

06:09

## **Особенности кинетики УФ-индуцированного формирования наночастиц золота в растворах хитозана, допированных $\text{HAuCl}_4$**

© Т.А. Грачева, Т.А. Кузьмичева, В.Н. Перевезенцев,  
Л.А. Смирнова, А.Е. Мочалова, Е.В. Саломатина

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород

E-mail: ktanua@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 октября 2014 г.

Методами оптической спектроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследована кинетика УФ-индуцированного процесса формирования наночастиц золота в водно-кислотных растворах хитозана, допированных  $\text{HAuCl}_4$ . Показано, что в процессе синтеза при непрерывном увеличении средних размеров наночастиц от 2.9 до 6.3 nm максимум плазмонного резонанса смещается в сторону меньших длин волн от 535 до 523 nm, в то время как для полностью сформировавшихся систем наночастиц наблюдается обратная зависимость. Предложено объяснение этого эффекта, согласно которому смещение максимума плазмонного резонанса связано с изменением диэлектрических свойств системы полимерный раствор–наночастицы золота.

Изучение кинетики формирования металлических наночастиц (НЧ), начиная с самых ранних стадий, является актуальной задачей в области создания функциональных материалов, модифицированных НЧ, в том числе и НЧ благородных металлов [1–4]. Однако, несмотря на успехи в области синтеза металлических НЧ в полимерных средах, в настоящее время кинетика УФ-индуцированного зарождения и роста НЧ слабо изучена.

В данной работе методами оптической спектроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) изучался процесс УФ-индуцированного формирования НЧ Au в уксусно-кислом растворе хитозана, допированном  $\text{HAuCl}_4$ . Оптическая спектроскопия является надежным экспресс-методом изучения процессов синтеза НЧ золота

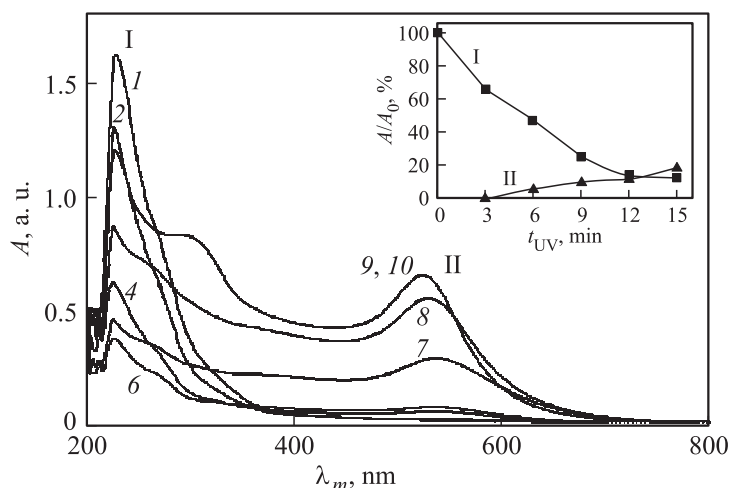
Характеристики исследуемых образцов

| №  | М     | $\lambda_{\max}$ , nm |     | $A/A_0$ , % |     | $d$ , nm |
|----|-------|-----------------------|-----|-------------|-----|----------|
|    |       | I                     | II  | I           | II  |          |
| 1  | 0-0   | 225                   | —   | 100         | —   | —        |
| 2  | 3-0   | 224                   | —   | 66          | —   | —        |
| 3  | 6-0   | 225                   | 535 | 46          | 5   | —        |
| 4  | 9-0   | 225                   | 535 | 25          | 9   | —        |
| 5  | 12-0  | 224                   | 535 | 14          | 11  | —        |
| 6  | 15-0  | 224                   | 535 | 12          | 18  | 2.9      |
| 7  | 60-0  | 224                   | 532 | 4           | 45  | 4.5      |
| 8  | 120-0 | —                     | 529 | —           | 84  | 6.1      |
| 9  | 120-1 | —                     | 523 | —           | 100 | 6.3      |
| 10 | 120-2 | —                     | 523 | —           | 100 | 6.3      |

и, по существу, единственным на ранних стадиях их формирования. По появлению и нарастанию максимума плазмонного резонанса (ПР), характерного для НЧ Au ( $\lambda_{\max} = 520-540$  nm), можно судить о времени формирования устойчивой системы НЧ, высота пика ПР прямо пропорциональна концентрации НЧ. Методом МУРР получали информацию о размерных характеристиках системы НЧ в ходе синтеза.

Способ синтеза, материалы, экспериментальное оборудование, применяемые в работе, подробно описаны в [5]. Синтез НЧ в растворе хитозана инициировался УФ-облучением. Время УФ-воздействия  $t_{UV}$  для исследуемых образцов варьировалось в интервале от 3 до 120 min. В таблице приведены маркировка образцов (столбец М), в которой первая цифра обозначает  $t_{UV}$  в минутах, а вторая — время дополнительного температурного воздействия  $t_T$  при  $T = 60^\circ\text{C}$  в часах, а также характеристики оптических спектров:  $\lambda_{\max}$  — положение максимума поглощения,  $A/A_0$  — относительная интенсивность, нормированная на максимальное значение. Характерные оптические спектры образцов приведены на рис. 1.

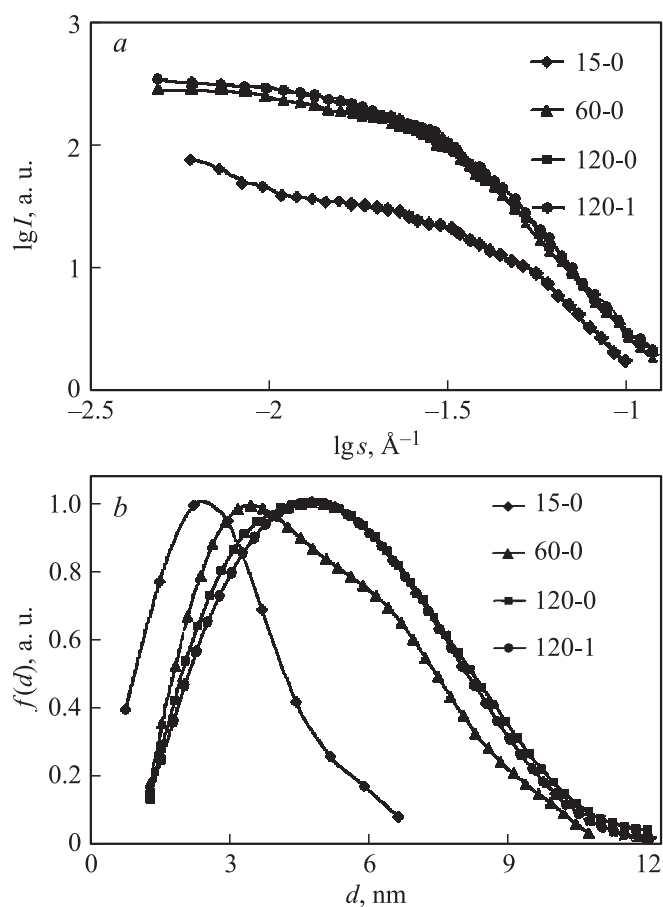
Как видно из рис. 1, на кривых, соответствующих малым временам УФ-облучения, присутствует ярко выраженный максимум I ( $\lambda_{\max} \approx 225$  nm), характерный для иона  $\text{AuCl}_4^-$ . В процессе УФ-облучения происходит каскад реакций внутримолекулярного восстановления золота до атомарного состояния, количество анионов  $\text{AuCl}_4^-$  умень-



**Рис. 1.** Оптические спектры нанодисперсий (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице). На вставке: относительная интенсивность пиков I и II на ранних стадиях синтеза.

шается, соответственно интенсивность максимума I падает. После 6 min УФ-воздействия регистрируется слабая полоса поглощения II с максимумом в области  $\lambda_{\text{max}} = 520\text{--}540 \text{ nm}$ , который обусловлен поверхностным плазмонным резонансом. На вставке рис. 1 представлено относительное изменение интенсивности пиков I и II при малых временах синтеза. В течение первых 12 min УФ-воздействия происходит интенсивное восстановление золота, сопровождающееся уменьшением пика  $\text{AuCl}_4^-$  на 87%, при этом доля НЧ составляет 12% от максимального значения.

Дальнейшее облучение сопровождается более медленным изменением интенсивности пика аниона кислоты и активным нарастанием пика ПР, что свидетельствует о значительном увеличении количества НЧ золота. С течением времени происходит уменьшение ширины и смещение максимума ПР в сторону меньших длин волн. Процесс формирования наночастиц заканчивается после УФ-облучения в течение 120 min и прогрева в течение 1 h. Дальнейшая выдержка при температуре  $60^\circ\text{C}$  не изменяет форму и положение пика II.



**Рис. 2.** Кривые малоуглового рассеяния в координатах  $\lg I - \lg s$  (a), распределения по размерам (b) для НЧ золота, формирующихся в уксусно-кислых растворах хитозана.

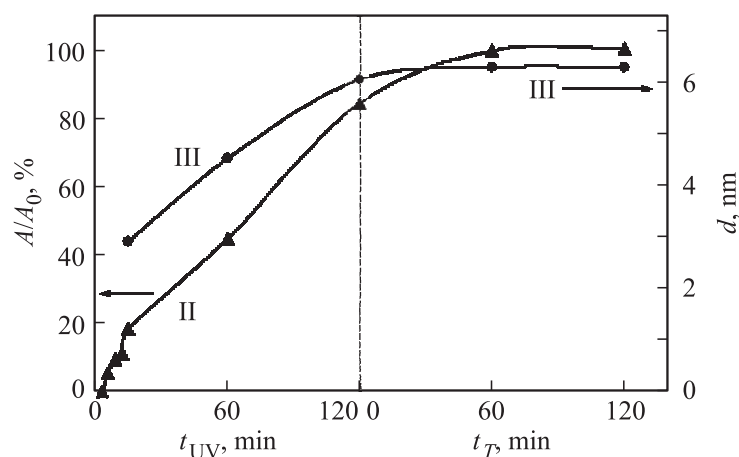
Результаты исследований методом МУРР приведены на рис. 2. Следует отметить, что на ранних стадиях формирования, когда концентрация НЧ невелика, интенсивность малоуглового рассеяния от НЧ золота сопоставима с рассеянием от полимерной матрицы [6].

Последняя определялась экспериментально и вычиталась из кривых МУРР для нанодисперсий. Увеличение концентрации НЧ в ходе синтеза сопровождается существенным ростом интенсивности рассеяния на НЧ, вклад от матрицы становится пренебрежимо малым. Угловые зависимости интенсивности малоуглового рассеяния  $I(s)$ , где  $s$  — вектор дифракции, представленные на рис. 2, *a*, относятся только к НЧ.

Анализ кривых МУРР позволяет прийти к выводу, что формирование наночастиц проходит в два этапа. Первый характеризуется быстрым ростом интенсивности рассеяния и существенным изменением формы  $I(s)$ , что обусловлено одновременным увеличением и концентрации НЧ, и их размеров. На втором этапе наблюдается изменение так называемых „внутренних“ (вблизи первичного пучка) участков кривых. Спад интенсивности к минимальным значениям описывается степенным законом, с показателем степени, равным  $-3$ , что характерно для экспериментальных зависимостей  $I(s)$ , полученных при щелевой коллимации первичного пучка [7]. После окончания процесса формирования ( $t_{UV} = 120$  min,  $t_T = 1$  h прогрева) кривые малоуглового рассеяния остаются неизменными, система НЧ является стабильной. Определенные методом МУРР средние размеры НЧ  $d$  приведены в таблице, распределения НЧ по размерам  $f(d)$  — на рис. 2, *b* ( $f(d)$  вычисляли по программе GNOM [8]).

При изменении времени УФ-облучения от 15 до 60 min средний размер сформировавшихся наночастиц увеличивается от 2.9 до 4.5 nm, распределение по размерам несимметрично уширяется. Далее рост НЧ золота замедляется. На рис. 3 показана эволюция пика ПР и среднего размера НЧ при различных временах УФ-воздействия и прогрева.

Проведенные в данной работе экспериментальные исследования кинетики формирования НЧ золота показали, что в процессе синтеза максимум ПР непрерывно смещается в сторону меньших длин волн, в то время как средний размер частиц монотонно увеличивается с течением времени синтеза (см. таблицу). Этот факт, на первый взгляд, находится в противоречии с рядом отечественных и зарубежных публикаций, которые подтверждают прямо пропорциональную зависимость между положением максимума ПР и средним размером металлических НЧ [9,10]. Но следует отметить, что данные этих работ относятся к полностью сформировавшимся равновесным системам. Результаты, согласующиеся с полученными в данной работе, приводят авторы [11], которые отмечают сдвиг максимума ПР в сторону меньших длин волн в



**Рис. 3.** Зависимость относительной интенсивности пика ПР (кривая II) и среднего размера НЧ (кривая III) от времени синтеза.

процессе роста НЧ никеля и серебра. Они высказывают предположение, что на начальном этапе взаимодействия золь Ni с ионами серебра образуются нестабильные агрегаты Ni–Ag, при распаде которых средний размер наночастиц уменьшается, что является причиной смещения пика ПР в область меньших длин волн, однако экспериментальных доказательств существования агрегатов не приводится.

Согласно теории [9,10], одной из возможных причин смещения максимума плазмонного резонанса металлических наночастиц в коротковолновую область является уменьшение диэлектрической проницаемости среды  $\epsilon_m$ . Полученные нами ранее результаты по исследованию диэлектрических свойств нанодисперсий методом релаксационной спектроскопии [12] показали, что диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_m$  существенно уменьшается со временем синтеза, минимальное значение  $\epsilon_m$  соответствует полностью сформировавшейся наноконпозиции. Следовательно, именно с этим фактом можно связать наблюдаемое для нанодисперсий смещение пика ПР в сторону меньших длин волн при одновременном увеличении среднего размера НЧ.

Работа поддержана грантом Минобрнауки РФ (проект № 1537).

## Список литературы

- [1] *Srivastava S., Haridas M., Basu J.K.* // Bull Mater. Sci. 2008. V. 31. P. 213.
- [2] *Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 7.
- [3] *Коришонов А.В., Кашкан Г.В., Нгуен Х.Т.Т., Зыонг Ш.В.* // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. С. 12.
- [4] *Богданов А.А., Поздняков А.О.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 22. С. 1.
- [5] *Смирнова Л.А., Грачева Т.А., Мочалова А.Е.* и др. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. С. 79.
- [6] *Грачева Т.А., Кузьмичева Т.А., Перевезенцев В.Н.* и др. // Поверхность. 2011. Т. 5. С. 21.
- [7] *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
- [8] *Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
- [9] *Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. С. 69.
- [10] *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
- [11] *Ершов Б.Г.* // Российский химический журнал. 2001. Т. 45. С. 20.
- [12] *Кузьмичева Т.А.* Золотосодержащие полимерные наноконпозиции: структурообразование, свойства и диагностика: Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Нижний Новгород, 2013. 115 с.