спирта с соотношением (3:1) образуется больше зародышей и быстрее проходит процесс кристаллообразования в образце, где концентрация ПВП-стабилизатора в два раза выше; при этом остальные условия синтеза одинаковы.

4. ВЫВОДЫ

На основе статистической теории кристаллизации металла по Колмогорову [17] проведён анализ экспериментальных результатов исследования кинетики кристаллизации золота в оптимальных условиях образования и роста нанокристаллов-нанопризмов золота в смеси первичных спиртов — этиленгликоля и этанола. Показано, что процесс кристаллообразования в образце с соотношением молярных концентраций ПВП-стабилизатора и золотохлористоводородной кислоты [ПВП]: $[\text{HAuCl}_4]$, равном 180, происходит в 3,2 раза быстрее, и максимальная объёмная скорость кристаллизации золота в 1,4 раза выше, чем в образце, где [ПВП]: $[\text{HAuCl}_4]$ равно 90. Сделано предположение, что это связано с образованием большего количества зародышей в маточной среде.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, and L. M. Liz-Marzan, *Chem. Soc. Rev.*, **37**: 1783 (2008).
2. J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Métraux, J. I. Cutler, and C. A. Mirkin, *Small*, **5**, No. 6: 646 (2009).
3. P. R. Sajanlal, T. S. Sreeprasad, A. K. Samal, and T. Pradeep, *Nano Reviews*, **2**: 5883 (2011).
4. T. I. Borodinova, V. G. Kravets, and V. R. Romanyuk, *J. Nano-Electron. Phys.*, **4**, No 2: 02039 (2012).
5. C. Li, W. Cai, B. Cao, F. Sun, Y. Li, C. Kan, and L. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **16**: 83 (2006).
6. F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**: 3673 (2004).
7. M. Jiang, C. M. Cobley, B. Lim, and Y. Xia, *Material Matters*, **4**, No. 1: 8 (2009).
8. P. Zhao, D. Astruc, and N. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**: 1756 (2014).
9. X. Liu, N. Wu, B. H. Wunsch, R. J. Barsotti, and F. Stellacci, *Small*, **2**, Nos. 8–9: 1046 (2006).
10. T. Tang and I. W. Hamley, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **336**: 1 (2009).
11. H. Liu and Q. Yang, *Cryst. Eng. Comm.*, **13**: 2281 (2011).

12. C. Wang, C. Kan, J. Zhu, X. Zeng, X. Wang, H. Li, and D. Shi, *Journal of Nanomaterials*, **2010**: 9 (2010).
13. T. I. Borodinova and V. R. Estrela-Llopis, Patent №74344. Ukraine. IPC (2012.01) 7/00 S30V, S30V 29/64 (2006.01) .V82V 3/00. *A Method for Producing Single Crystals of Gold Nano- and/or Micro* / F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, N.A.S. of Ukraine. Stated 05.04.2012; published 25.10.2012. Bull. Number 20 (in Russian).
14. T. I. Borodinova, V. R. Estrela-Llopis, O. A. Marchenko, V. R. Romanyuk, *III International Sci. Conf. 'Nanostructured Materials-2012'* (St. Petersburg: 2012), p. 197 (in Russian).
15. T. I. Borodinova, V. I. Sapsay, and V. R. Romanyuk, *J. Nano- Electron. Phys.*, **7**, No. 1: 01032(10) (2015).
16. N. Kolmogorov, *Bull. Acad. Sci. USSR. Math. Ser.*, **1**, No. 3: 355 (1937) (in Russian).
17. M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, and T. Tsuji, *Chem. Eur. J.*, **11**: 440 (2004).
18. E. A. Bekturov and Z. H. Bakauova, *Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution* (Alma-Ata: 'Nauka' Kazakh SSR: 1981) (in Russian).
19. I. V. Mochalov, *Growing Optical Crystals* (St. Petersburg: ITMO: 2010) (in Russian).

*F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
42 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. The TEM (a, e) and SEM (z, d) microphotographs of gold nanocrystals and their size distribution (b, e): sample Au-2 (a, b); sample Au-3 (e-e).

² Fig. 2. The kinetics of crystallization of gold in a mixture of ethanol and ethylene glycol (1:3) at $T = 80 \pm 1^\circ\text{C}$: a) sample Au-2 (molar ratio [PVP]:[HAuCl₄] = 180); b) sample Au-3 (molar ratio [PVP]:[HAuCl₄] = 90).

³ Fig. 3. The kinetics of the change of volume crystallization rate for gold in a mixture of ethylene glycol and ethyl alcohol (3:1) at $T = 80 \pm 1^\circ\text{C}$: samples Au-2 (molar ratio [PVP]:[HAuCl₄] = 180) and Au-3 (molar ratio [PVP]:[HAuCl₄] = 90).