

УДК 546.59+546.7

СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Co/Au СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО-ОБОЛОЧКА

Н. К. Еременко, В. Г. Додонов, Ю. А. Захаров, И. И. Образцова, А. Н. Еременко

SYNTHESIS AND MORPHOLOGY OF Co/Au BIMETAL NANOPARTICLES WITH CORE-SHELL STRUCTURE

N. K. Yeremenko, V. G. Dodonov, Yu. A. Zakharov, I. I. Obratsova, A. N. Yeremenko

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание 2014/64).

Биметаллические наночастицы со структурой ядро-оболочка синтезированы из водных растворов прекурсоров на основе реакции восстановления – электрохимического замещения. Структура ядро-оболочка доказана методами спектроскопии в видимой области и малоуглового рассеивания рентгеновского излучения. Показано, что строение частиц может быть описано в рамках модели «ядро-оболочка» сферической формы. По кривым малоуглового рассеивания рассчитаны массовые функции распределения неоднородностей по размерам в приближении однородных сферических частиц и модели «ядро-оболочка». На основании анализа профиля функции распределения частиц по размерам в рамках модели «ядро-оболочка» проведена оценка размерных и морфологических параметров частиц Co/Au.

Bimetal systems of Co/Au nanoparticles with core-shell structure were synthesized by the reduction – electrochemical replacement reaction in aqueous solutions. The core-shell structure is proved by spectroscopy in the visible area and by SAXS. Structure and properties of Co/Au nanoparticles can be successfully described by the «core-shell» model of spherical shape. Mass functions of particle size distribution were computed from the small-angle X-ray scattering curves in the approximation of homogeneous spherical particles and of the «core-shell» model. Evaluation of size and morphology of Co/Au particles in the assumption of «core-shell» model based on analysis of profile of particle size distribution function was performed.

Ключевые слова: наночастицы металлов, синтез, малоугловое рентгеновское рассеяние, функция распределения частиц по размерам, ядро-оболочка, Co/Au.

Keywords: metal nanoparticles, synthesis, small angle X-ray scattering, particle size distribution function, core-shell, Co/Au.

Введение

В последнее десятилетие значительное внимание уделяется получению магнитных наночастиц из-за их уникальных свойств, существенно отличающихся от свойств массивных (макроразмерных материалов), и перспектив применения в спинтронике, электронике, магнитотехнике, катализе. Нанометровые ферромагнитные частицы как правило супермагнитны, что имеет существенное значение для использования их в биомедицине, например, при разделении клеток, в биосенсорных технологиях и др.

Получение химически чистых наночастиц наиболее высоко магнитных металлов, таких как железо, кобальт и никель, достаточно затруднительно из-за их чрезвычайно высокой окисляемости. Покрытие тончайшей золотой оболочкой наночастиц магнитных металлов эффективно тормозит окисление ядер без изменения их магнитных свойств. Кроме того, золотая оболочка предоставляет возможность мультифункционализации наночастиц путем конъюгирования биомолекул с целью совместимости наночастиц с человеческим организмом.

В этом плане значительный интерес представляет синтез наночастиц Co, покрытых плотной оболочкой золота, так как достаточно высокие магнитные характеристики кобальта (намагниченность насыщения, коэрцитивная сила) в сочетании с высокими температурами блокировки суперпарамагнетизма частиц размерами 10 – 15 нм и относительно невысокой (по

сравнению с железом) окисляемостью определяют перспективность использования таких систем в локальной гипертермии с магнитной доставкой их к органам-мишеням.

Методика эксперимента

Методика синтеза основана на реакциях совместного восстановления и электрохимического замещения металлов.

На первом этапе получали наночастицы кобальта в коллоидном состоянии восстановлением CoSO_4 , CoCl_2 и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ боргидридом натрия в водном растворе: при $12^0 \pm 1^0\text{C}$ к 0.5 мл раствора соли кобальта (0.1 М) в 20 мл воды добавляли 0.5 мл раствора боргидрида натрия (0.1 М) при перемешивании магнитной мешалкой в течение 20 минут. Процесс восстановления контролируется оптическим методом по исчезновению поглощения HAuCl_4 .

Затем к полученному коллоидному раствору $\text{Co}(0)$ добавляли раствор золотохлористоводородной кислоты. При этом происходит частичное окисление наночастиц кобальта с образованием зародышей золота на поверхности частиц Co и последующее восстановление Au^{+3} до Au^0 боргидридом натрия на поверхности с образованием золотой оболочки [1].

Измерения интенсивности малоуглового рассеивания рентгеновского излучения (МУРР) выполнены на дифрактометре КРМ-1 «на просвет» в железном характеристическом излучении подсчетом импульсов в

точках в интервале $0.002 - 0.175 \text{ \AA}^{-1}$. По кривым малоуглового рассеяния рассчитаны функции распределения частиц по размерам в приближении однородных сфер и модели «ядро-оболочка». Компьютерная обработка данных (учет инструментальных искажений и расчет функций распределения) проведена согласно [2; 3]. Для измерения малоуглового рассеяния образец, представляющий собой высоко дисперсный порошок, приклеивался тонким слоем ($\sim 50 - 100 \text{ мкм}$) к лавсановому окошку кюветы с таким расчетом, чтобы поверхностная плотность препарата, оцененная по поглощению, составляла $3 - 4 \text{ мг/см}^2$. Спектры оптического поглощения взвеси Co/Au регистрировали на спектрофотометре П.Э. – 5400В.

Результаты и их обсуждение

Ранее возможность синтеза различных структур ядро-оболочка методом, использованным в настоящей работе, была установлена при проведении процесса в органических средах [4; 5].

Полученные нами спектры поглощения в видимой области продуктов реакции, полученных из водных

растворов прекурсоров, чистого Co и чистого Au представлены на рис. 1 – 3. Сопоставление абсорбционных спектров коллоидных продуктов – предполагаемо наночастиц Co/Au, полученных из водных растворов прекурсоров, со спектрами наночастиц чистого никеля и чистого золота в коллоидном состоянии, приготовленных по одинаковой методике, показывает следующее: коллоидное золото имеет четкую полосу поглощения при 527 нм . Спектр поглощения взвесью кобальта показывает монотонное уменьшение поглощения с увеличением длины волны, в то время как для наночастиц Co/Au наблюдается выраженная полоса поглощения с максимумом при 527 нм . Эта полоса известна в оптике наноразмерных металлических частиц как поглощение света нанометровым золотом с образованием поверхностных плазмонов, что свидетельствует о формировании при последовательном (двухстадийном) восстановлении частиц «ядро-оболочка» с внешним слоем в виде золота нанометровой толщины.

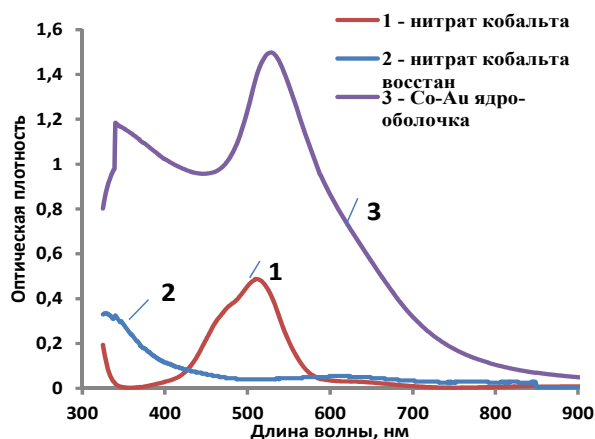


Рис. 1.

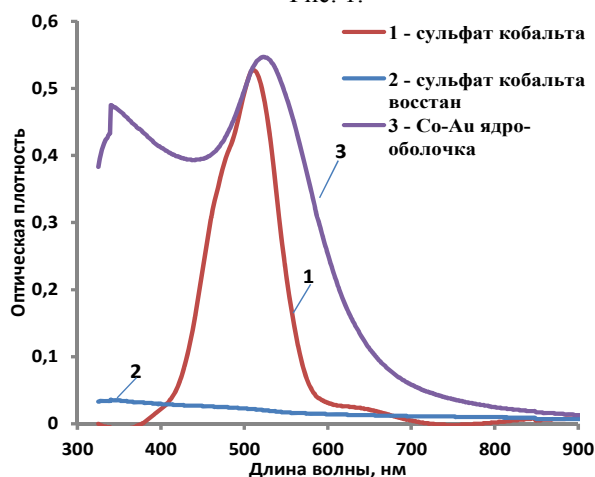


Рис. 3.

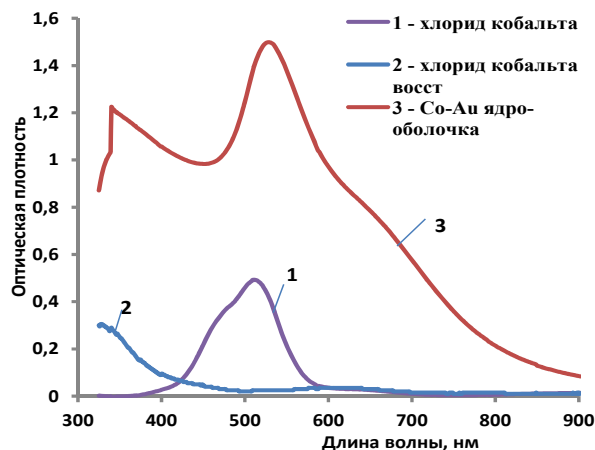


Рис. 2.

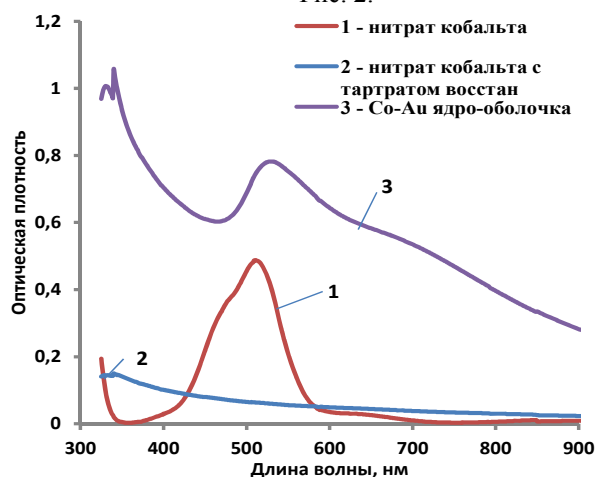


Рис. 4.

Рис. 1 – 4. Оптические спектры коллоидной взвеси наночастиц Co/Au, Co растворов прекурсоров

Было установлено, что биметаллические частицы Co/Au со структурой ядро-оболочка, полученные из растворов солей кобальта с различными анионами, отличаются по стабильности и способности к агрегированию и в итоге к коагуляции: наименее стабильными оказались наночастицы Co/Au, полученные из раствора хлорида (не более суток) и нитрата (не более двух суток) кобальта. Частицы Co/Au, полученные из раствора сульфата кобальта, показали высокую стабильность (более двух месяцев), что указывает на существенную роль природы прекурсора на стабильность конечного продукта.

Установлено, что на стабильность наночастиц Co/Au также влияет и природа стабилизатора. На рис. 4 представлены спектры биметаллических наночастиц Co/Au, полученных из растворов нитрата кобальта с использованием стабилизатора – тартрата натрия. Положение плазмонной полосы при 527 нм указывает на аналогичную структуру наночастиц Co/Au, как и в случае использования цитрата натрия.

Экспериментальная кривая малоуглового рассеяния для образца системы Co/Au показана на рис. 5. Рассчитанная по ней в приближении *однородных* сферических частиц функция распределения бимодальна (рис. 6), положения максимумов: $d_1=75 \text{ \AA}$, $d_2=160 \text{ \AA}$, соответственно.

Оценка параметров модели «ядро-оболочка»

Ранее, на основании результатов компьютерного моделирования, было показано [6], что бимодальное распределение, полученное в приближении однородных сферических частиц, можно интерпретировать как результат наличия у этих частиц внешней оболочки, плотность которой *больше*, чем плотность внутреннего «ядра». При этом один из двух параметров модели – отношение радиуса r менее плотного ядра к

внешнему радиусу частицы R – можно в первом приближении оценить по положению максимумов функции распределения d_1 и d_2 из соотношения:

$$\frac{r}{R} \approx \frac{d_2/2 - d_1/1.74}{d_2/2} = 0.46. \quad (1)$$

Однако полученное в первом приближении значение $r/R = 0.46$ может быть в нашем случае существенно заниженным из-за близкого расположения и перекрытия пиков и, как следствие, «эффекта наложения» их друг на друга.

Для более корректной оценки величин d_1 и d_2 (после проведения в первом приближении пробных расчетов по модели «ядро-оболочка») исходное распределение было разложено на две моды, относящиеся, соответственно, к «оболочке» и внешнему диаметру частиц (линии 1 и 2 на рис. 6). Далее, соотношение r/R для модели «ядро-оболочка» оценивалось двумя способами: 1) по уточненному положению максимумов d_1 и d_2 и 2) – по соответствующим средневзвешенным значениям $\langle d_1 \rangle$ и $\langle d_2 \rangle$, рассчитанным по разделённым модам. В свою очередь, средневзвешенное значение $\langle d_2 \rangle$ также было рассчитано двумя способами: по всей кривой распределения и по её ограниченному участку в области главного максимума (без учета вклада длинной пологой правой ветви, которая может быть обусловлена агрегационной структурой). Начальный участок функции $D_m(d)$ при этом аппроксимировали логарифмически-нормальным распределением. Результаты оценки параметров модели «ядро-оболочка» и модельных расчетов функции распределения приведены в таблице 1 и показаны на рис. 7. Видно, что формально величина r/R для исследуемой системы Co/Au варьируется в довольно широких пределах: 0.46 - 0.77.

Таблица 1

№	Способ оценки параметров модели «ядро-оболочка» для системы Au-Co-2402	$d_1, \text{ \AA}$	$d_2, \text{ \AA}$	r/R	$\rho_{\text{яд}}/\rho_{\text{об}}$ (оптимальное)
1	По положению максимумов исходной функции $D_m(d)$	75	160	0.46	–
2	По положению максимумов выделенных мод $D_m(d)$	60	174	0.60	0.40 – 0.50
3	Расчет средневзвешенных значений $\langle d_1 \rangle$ и $\langle d_2 \rangle$ на ограниченном участке функции $D_m(d)$ без учета правой ветви, обусловленной агрегационной структурой	90	344	0.70	0.55 – 0.60
4	Расчет средневзвешенных значений $\langle d_1 \rangle$ и $\langle d_2 \rangle$ по всей функции распределения $D_m(d)$	90	447	0.77	0.60 – 0.65

На первый взгляд, оценка параметров модели «ядро-оболочка» представляется довольно неоднозначной. Однако учитывая, что соотношение электронных (рассеивающих) плотностей металлов Co/Au *a priori* известно и составляет:

$$\frac{\rho_e \text{ Co}}{\rho_e \text{ Au}} = \frac{2.389}{4.704} = 0.508, \quad (2)$$

варианты оценок № 1 и № 4, представленные в таблице 1, можно отбросить. Действительно, в одном случае (при $r/R = 0.46$) не удастся полностью устранить дополнительный максимум ни при каких значениях плотности ядра (рис. 7а), в другом случае (при $r/R = 0.77$) – функция $D_m(d)$ в области, близкой к идеальному соотношению (2), имеет явный, не имеющий

физического смысла, отрицательный участок (рис. 7б). С учетом сказанного можно считать, что наиболее подходящим (в разумно достижимых пределах точности) является значение $r/R \approx 0.65$ (рис. 8а, б), поскольку в этом случае оптимальное соотношение плотности ядра и оболочки лучше всего соответствует априорному отношению (2).

Результаты оценок структурных параметров наночастиц для исследуемой системы Co/Au, представленные в таблице 2, хорошо согласуются с результатами, полученными оптическим методом.

Таким образом, результаты численного моделирования данных МУРП подтверждают получение методом частиц Co/Au со структурой ядро-оболочка и позволяет оценить размерные параметры частиц.

Оценка параметров модели «ядро-оболочка» для системы Au-Co по данным МУР

Параметры частиц Au-Co, нм	Средне-взвешенное значение	Положение максимума	Оценка по первой моде (средне-взвешенная)	Оценка по положению первой моды
Внешний диаметр	28 – 35	18		
Толщина оболочки	5 – 6	3.2	5.2	3.7
Диаметр ядра	18 – 23	12	19 – 25	11

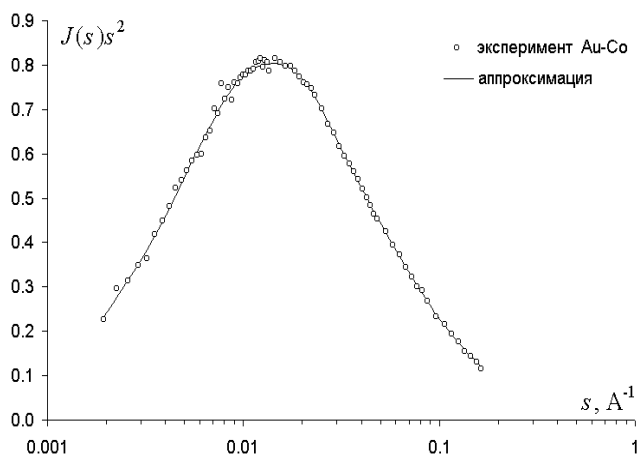


Рис. 5. Кривая интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для системы Co/Au; точки – экспериментальные значения, сплошная линия – аппроксимация согласно [2; 3]

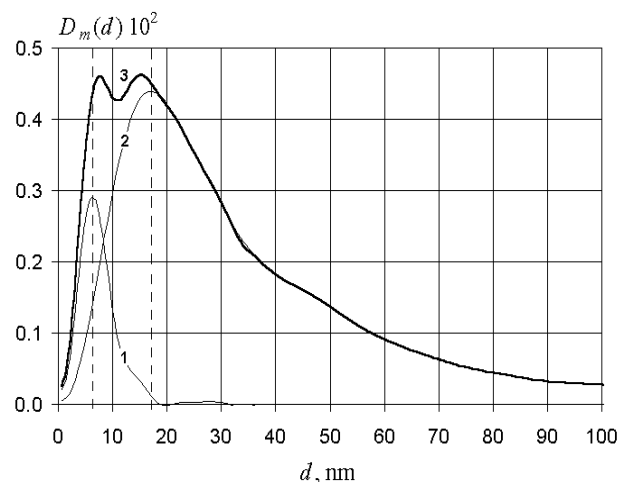


Рис. 6. Разложение функции распределения по размерам, рассчитанной для системы Co/Au по однородным сферам (3), на две моды (линии 1, 2) для уточнения положения максимумов

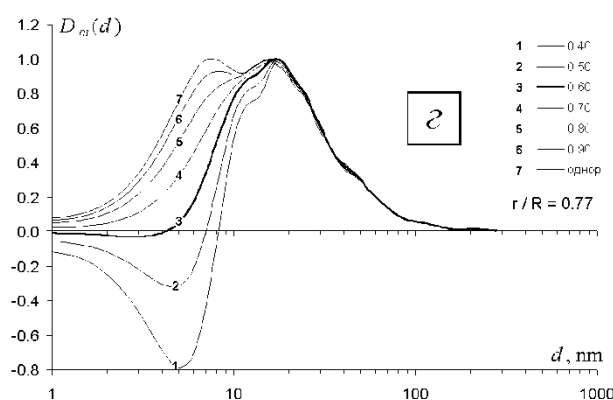
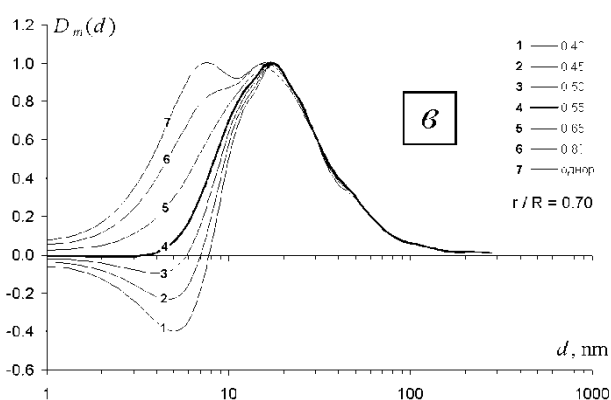
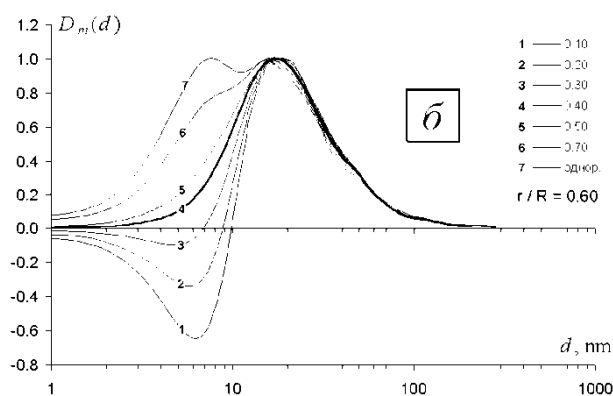
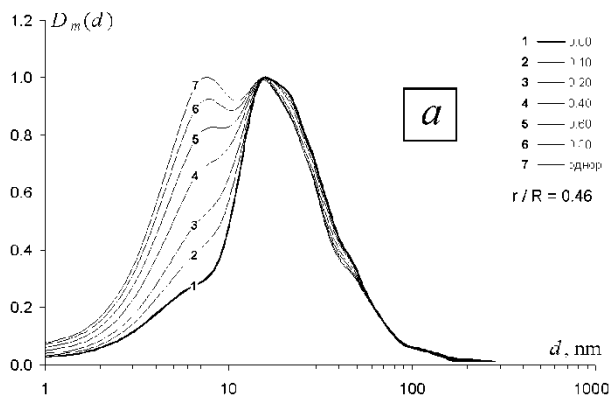


Рис. 7. Варьирование параметров модели «ядро-оболочка».

Результаты расчета функций $D_m(d)$ при разных соотношениях плотности внутреннего ядра и оболочки $\rho_{\text{ядра}}/\rho_{\text{оболочки}}$ (1-7) для различных значений r/R (а, б, в, г). Графики, выделенные жирной линией, соответствуют варианту наиболее близкому к одномодальной функции распределения. Шкала размеров логарифмическая

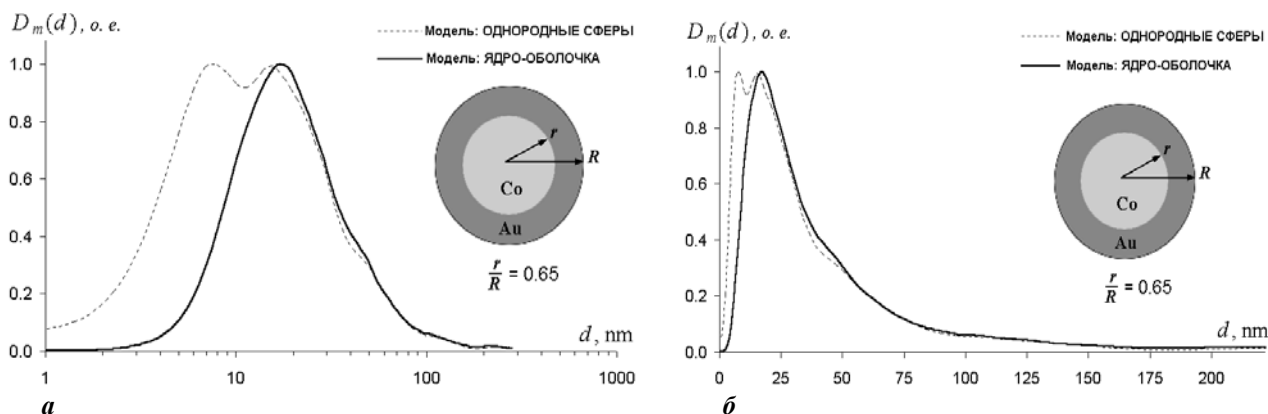


Рис. 8. Функции распределения частиц по размерам для системы Co/Au, рассчитанные по однородным сферам (пунктирная линия) и по модели «ядро-оболочка» с параметрами: $r/R = 0.65$ и $\rho_{\text{ядро}}/\rho_{\text{оболочка}} = 0.5$ (величина d по оси абсцисс – внешний диаметр частиц)

Заключение

Показана перспективность получения наночастиц металлов со структурой ядро-оболочка методом восстановления – электрохимического замещения металлов из водных растворов прекурсоров. Полученные результаты по получению наносистемы Co/Au являются основой для разработки высокоэффективного и

достаточно универсального метода синтеза гетероструктур ядро-оболочка, где ядро – переходный металл и оболочка – золото, в том числе для биомедицинских целей.

Авторы выражают благодарность за помощь в снятии УФ спектров кандидата химических наук Г. Ю. Сименюк.

Литература

- Xiaowen Xu, Cheng Yang, Fan Yang, Xiurong Yang, Jia Zhang. Colorimetric Iodide Recognition and Sensing by Citrate-Stabilized Core // Shell Cu@Au Nanoparticles // *Anal. Chem.* 2011. V. 83. P. 3911 – 3917.
- Dodonov V. G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // *Z. für Kristallogr. Suppl. issue.* 1991. № 4. P. 102.
- Додонов В. Г. Применение малоуглового рассеяния для анализа структуры неоднородных материалов. Пакет прикладных программ // IX Международн. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9. Тез. докл. Томск, 1996. С. 139 – 140.
- Dong Chen, Jiajun Li, Chungsheng Shi, Xiwen Du, Naiqin Zhao, Jing Sheng, Shuo Li. Properties of core-shell Ni-Au nanoparticles synthesized through a redox-transmetalation method in reverse microemulsion // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 3399 – 3405.
- Zhihui Ban, Yuri A. Barnakov, Feng Li, Vladimir O. Golub, Charles J. O'Connor. The synthesis of core-shell iron@gold nanoparticles and their characterization // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. P. 4660 – 4662.
- Kagakin E. I., Dodonov V. G., Petrushina A. V., Pugachev V. M., Pashkovsky S. V. Evolution of Silver Sulfide Centres on AgBr Microcrystals Surface during Chemical Sensitisation // IS & T's 50-th Annual Conference, a Celebration of All of Imaging. Coll. Abstracts. Massachusetts, 1997. С. 169 – 172.

Информация об авторах:

Еременко Николай Кондратьевич – доктор химических наук, главный научный сотрудник Института углекислоты и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, iccms_id@rambler.ru.

Nikolay K. Yermenko – Doctor of Chemistry, Leading Research Associate at the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS.

Додонов Вадим Георгиевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела КемГУ, 233191@mail.ru.

Vadim G. Dodonov – Candidate of Physics and Mathematics, Senior Research Associate at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Захаров Юрий Александрович – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института углекислоты и химического материаловедения СО РАН, zaharov@kemsu.ru.

Yury A. Zakharov – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Laboratory at the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS.

Образцова Ираида Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, irenaobr@yandex.ru.

Iraida I. Obraztsova – Candidate of Chemistry, Senior Research Associate at the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS.

Еременко Анастасия Николаевна – кандидат химических наук, научный сотрудник Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, iccms_id@rambler.ru.

Anastasia N. Yeremenko – Candidate of Chemistry, Research Associate at the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.