

Н. А. Матвеевская, академик НАН Украины **В. П. Семиноженко**,
Н. О. Мчедлов-Петросян, член-корреспондент
НАН Украины **А. В. Толмачев**, **Н. И. Шевцов**

Получение, структура и свойства гетеронаночастиц SiO₂/Au

The results of preparing and studying the properties of heteronanoparticles on the basis of the monodispersed spherical nanoparticles of silicon dioxide of 40, 120, and 350 nm in diameter and a shell of gold of 1–10 nm in thickness are presented. It is shown that the maximum in absorption spectra (plasmonic resonance) is determined by the ratio of the diameters of a dielectric core (nanoparticle SiO₂) and a conductive (Au) shell. It has been established that heteronanoparticles SiO₂/Au possess high catalytic activity in the decomposition reaction of peroxide which is determined by the amount of gold on the surface of a silicon core, and the size and structure of the surface of heteronanoparticles.

Изучение свойств систем, содержащих наноразмерные объекты, интересно и важно как с точки зрения фундаментальной науки, так и практического применения в ряде новых технологий. Создание новых материалов, способных селективно поглощать свет в видимой или инфракрасной области спектра, является одной из актуальных задач современного материаловедения в связи с перспективами широкого использования таких материалов для детектирования ИК-излучения, получения на их основе высокоселективных биологических и химических сенсоров, эффективных колорантов [1–4]. Особый интерес представляют материалы, полученные на основе наночастиц типа ядро — оболочка, состоящие из тонкой оболочки металлического золота на поверхности наночастицы SiO₂ (гетеронаночастицы SiO₂/Au). Размер диэлектрического ядра кремнезема и структура гетеронаночастиц SiO₂/Au существенно влияют на свойства металлического золота, закрепленного на поверхности ядра. Положение максимума в спектрах поглощения (плазмонный резонанс) таких наноструктур определяется геометрическими размерами диэлектрического ядра и толщиной металлической оболочки гетеронаночастицы SiO₂/Au [5, 6]. Использование диэлектрического ядра из наночастиц SiO₂ открывает перспективу создания на основе таких гетеронаночастиц фотонных кристаллов по типу плотноупакованных опаловых структур, свойства которых можно регулируемо изменять [7].

В настоящее время активно ведутся исследования каталитической активности наночастиц металлов. Наночастицы золота размером 2,5 нм, введенные в высокопористые матрицы (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂), проявляют высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования CO₂ и смесей диенов до алкенов [8]. Наночастицы золота в гетеронаночастицах SiO₂/Au уже закреплены на поверхности наночастиц диэлектрического ядра, такие наноструктуры потенциально должны обладать каталитической активностью за счет каталитической активности золота.

Получение гетеронаночастиц заданного размера, формы и структуры основано на управлении процессом образования наночастиц в коллоидном синтезе [5, 6]. Решение проблемы обеспечения монодисперсности и регулируемого воспроизведения размеров наночастиц диэлектрического ядра, формирования металлической оболочки заданной толщины позволит

создавать новые материалы с уникальными свойствами. Значительную сложность также представляет обеспечение воспроизводимости процесса получения изолированных гетеронаночастиц, предотвращение раекций агломерации гетеронаночастиц в растворе [6].

Целью настоящей работы было получение и изучение свойств гетеронаночастиц типа ядро — оболочка на основе монодисперсных наночастиц диоксида кремния и оболочки из металлического золота с контролируемым диаметром ядра и толщиной внешней проводящей оболочки — базового компонента для создания новых функциональных материалов.

Монодисперсные сферические частицы диоксида кремния были приготовлены модификацией метода, описанного в работе Штобера и Финка [9]. При отработке методики синтеза наночастиц SiO_2 нами были подобраны такие условия протекания процесса гидролиза тетраэтилортосиликата, которые позволили с хорошей воспроизводимостью и малой степенью дисперсности получать изолированные сферические наночастицы кремнезема диаметром 30–500 нм. Использование абсолютного этанола в качестве среды для проведения процесса формирования наночастиц SiO_2 и температуры 20°C обеспечивает монодисперсность наночастиц диоксида кремния, а присутствие аммиака в процессе синтеза — сферическую форму наночастиц. Коллоидные растворы наночастиц SiO_2 прозрачны, устойчивы в течение длительного времени (2–3 мес.). Наночастицы обладают почти идеальной сферической формой и высокой степенью однородности по размеру. Гистограмма распределения наночастиц по размерам показывает, что среднеквадратичное отклонение для каждого полученного в работе размера наночастиц SiO_2 составляет не более 10% [10].

Для приготовления гетеронаночастиц поверхность диэлектрического ядра (наночастиц SiO_2) модифицировали с помощью органических молекул — 3-аминопропилтриэтоксисилана, которые ковалентно связываются с диоксидом кремния и обеспечивают присоединение к ядру металлической оболочки. Для получения коллоидного золота в качестве восстановителя использовали тетрааксигидроксиметилфосфоний хлорид, дающий в результате реакции восстановления HAuCl_4 наночастицы Au размером 1–2 нм [11].

Процесс формирования металлической оболочки на поверхности диэлектрического ядра диоксида кремния в растворе проходит в два этапа. На начальном этапе отдельные отрицательно заряженные наночастицы золота закрепляются на поверхности модифицированного кремнезема за счет электростатического взаимодействия с положительно заряженной аммониевой группой. Такие наночастицы золота, содержащие до 100 атомов Au, представляют собой зародыши для дальнейшего роста металлического покрытия на поверхности диэлектрического ядра. Площадь покрытия поверхности наночастиц кремнезема наночастицами золота составляет $\sim 25\%$. Дальнейшее формирование металлической оболочки на поверхности SiO_2 до заданной толщины происходит благодаря использованию в качестве восстановителей борогидрида натрия и солянокислого гидроксилamina, размер наночастиц золота 5 и 8 нм соответственно. Варьируя исходные концентрации HAuCl_4 и восстановителя, получили толщину металлической оболочки на поверхности SiO_2 от 1 до 10 нм. На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения наночастиц SiO_2 диаметром 40 нм с различной степенью заполнения их поверхности частицами золота. Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125 с ускоряющим напряжением 100 кВ. Образцы готовились по стандартной методике, нанесением растворов наночастиц на медные пленки, покрытые пленкой углерода.

Были получены коллоидные растворы гетеронаночастиц SiO_2/Au с диаметром диэлектрического ядра 40, 120 и 350 нм и толщиной металлической оболочки из нанокластеров Au от 1 до 10 нм. Варьируя величину диаметра диэлектрического ядра и толщину металли-

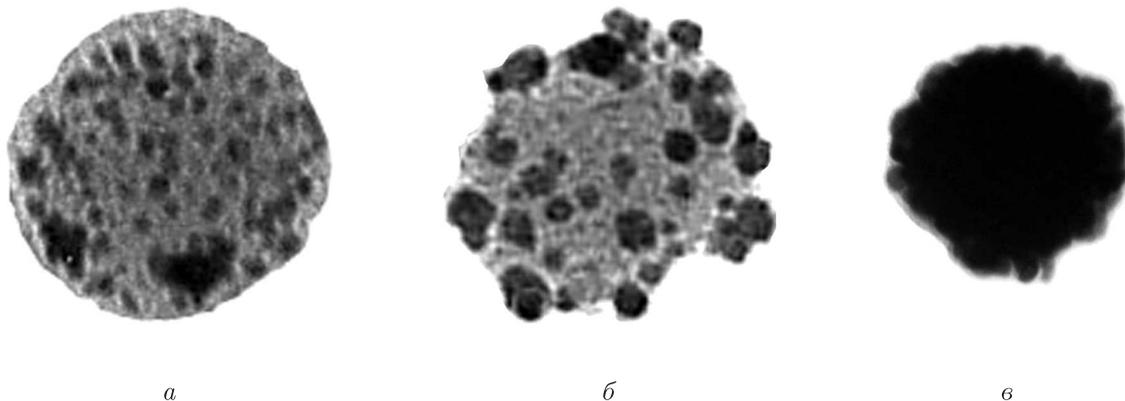


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения гетеронаночастиц SiO_2/Au (диаметр SiO_2 40 нм) с различным заполнением поверхности ядра нанокластерами Au:
a — отдельные кластеры Au на поверхности SiO_2 ; *б* — рост кластеров Au; *в* — оболочка Au (толщина 7 нм)

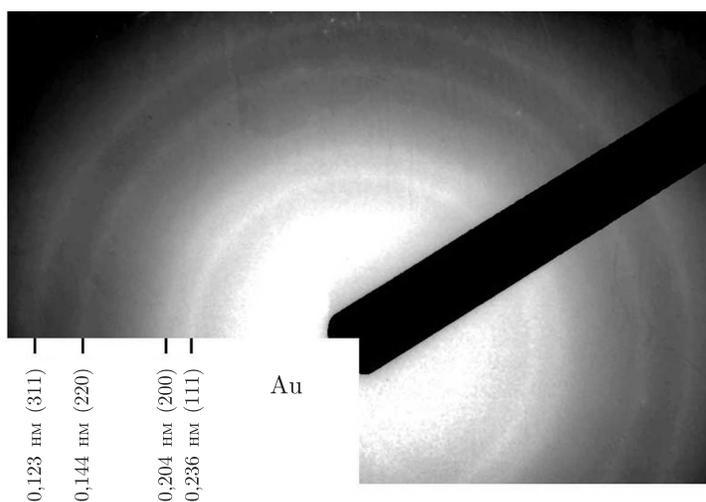


Рис. 2. Электронограмма гетеронаночастиц SiO_2/Au

ческой оболочки, получили коллоидные растворы гетеронаночастиц SiO_2/Au , селективно поглощающие свет в различных областях спектра и имеющие различную окраску. Порошки образцов гетеронаночастиц SiO_2/Au получены осаждением коллоидных растворов, содержащих гетеронаночастицы, с помощью центрифуги ОПн-3, промыванием и высушиванием осадков при температуре 60 °С. Сухие образцы гетеронаночастиц были стабильны во времени, не претерпевали при хранении в течение длительного времени (6 мес.) никаких изменений и вновь могли быть переведены в раствор с помощью ультразвука с сохранением цвета и наноразмерных свойств гетеронаночастиц SiO_2/Au .

На электронограммах образцов гетеронаночастиц SiO_2/Au наблюдается система линий, которая по взаимному расположению и относительному распределению их интенсивностей (рис. 2) может быть идентифицирована как поликристаллическая ГЦК-структура. Анализ электронограмм образцов гетеронаночастиц SiO_2/Au позволяет заключить, что на поверхности наночастиц аморфного SiO_2 сформировано поликристаллическое покрытие из золота с гранецентрированной кубической решеткой.

Для изучения электронного состояния атомов Au на поверхности наночастиц кремнезема образцы гетеронаночастиц SiO₂/Au исследовали методом фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр XPS-800 Kratos). Образцы гетеронаночастиц SiO₂/Au с толщиной металлической оболочки 3 нм наносили на поверхность подложки из титана (марка ВТ1-0), толщина анализируемого слоя ~ 5 нм. Фотоэлектроны возбуждались MgK_α-излучением ($h\gamma - 1253,6$ эВ). Исследование показало, что золото в гетеронаночастицах SiO₂/Au закреплено на поверхности SiO₂ в виде кластеров (энергия связи линии Au4f_{7/2} в исследованных образцах была равна $(83,2 \pm 0,2)$ эВ), что меньше энергии связи этой линии, полученной нами для эталонного образца металлического золота и коллоидного золота $(83,5 \pm 0,2)$ эВ) (рис. 3). Такой сдвиг означает, что электронная плотность вблизи атомов золота в кластерах выше, чем в макроскопическом металле. Кроме того, в спектрах гетеронаночастиц наблюдается второй небольшой дублет (рис. 3, линии 3, 4), отстоящий от первого на 1,5 эВ в сторону больших энергий связи, который может быть обусловлен наличием небольшого количества частиц, находящихся в плохом электрическом контакте с подложкой и демонстрирующих небольшую подзарядку в процессе съемки спектров.

Каталитическая активность гетеронаночастиц SiO₂/Au исследовалась в реакции жидкофазного разложения пероксида водорода — простейшей и хорошо изученной модели окислительно-восстановительных каталитических реакций. Исследование каталитической активности гетеронаночастиц SiO₂/Au, гидрозолей золота и наночастиц SiO₂ проводили в водяном термостате при температуре $(25 \pm 0,5)$ °С. Концентрация золота во всех исследуемых растворах была одинакова и составляла $3 \cdot 10^{-6}$ г · ат./л. Концентрацию растворов SiO₂ подбирали так, чтобы она соответствовала концентрации SiO₂ в исследуемых растворах гетеронаночастиц SiO₂/Au и составляла 10^{12} частиц/л. Каталитическую активность определяли в водно-щелочных растворах по методике, описанной в работе [11]. Параллельно проводился холостой опыт (в отсутствие катализатора). Так как разложение пероксида водорода является реакцией первого порядка, то вычисление константы скорости реакции k проводили по формуле [11]:

$$k = \frac{2,303}{\Delta t} \lg \frac{a}{a-x},$$

где a , мл — количество раствора KMnO₄, израсходованное на предыдущее титрование; $(a-x)$ — количество раствора за интервал времени Δt . Всего проведено три параллельных титрования. Погрешность определения k составляла в среднем 6% и не превышала 10%. Примерно такой же была воспроизводимость результатов в параллельных опытах.

Результаты исследования как наночастиц SiO₂, так и гетеронаночастиц SiO₂/Au методом электронной микроскопии свидетельствуют о том, что в водно-щелочных растворах (рН 11,4), в которых протекает реакция разложения H₂O₂, структура и внешний вид поверхности наночастиц за время кинетических опытов не претерпевают никаких изменений. В гетеронаночастицах нанокластеры золота остаются закрепленными на поверхности SiO₂, где не происходит ни агрегации, ни растворения наночастиц SiO₂.

Результаты исследования каталитической активности гетеронаночастиц SiO₂/Au с диаметром наночастиц SiO₂ 40, 120 и 350 нм и толщиной оболочки золота 3 нм, а также гидрозолей Au с размером частиц 2, 3 и 10 нм в реакции жидкофазного разложения пероксида водорода в водно-щелочных растворах представлены в табл. 1. Исходные наночастицы SiO₂ диаметром 40, 120 и 350 нм не проявляли никакой каталитической активности.

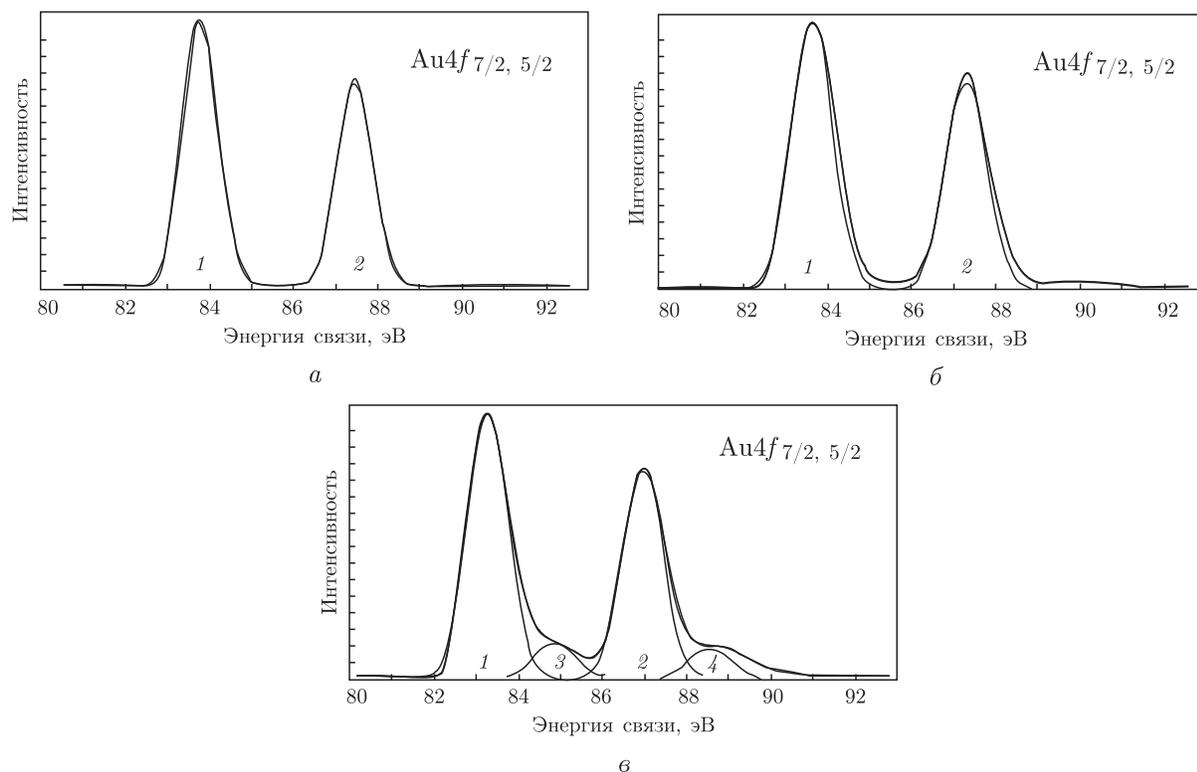


Рис. 3. Рентгеноэлектронные спектры золота с поверхности эталонного образца (а), коллоидного золота (б) и образца гетеронаночастиц SiO₂/Au (в)

Как и следовало ожидать, каталитическая активность гидрозолей золота коррелирует со степенью дисперсности частиц. Аналогичная закономерность отчетливо прослеживается и для гетеронаночастиц SiO₂/Au.

Для объяснения различий в значениях константы скорости k в исследованных системах рассмотрим модель, согласно которой наночастицы Au, закрепленные на “носителе” — SiO₂, сохраняют свою индивидуальную структуру, в том числе высокую удельную поверхность, несмотря на некоторое ее снижение в результате закрепления их на поверхности кремнезема, и все сводится к концентрированию наночастиц Au на более крупных сферах SiO₂. Такое концентрирование бесспорно должно сказаться на вероятности попадания молекул H₂O₂ на поверхность катализатора. При увеличении размеров ядра уменьшается

Таблица 1. Усредненные значения констант скорости ($k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$) разложения H₂O₂ гетеронаночастицами SiO₂/Au и золями Au

Исследуемая система	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$C_{\text{частиц}}, \text{л}^{-1}$
Золь Au (10 нм)	1,7	$5,8 \cdot 10^{13}$
Золь Au (3 нм)	7,0	$2,2 \cdot 10^{15}$
Золь Au (1–2 нм)	11,3	$7,3 \cdot 10^{15}$
SiO ₂ /Au (350/3 нм)	0,2	$5,3 \cdot 10^{10}$
SiO ₂ /Au (120/3 нм)	0,6	$4,4 \cdot 10^{11}$
SiO ₂ /Au (40/3 нм)	2,4	$3,8 \cdot 10^{12}$

Примечание. Приведены средние геометрические параметры частиц.

вероятность попадания молекул H_2O_2 на поверхность катализатора и константа скорости реакции снижается [12]. Вероятно, именно этим объясняется заметное снижение значений константы скорости реакции k от $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (чистый золь золота) и $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (диаметр SiO_2 40 нм) до $0,20 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (диаметр SiO_2 350 нм).

Нетрудно заметить, что концентрация гетеронаночастиц и их размеры подобраны таким образом, что плотность заполнения их поверхности наночастицами Au, а также и вероятность попадания на них молекул субстрата (H_2O_2) остаются постоянными. Последняя величина в первом приближении пропорциональна квадрату диаметра гетеронаночастицы и концентрации гетеронаночастиц. Тем не менее при переходе от гетеронаночастиц с диаметром SiO_2 40 нм к гетеронаночастицам с диаметром SiO_2 350 нм константа скорости снижается на порядок, что свидетельствует о сложности механизма данного вида катализа.

Катализ на наночастицах имеет сложный характер, которому присущи как черты гомогенного, так и гетерогенного катализа [13]. Константа скорости каталитического процесса разложения пероксида водорода гетеронаночастицами SiO_2/Au определяется не только количеством и величиной удельной поверхности наночастиц Au на поверхности SiO_2 , но и особенностями морфологии и структуры поверхности нанокластеров Au, закрепленных на поверхности наночастиц кремнезема. Наночастицы SiO_2 и Au имеют, как известно [14], сложную фрактальную структуру, что, по-видимому, облегчает диффузию реагентов к поверхности катализатора и начало элементарного акта каталитической реакции.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Изучен процесс воспроизводимого приготовления изолированных гетеронаночастиц типа ядро — оболочка на основе монодисперсных наночастиц диоксида кремния с внешней металлической оболочкой из наночастиц Au с различным диаметром диэлектрического ядра (40–350 нм) и толщиной металлической оболочки (1–10 нм). Установлено, что в процессе коллоидного синтеза на поверхности диэлектрического ядра из диоксида кремния формируется поликристаллическое покрытие из нанокластеров Au с гранцентрированной кубической решеткой.

Экспериментально установлена каталитическая активность гетеронаночастиц SiO_2/Au в реакции разложения пероксида водорода за счет каталитической активности нанокластеров золота. Каталитическая активность гетеронаночастиц определяется количеством нанокластеров Au на поверхности кремнезема, размерами и структурой поверхности гетеронаночастиц. В структуре гетеронаночастицы катализатор уже закреплен на твердом носителе, поэтому его использование в конкретных практических задачах может оказаться более эффективным по сравнению с наночастицами металлов.

Авторы выражают благодарность С. В. Дукарову за помощь в электронно-микроскопическом тестировании экспериментальных образцов и М. В. Добротворской за исследования образцов методом XPS.

1. Bohren G. F., Huffman D. R. Absorption and scattering of light by small particles. – New York: Wiley, 1986. – 660 p.
2. Halas N. The optical properties of nanoshells // Optics and Photonics News. – 2002. – P. 26–30.
3. Jackson J. B., Halas N. J. Silver nanoshells: Variation in morphologies and optical properties // J. Phys. Chem. – 2001. – **105**. – P. 2743–2749.
4. Zhou H. S. Controlled synthesis and quantum-size effect in gold-coated nanoparticles // J. Amer. Phys. Soc. – 1994. – **50**, No 16. – P. 12052. – 12056.
5. Oldenburg S. J., Averitt R. D., Westcott S. L. et al. Nanoengineering of optical resonances // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **288**. – P. 243–247.

6. *Westcott S. L., Oldenburg S. J., Lee T. R.* Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle surfaces // *Langmuir*. – 1998. – **14**. – P. 5396–5401.
7. *Velikov K. P., Moroz A., van Blaaderen A.* Photonic crystals of core-shell colloidal particles // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – **80**. – P. 49–51.
8. *Бухтияров В. И., Сливко М. Г.* Металлические наносистемы в катализе // *Успехи химии*. – 2001. – **70**, № 2. – С. 167–181.
9. *Stober W., Fink A.* Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Coll. Interface Sci.* – 1968. – **26**. – P. 62–69.
10. *Duff D., Baiker A., Gameson I. et al.* A new hydrosol of gold clusters. 2: A comparison of some different measurement techniques // *Langmuir*. – 1993. – **9**. – P. 2310–2317.
11. *Matveevskaya N. A., Tolmachev A. V., Pazura Yu. I. et al.* SiO₂/Au core-shell nanoparticles: synthesis and characterization // *Functional Materials*. – 2005. – **12**, No 2. – P. 244–249.
12. *Телетов И. С., Браунштейн Н. А.* К вопросу о зависимости скорости разложения перекиси водорода от степени дисперсности золь золота // *Тр. Ин-та химии Харьк. гос. ун-та*. – 1940. – № 1. – С. 235–245.
13. *Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа: Пер. с англ. / Под ред. М. Гретцеля.* – Москва: Мир, 1986. – 632 с.
14. *Смирнов Б. М.* Фрактальные кластеры // *Успехи физ. наук*. – 1986. – **149**, № 2. – С. 177–185.

*Научно-технологический концерн “Институт
монокристаллов”, Харьков
Институт монокристаллов НАН Украины,
Харьков*

Поступило в редакцию 27.07.2006