

УДК 546.59+546.7

DOI: 10.15372/KhUR20150212

Синтез и свойства наночастиц Co/Au и Ni/Au со структурой “ядро – оболочка”

Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}, Н. К. ЕРЕМЕНКО², В. Г. ДОДОНОВ¹, И. И. ОБРАЗЦОВА², А. Н. ЕРЕМЕНКО²

¹Кемеровский государственный университет,
ул. Красная, 6, Кемерово 650043 (Россия)

E-mail: zaharov@kemsu.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН,
Советский проспект, 18, Кемерово 650000 (Россия)

Аннотация

Наночастицы биметаллических систем Co/Au и Ni/Au синтезированы в водной среде на основе реакций восстановления – электрохимического замещения металлов. Структура “ядро – оболочка” доказана методами просвечивающей электронной микроскопии, оптической спектроскопии в видимой области и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР). По кривым МУР рассчитаны массовые функции распределения неоднородностей по размерам в приближениях однородных сферических частиц и структур “ядро – оболочка”. Показано, что строение частиц адекватно описывается в рамках модели “ядро – оболочка” сферической формы. На основании анализа профилей функции распределения частиц по размерам в рамках этой модели проведена оценка размерных и морфологических параметров частиц Co/Au, Ni/Au.

Ключевые слова: наночастицы металлов, синтез, системы “ядро – оболочка”, Co/Au, Ni/Au

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие значительное внимание уделяется получению магнитных наночастиц ввиду особенностей их свойств по сравнению с массивным материалом и широкой областью уже реализуемого и потенциального применения в оптике, электронике, магнитотехнике, катализе, биомедицине. Наноразмерные аналоги ферромагнетиков могут проявлять суперпарамагнетизм, что имеет существенное значение при использовании их в биомедицине, например при разделении клеток, в биосенсорных технологиях и др.

Получение классических ферромагнетиков (металлов группы железа) в наноразмерном состоянии связано с некоторыми трудностями из-за их легкой окисляемости на воздухе. Покрытие наночастиц магнитных металлов тон-

кими оболочками благородных металлов эффективно тормозит окислительные процессы без существенных изменений их магнитных свойств. Кроме того, золотая оболочка обеспечивает возможность мультифункционализации наночастицы и конъюгирования биомолекул с целью совместимости наночастиц с человеческим организмом.

Значительный интерес представляет синтез в водной среде наночастиц Co, Ni, покрытых оболочкой золота. Стабилизация таких зольей открывает путь к их использованию в локальной гипертермии с магнитной доставкой к органам-мишеням.

В выполненных ранее работах (например, [1, 2]) структуры Ni/Au синтезировали в органических средах либо в мицеллах, что ограничивает их использование в медицине. Публикации, посвященные системе Co/Au, нам не известны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза наночастиц Co/Au и Ni/Au основана на реакциях совместного восстановления и электрохимического замещения металлов.

На начальном этапе получали наночастицы кобальта или никеля в коллоидном состоянии восстановлением CoSO_4 (или CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4) боргидридом натрия в водном растворе. Для этого 2.0 мл раствора соли кобальта (никеля) в концентрации 0.05 моль/л обрабатывали 0.5 мл раствора боргидрида натрия (0.1 моль/л) при температуре $(12 \pm 1)^\circ\text{C}$, перемешивая магнитной мешалкой в течение 20 мин. Процесс восстановления контролировали спектрофотометрически, по прекращению поглощения исходным соединением.

В полученный коллоидный раствор металла (Co, Ni) добавляли раствор золотохлороводородной кислоты. Наночастицы кобальта (никеля) частично окислялись, на поверхности частиц Co, Ni образовывались зародыши золота, а при восстановлении боргидридом натрия Au^{+3} до Au^0 формировалась золотая оболочка.

Образцы после центрифугирования и сушки при 30°C в вакуумном шкафу представляют собой черные порошки (в одном случае – водно-спиртовую суспензию). Исследовано пять образцов: Ni/Au-1(p) (извлеченный из водно-спиртовой суспензии); Ni/Au-1; Ni/Au-2 (увеличенный размер ядра); Co/Au-1 (при синтезе стабилизирован тартратом натрия NaTart); Co/Au-2 (стабилизирован цитратом натрия NaCit).

Микрофотографии частиц получены на электронном микроскопе Jeol JSM 6390. Образцы в виде водного коллоида наносились на предметную сетку и высушивались в вакуумном шкафу.

Спектры оптического поглощения коллоидных растворов регистрировались на спектрофотометре ПЭ-5400В.

Измерения интенсивности малоуглового рассеяния (МУР) выполнены с использованием дифрактометра КРМ-1 “на просвет” в железном характеристическом излучении подсчетом импульсов в точках в интервале $0.002\text{--}0.348 \text{ \AA}^{-1}$. По кривым МУР рассчитаны функции распределения частиц по размерам в приближениях однородных сфер и модели “ядро –

оболочка”. Компьютерная обработка данных, включая учет инструментальных искажений и расчет функций распределения, проведена согласно [3–5].

Для измерения малоуглового рассеяния образцы приклеивались тонким слоем ($\sim 100 \text{ мкм}$) к лавсановому окну кюветы. Исключение составлял образец Ni/Au-1(p), представляющий собой водно-спиртовую суспензию. Несколько капель этой суспензии смешивали с небольшим количеством вакуумной смазки, полученную смесь наносили тонким слоем на лавсановое окошко кюветы. Поверхностную плотность образцов оценивали по поглощению рентгеновского излучения. В зависимости от относительного содержания Ni и Au она варьировала от 0.5 до 6 мг/см^2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На типичных ПЭМ-микрофотографиях частиц Ni/Au-1 и Co/Au-1 (рис. 1) видно, что час-

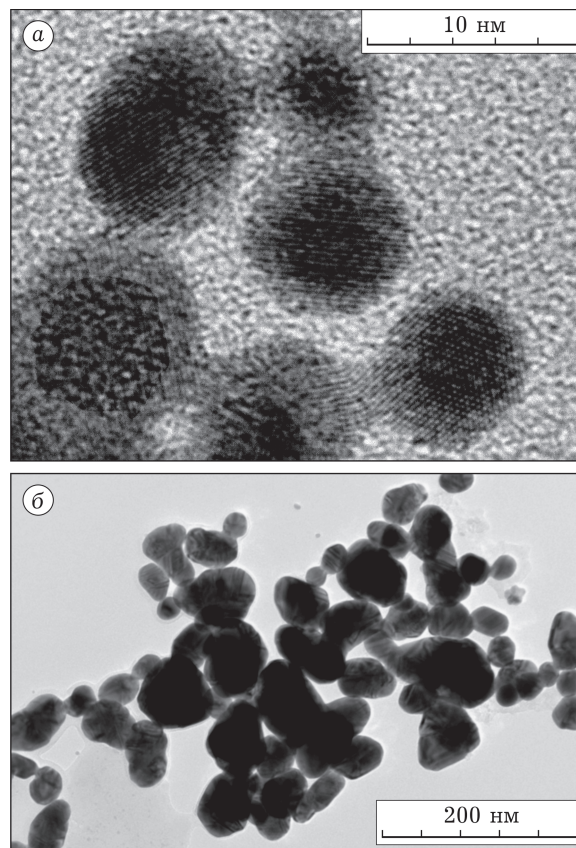


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии частиц Ni/Au (a) и Co/Au (б) со структурой “ядро – оболочка”.

тицы Ni/Au более упорядочены, имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам. Их средний диаметр равен (9 ± 2) нм. Четко прослеживаются структура “ядро – оболочка” и практически постоянные размеры Ni-ядер (5–7 нм) и Au-оболочки (1–3 нм).

Разрывов оболочки не фиксируется, но говорить о ее сплошности и компактности (при столь малой толщине) преждевременно.

Частицы Co/Au заметно более крупные и сформированы менее регулярно, имеют сфероподобную форму и структуру “ядро – оболочка”.

На рис. 2 приведены спектры поглощения растворов прекурсоров и приготовленных в одинаковых условиях коллоидных растворов наночастиц Co/Au, чистых Co, Ni и чистого Au. Для коллоидного золота (чистого) обнаруживается четкая полоса поглощения при 527 нм. Спектр коллоидного раствора кобальта характеризуется монотонным уменьшением поглощения и увеличением длины волны, в то время как для

наночастиц Co/Au фиксируется четкая полоса поглощения с максимумом при 527 нм.

Оптические спектры взвесей наночастиц Ni/Au имеют аналогичный характер (рис. 3). Наблюдается четкая полоса с максимумом при 507 нм.

Водные коллоиды частиц Ni/Au заметно более устойчивы по сравнению с Co/Au, что соответствует данным ПЭМ о соотношении размеров частиц.

В ряду коллоидных растворов биметаллических частиц Co/Au, полученных из растворов солей кобальта с различными анионами, наименее стабильными оказались коллоиды наночастиц, полученных из раствора хлорида (не более 1 сут) и нитрата (не более 2 сут) кобальта. Частицы Co/Au, полученные из раствора сульфата кобальта, характеризуются высокой стабильностью (более 2 мес.), что свидетельствует о существенном влиянии природы прекурсора на стабильность конечного продукта “ядро – оболочка”.

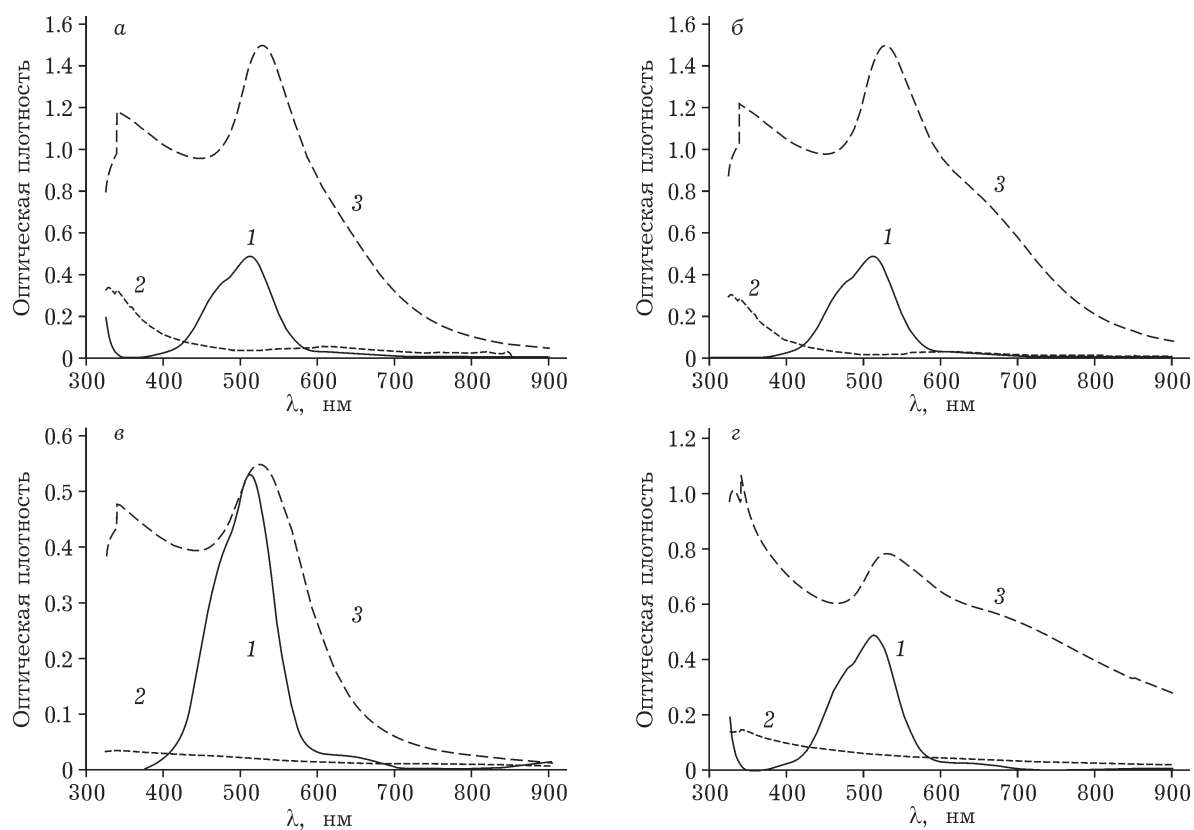


Рис. 2. Оптический спектр поглощения прекурсоров и коллоидной взвеси наночастиц Ni/Au: а – нитрат кобальта (восстановитель – цитрат); б – хлорид кобальта (восстановитель – цитрат); в – сульфат кобальта (восстановитель – цитрат); г – нитрат кобальта (восстановитель – тартрат); 1 – р-р соответствующей соли, 2 – восстановленное ядро, 3 – структура “ядро – оболочка” Co/Au.

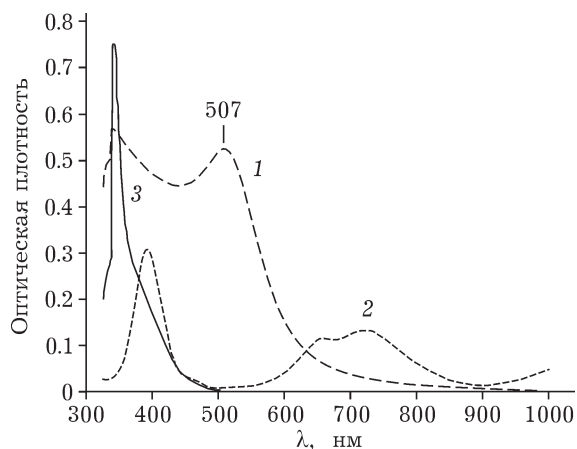


Рис. 3. Спектры поглощения прекурсоров и коллоидной взвеси наночастиц Co/Au в зависимости от аниона и стабилизатора: 1 – ядро – оболочка Ni/Au, 2 – сульфат никеля, 3 – золотохлороводородная кислота.

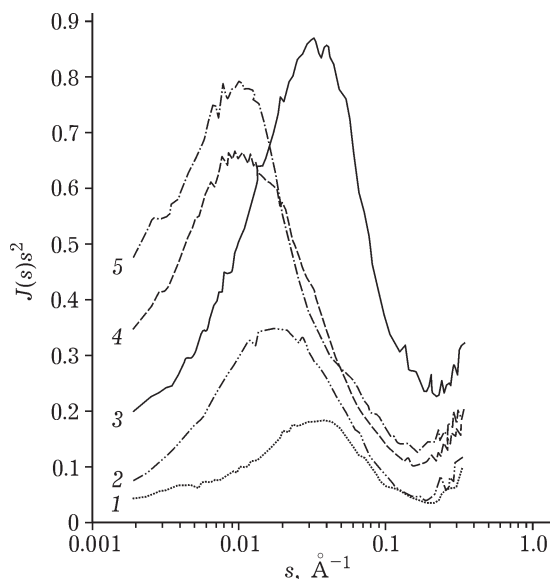


Рис. 4. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния для образцов биметаллических систем Ni/Au и Co/Au: 1 – Ni/Au-1(p), 2 – Ni/Au-2, 3 – Ni/Au-1, 4 – Co/Au-2, 5 – Co/Au-1.

В целом результаты спектрофотометрических измерений согласуются с данными ПЭМ о формировании в выбранных условиях синтеза систем со структурой “ядро – оболочка”.

Анализ кривых МУР (рис. 4) и рассчитанных методом [3–5] функций распределения частиц по размерам (рис. 5) показывает, что

в наноразмерной области размеры частиц Co/Au существенно больше и характеризуются более широким распределением по сравнению с Ni/Au, а это на качественном уровне со-

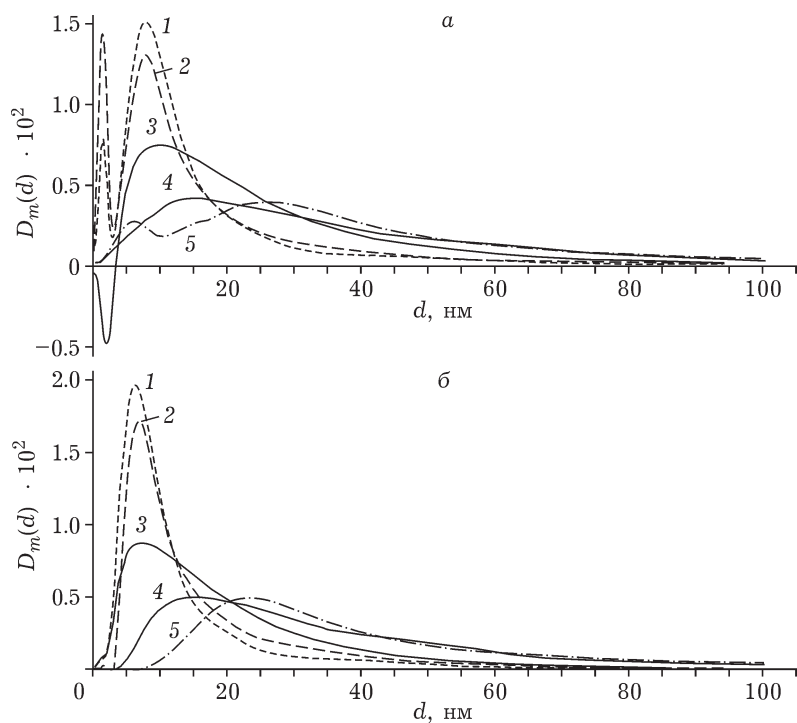


Рис. 5. Функции распределения неоднородностей по размерам для Au/Ni и Au/Co, рассчитанные по моделям однородных сфер (а) и структур “ядро – оболочка” + внешняя оболочка (б): 1 – Ni/Au-1(p), 2 – Ni/Au-1, 3 – Ni/Au-2, 4 – Co/Au-2, 5 – Co/Au-1.

гласуется с изложенными выше данными. Средние размеры сферических (соответствующих расчетной модели) частиц Ni/Au, определенные из функции распределения неоднородностей по размерам (РНР) (5–11 нм), сопоставимы с данными ПЭМ (сравнение для стандартного образца Ni/Au-1).

Данные МУР позволяют также получить более детальную информацию о морфологии частиц. Они не противоречат представлениям об архитектуре “ядро – оболочка”, но предполагают более сложное (двухслойное) строение оболочки.

В случае простой двухфазной модели “ядро – оболочка” один из ее основных параметров – отношение радиуса r менее плотного ядра к внешнему радиусу частицы R – можно в первом приближении оценить по положению максимумов бимодальной функции распределения d_1 и d_2 из соотношения

$$r/R \approx \frac{d_2/2 - d_1/1.74}{d_2/2}$$

Однако задача существенно осложняется при наличии третьего, дополнительного слоя промежуточной плотности (например, оксидного или гидроксидного) и усугубляется в случае, если частицы находятся в дисперсионной среде, электронную плотность которой сложно оценить. В таких условиях наблюдаемая картина зависит от соотношения размеров и плотностей ядра и всех окружающих его фазовых слоев. Результаты компьютерного моделирования показывают, что при промежуточной по отношению к металлическому ядру и дисперсионной среде плотности внешней оболочки характерный дополнительный пик, соответствующий “тяжелой” золотой оболочке, может угасать (компенсировать-

ся) либо смещаться в зависимости от толщины этой оболочки. В частности, полученная в рамках двухфазной модели для образца Co/Au-1(NaT) аномально высокая плотность внутреннего (предположительно Co) ядра (70 % от плотности Au) может быть связана с этим эффектом. Необходимое условие соответствия параметров тяжелой и легкой оболочек, возникающее при упомянутом “компенсирующем” эффекте, также порождает некоторую неоднозначность. Она выражается в том, что модели с *несколько различными* параметрами могут одинаково *хорошо* описывать экспериментальные данные, давая практически равноценные распределения.

Для успешного решения структурной задачи в этом случае, строго говоря, необходимо провести полномасштабный автоматизированный поиск всех параметров модели (для трехфазной частицы, как минимум, шести), что затруднительно, учитывая их сложное взаимное влияние. Желательно по возможности сократить число варьируемых параметров, например вести поиск лишь трех размерных параметров, полагая, что значения электронных (рассеивающих) плотностей могут быть известны *a priori*. Однако и в этом случае остается проблема, связанная с порядком чередования фазовых слоев. Принимая во внимание вышесказанное, оценка параметров искомым моделям “ядро – оболочка” для исследуемых образцов проводилась с учетом имеющихся предварительных качественных данных о возможном фазовом составе (табл. 1) и о характере чередования фазовых слоев в частице.

Сравнение результатов МУР для образцов Ni/Au-1(p) и Ni/Au-1 (см. рис. 4, 5) показывает, что вкладом внешней дисперсионной

ТАБЛИЦА 1

Значения электронных плотностей (ρ_e) фаз, используемых при построении модели

Фазы	$\rho_e, e/\text{Å}^3$	Фазы	$\rho_e, e/\text{Å}^3$
Золото Au	4.71	Кобальт Co	2.39
Никель Ni	2.56	Оксид кобальта (II) CoO	1.81
Оксид никеля NiO	1.98	Оксид кобальта (III) Co ₂ O ₃	1.47
Гидроксид никеля Ni(OH) ₂	1.18	Кобальтовая шпинель Co ₃ O ₄	1.71
Вода H ₂ O	≈0.34	Гидроксид кобальта Co(OH) ₂	1.05
Этанол C ₂ H ₅ OH	≈0.27		

среды и эффектом многократного рассеяния рентгеновского излучения можно в первом приближении пренебречь.

Результаты расчета функции РНР по двум альтернативным моделям (монофазные частицы и структуры “ядро – оболочка”) показывают, что последняя модель адекватна. Расчет по модели однородных сфер (см. рис. 5, а) для системы Ni/Au приводит либо к бимодальному распределению частиц по размерам, что не соответствует результатам ПЭМ, либо к появлению аномальных “отрицательных” значений функции распределения.

Функции РНР, рассчитанные с использованием модели “ядро – оболочка”, согласуются с экспериментальными результатами: одномодальное, узкое распределение по размерам частиц Ni/Au, которое хорошо соответствует результатам ПЭМ. В то же время одномодальность достигается лишь при введении представления о двухслойной структуре оболочки, содержащей пленку золота и слой оксида (гидроксида) никеля, скорее всего, внешний.

В дальнейшем с привлечением метода внешней фотоэлектронной эмиссии и результатов исследования электрохимических превращений при катодной и анодной поляризации слоев частиц предполагается уточнить морфологию частиц, и в первую очередь более организованных наноструктур Ni/Au, в части двухслойности оболочки и порядка чередования фазовых слоев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом совмещения процессов жидкофазного восстановления прекурсоров и электрохимического замещения металлов в водной среде синтезированы наноразмерные частицы Ni/Au и Co/Au со структурой “ядро – оболочка”. По результатам исследования морфологии коллоидных частиц методами спектрофотометрии, просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения подтверждена их структура “ядро – оболочка”, определены форма, средние размеры и распределение по размерам; для стандартных образцов оценены размеры ядер и оболочек; сделано предположение о многослойности оболочек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание № 2014/64) с использованием оборудования ЦКП КемНЦ СО РАН.

Авторы выражают благодарность Г. Ю. Симеюку за помощь в снятии УФ-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Свругун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 210 с.
- 2 Dodonov V. G. // Z. Kristallogr. Suppl. Issue. 1991. No. 4. P. 102.
- 3 Додонов В. Г. // Тез. докл. IX Междунар. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9. Томск, 1996. С. 139–140.
- 4 Dong Chen, Jiajun Li, Chungsheng Shi, Xiwen Du, Naiqin Zhao, Jing Sheng, Shuo Li. // Chem. Mater., 2007. Vol. 19. P. 3399–3405.
- 5 Zhihui Ban, Y. A. Barnakov, Feng Li, V. O. Golub, C. J. O'Connor // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 4660–4662.