Атомное строение наночастиц золота стабилизированных в полиэтилене

А. В. Козинкин, С. С. Подсухина, В. Г. Власенко, Г. Ю. Юрков, Н. А. Таратанов, М. И. Бирюкова, Я. В. Зубавичус

Исследовано атомное строение наночастиц золота, стабилизированных в полиэтилене высокого давления (ПЭВД) с концентрациями Au – 1, 5, 10 и 20 масс. %, методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и рентгеновской спектроскопии поглощения. Средний размер Au-содержащих наночастиц составляет 7 и 50 нм. Атомная структура Au-содержащих наночастиц аналогична структуре объемного золота. При концентрации Au 1 масс. % в полиэтилене на поверхности наночастиц присутствуют атомы золота, взаимодействующие с легкими атомами С/О.

Ключевые слова: наночастицы, золото, полимерные материалы, EXAFS спектры, атомное строение.

Введение

Интерес к наночастицам (НЧ) золота растет с каждым годом, о чем свидетельствует число публикаций по синтезу, исследованию свойств и применению в различных областях науки. Способы получения и использовании НЧ золота в биохимии и биомедицине широко представлены в монографии [1] и многочисленных обзорах, например, [2 – 6]. Данные о применении НЧ золота в электрохимическом анализе рассмотрены в [7]. Использованию НЧ золота в хроматографических методах анализа посвящена работа [8], а при создании сенсоров [9, 10] и многие другие.

Проблема синтеза наночастиц золота заключается в том, что они весьма неустойчивы и стремятся к агрегации, а последнее приводит к потере свойств материала, связанных с наноразмерным эффектом. Использование полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в качестве матрицы позволяет создать металлполимерный материал со свойствами характерными, как самой матрице, так и внедренных в него наночастиц золота.

Цель настоящей работы — получение нового композиционного наноматериала, представляющего собой золотосодержащие наночастицы, стабилизированные в объеме матрицы ПЭВД методом термического разложения.

Методика эксперимента

Общая методика получения композиционных наноматериалов описана в работе [11]. Для синтеза металлсодержащих наночастиц Au использовали: ПЭВД; масло углеводородное (вакуумное); исходное металлсодержащее соединение (МСС) золотохлороводородная кислота (H[AuCl₄]) со степенью чистоты, соответствующее классу "ч.д.а." и в качестве растворителя этиловый спирт (C₂H₅OH).

Размеры частиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке "JEM-1011" фирмы JEOL, при ускоряющем напряжении 80 кВ. Предварительно образец подвергали УЗ-диспергированию в гексане, а образовавшуюся дисперсию наносили на медную сетку, покрытую углеродом.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе "Дрон-3" (Си K_{α} -излучение, λ = 1,54056 Å, графитовый монохроматор).

Рентгеновские Au L₃-края поглощения получены в режиме пропускания (для образца с содержанием 1 масс. % Au использовали флуоресцентный метод) на EXAFS-спектрометре станции "Структурного материаловедения" в Курчатовском синхротронном центре (г. Москва). Энергия электронного пучка составляла 2,5 ГэВ при токе 80 – 100 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовали двухкристальный Si(111) монохроматор. Обработку полученных спектров осуществляли путем выделения фона, нормирования на величину скачка L₃-края и выделения атомного поглощения µ₀ [12], после чего проводили Фурье-преобразование полученных EXAFS-спектров в интервале волновых векторов фотоэлектронов k от 3,0 до 13,0 A^{-1} с весовой функцией k³. В результате такого преобразования получены модули Фурье трансформант (МФТ), соответствующие радиальному распределению атомов вокруг поглощающего центра с точностью до фазовой поправки. Пороговую энергия ионизации Е₀ выбирали по значению максимума первой производной L₃-края и, в дальнейшем, варьировали при подгонке. Значения параметров структуры ближайшего окружения атомов золота в наночастицах определены путем нелинейной подгонки параметров соответствующих КС при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала и выделенного из полного EXAFS-спектра методом Фурье-фильтрации МФТ. Подгонку проводили с использованием пакета программ IFFEFIT-1.2.11 [13]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали с использованием программы FEFF7 [14], и атомных координат для объемного золота [15].

Результаты и их обсуждение

Анализ микрофотографий (рис. 1), полученных при помощи ПЭМ свидетельствует о равномерном распределении наночастиц в матрице полиэтилена. На микрофотографиях (Аи-содержащий композиционный материал) (рис. 1) отчетливо видны черные сферические области (металлсодержащие частицы) на сером фоне (полимерная матрица). Метод синтеза позволяет получать наночастицы золота разного размера, как крупные частицы (50 нм), так и более мелкие (7 нм). Этого можно достичь, изменяя параметры синтеза (варьируя температурные параметры синтеза и скорость введения раствора металлсодержащего соединения, его концентрацию). Увеличение интенсивности добавления МСС и уменьшение температуры синтеза на 10 - 15 °С приводит к агломерации частиц, то есть увеличению размера наночастиц, к аналогичному результату приводит повышение концентрации МСС. Конкретно при концентрациях Аи-5, 10 и 20 масс. % были получены наночастицы со средним размером 50 нм, а при 1 масс.% — 7 нм.

На дифрактограммах исследованных образцов (рис. 2) наблюдаются характерные максимумы Au (JCPDS PDF2 №.65-2870). Все рефлексы хорошо





Рис. 1. Микрофотографии синтезированных наночастиц золота в ПЭВД со средними размерами: *a* - 50 нм при концентрации Au - 10 масс.%; *б* - 7 нм при Au - 1 масс. %.



Рис. 2. Дифрактограмма золотосодержащего нанокомпозита.

соотносимы с данными из базы международного комитета JCPDS и это свидетельствует о том, что частицы имеют хорошо сформированную кристаллическую структуру.

Исследование локального атомного строения атомов золота в нанокомпозитах проведено методом рентгеновской спектроскопии поглощения. На рис. 3



Рис. 3. XANES рентгеновских Au L_3 -краев поглощения нанокомпозитов золота и стандарта — золотой фольги: 1 — 1 масс. % Au, 2 — 5 масс. % Au, 3 — 10 масс. % Au, 4 — 20 масс. % Au, 5 — Аи-фольга.

показаны XANES (ближняя тонкая структура) рентгеновских Au L_3 -краев поглощения нанокомпозитов золота и стандарта — золотой фольги. Как видно из рис. 3, структура XANES нанокомпозитов с содержанием золота 5, 10 и 20 масс. % очень близка к спектру объемного золота, что указывает на близость электронного состояния атомов золота в исследуемых наноматериалах к металлическому золоту. Имеются некоторые отличия в энергетических положениях особенностей XANES для нанокомпозита с содержанием золота 1 масс. %.

На рис. 4 показаны МФТ EXAFS Au L₃-краев поглощения для нанокомпозитов золота и стандарта — золотой фольги. Количественные характеристики локального атомного окружения атомов золота в нанокомпозитах приведены в табл. 1. Как видно из рис. 4 МФТ нанокомпозитов с содержанием золота 5, 10, 20 масс. % и объемного золота очень близки и



Рис. 4. МФТ EXAFS рентгеновских Au L_3 -краев поглощения нанокомпозитов золота и стандарта — золотой фольги: a - 1 масс. % Au, $\delta - 5$ масс. % Au, e - 10 масс. % Au, z - 20 масс. % Au, $\partial -$ Au фольга. 1 - экспериментальные значения, 2 –рассчитанные данные.

состоят из основного пика при r = 2,51 Å и последующих пиков с меньшей амплитудой, которые соотносятся по своему положению с кубической ГЦК структурой золота. Расщепление основного пика МФТ определяется сложной формой функции амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны для золота.

Полученные количественные параметры локального окружения в этих нанокомпозитах (табл. 1)

Таблица 1

Соединение	N*	<i>R</i> , Å	σ^2 , Å ²	Атом	Q, %
Аи-фольга	12,0	$2,86 \pm 0,01$	$0,0085 \pm 0,0005$	Au	0,9
	6,0	$4,02 \pm 0,02$	$0,0110 \pm 0,0005$	Au	
Au 20 %	11,5	$2,86 \pm 0,01$	$0,0085 \pm 0,0005$	Au	0,7
	5,0	$4,03 \pm 0,02$	$0,0110 \pm 0,0005$	Au	
Au 10 %	12	$2,86 \pm 0,01$	$0,0084 \pm 0,0005$	Au	3,5
	6,0	$4,02 \pm 0,02$	$0,0103 \pm 0,0005$	Au	
Au 5%	11,2	$2,86 \pm 0,01$	$0,0085 \pm 0,0005$	Au	0,8
	5,7	$4,04 \pm 0,02$	$0,0100 \pm 0,0005$	Au	
Au 1%	2,0	$1,87 \pm 0,01$	$0,0032 \pm 0,0005$	C/O	4,1
	2,5	$2,12 \pm 0,01$	$0,0045 \pm 0,0005$	0	
	11,0	$2,85 \pm 0,02$	$0,0080 \pm 0,0005$	Au	
	5,5	$4,09 \pm 0,02$	$0,0100 \pm 0,0005$	Au	

Структурные данные, полученные из многосферной подгонки EXAFS-данных Au L₃-краев поглощения для нанокомпозитов (N — координационное число, R — межатомные расстояния, σ^2 — фактор Дебая — Валлера, Q — функция качества подгонки — среднеквадратичное отклонение теоретического от экспериментального EXAFS)

*Ошибка определения КЧ — 20 %.

оказались близки к значениям в объемном золоте, с небольшим уменьшением КЧ для нанокомпозитов с содержанием золота 1, 5 и 20 масс. %.

Наибольшее отличие наблюдается в МФТ для нанокомпозита с малым содержанием золота 1 масс. %, для которого видно проявление более коротких расстояний Au - X(X = O или C, R = 1,87 и 2,12 Å). Последнее связано с малым размером наночастиц (7 нм) в этом образце, что дает сравнимую долю поверхностных и объемных атомов золота и тем самым позволяет зарегистрировать взаимодействие поверхностных атомов золота, например, с атомами углерода полиэтиленовой матрицы. Основной вклад в рассеяние для этого нанокомпозита также определяется расстояниями Au – Au, со значениями локального строения, близкими к объемному металлу. В качестве модели атомного строения для наночастиц с содержанием золота 1 масс. % в нанокомпозите можно предложить модель "ядро - оболочка", где ядро наночастицы имеет кристаллическое строение объемного золота, а оболочка содержит значительную часть поверхностных атомов Аи, которые взаимодействуют с атомами углерода полиэтилена или кислорода.

Заключение

Показана возможность синтеза золотосодержащих наноматериалов методом термического разложения МСС для получения наночастиц золота в объеме матрицы ПЭВД. Доказано, что, варьируя условиями синтеза можно получать наночастицы имеющие размер 50 и 7 нм и равномерно распределенные по всему объему матрицы. Установлено, что наночастицы, образующиеся в результате разложения $HAuCI_4$ при 300 °C, состоят из металлической фазы золота и имеют хорошо сформированную кристаллическую структуру.

В нанокомпозите с содержанием Au 1 масс. % удается зарегистрировать взаимодействие поверхностных атомов наночастиц золота с атомами углерода полиэтиленовой матрицы, то есть в исследуемых наночастицах золота реализуется модель "ядро – оболочка", где центральная часть наночастиц имеет кристаллическое строение объемного золота, а значительная часть поверхностных атомов Au взаимодействуют с матрицей ПЭВД.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного федерального университета № 213.01-2014/011-ВГ.

Литература

- Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы. Синтез, свойства, биомедицинское применение. М.: Наука, 2008, 319 с.
- Dreaden E.C., Alkilany A.M., Huang X., Murphy C.J., El-Sayed M.A. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. Chem. Soc. Rev., 2012, v. 41, p. 2740-2779.
- Jans H. Huo Q. Gold nanoparticle-enabled biological and chemical detection and analysis. Chem. Soc. Rev., 2012, v. 41, p. 2849 – 2866.
- Agasti S.S., Rana S., Park M.-H., Kim C.K., You C.-C., Rotello V.M. Nanoparticles for detection and diagnosis. Adv. Drug Deliver. Rev., 2010, v. 62, p. 316 – 328.
- Yong K.-T., Swihart M.T., Ding H., Prasad P.N. Preparation of gold nanoparticles and their applications in anisotropic nanoparticle synthesis and bioimaging. Plasmonics., 2009, v. 4, p. 79 – 93.
- Pissuwan D., Cortie C.H., Valenzuela S.M., Cortie M.B. Functionalised gold nanoparticles for controlling patogenic bacteria. Trend. Biotechnol., 2010, v.28, p. 207 – 213.
- Guo S.J., Wang E.K. Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles. Anal. Chim. Acta., 2007, v. 598, p. 181 – 192.
- Nilsson C., Birnbaum S., Nilsson S. Use of nanoparticles in capillary and microchip electrochromatography. J. Chromatogr. A, 2007, v. 1168, p. 212 – 224.
- Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. 52, с. 92 – 100.
- Saha K., Agasti S.S., Kim C., Li X., Rotello V.M. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. Chem. Rev., 2012, v. 112, p. 2739 – 2779.
- Таратанов Н.А., Юрков Г.Ю., Кокшаров Ю.А., Бузник В.М. Получение и свойства композиционных материалов на основе ренийсодержащих наночастиц и микрогранул политетрафторэтилена. Перспективные материалы, 2010, № 5, с. 24 – 30.
- Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А, Замараев К.И. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988, 306 с.
- Newville M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT. J. Synchrotron Rad., 2001, v. 8, p. 96 – 100.
- Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C. Multiplescattering calculations of x-ray-absorption spectra. Phys.Rev., 1995, B.52, p. 2995 – 3009.
- Couderc J.J., Garigue G., Lafourcade L., Nguyen Q.T. Standard X-ray diffraction powder patterns. Zeitschrift für Metallkunde, 1959, no.50, p. 708 – 716.

Reference

1. Dykman L.A., Bogatyrev V.A., Shchyogolev S.Yu., Khlebtsov N.G. Zolotye nanochasticy. Sintes, svoistva, biomeditsinskoe primenenie [Gold nanoparticles. Synthesis, properties and biomedical applications]. Moscow, Nauka Publ., 2008, 319 p.

- Dreaden E.C., Alkilany A.M., Huang X., Murphy C.J., El-Sayed M.A. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. Chem. Soc. Rev., 2012, vol. 41, pp. 2740 – 2779.
- 3. Jans H. Huo Q. Gold nanoparticle-enabled biological and chemical detection and analysis. Chem. Soc. Rev., 2012, vol. 41, pp. 2849 2866.
- Agasti S.S., Rana S., Park M.-H., Kim C.K., You C.-C., Rotello V.M. Nanoparticles for detection and diagnosis. Adv. Drug Deliver. Rev., 2010, vol. 62, pp. 316 – 328.
- Yong K.-T., Swihart M.T., Ding H., Prasad P.N. Preparation of gold nanoparticles and their applications in anisotropic nanoparticle synthesis and bioimaging. Plasmonics., 2009, vol. 4, pp. 79 – 93.
- Pissuwan D., Cortie C.H., Valenzuela S.M., Cortie M.B. Functionalised gold nanoparticles for controlling patogenic bacteria. Trend. Biotechnol., 2010, vol. 28, pp. 207–213.
- Guo S.J., Wang E.K. Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles. Anal. Chim. Acta., 2007, vol. 598, pp. 181 – 192.
- Nilsson C., Birnbaum S., Nilsson S. Use of nanoparticles in capillary and microchip electrochromatography. J. Chromatogr. A, 2007, vol. 1168, pp. 212 – 224.
- 9. Shtykov S.N., Rusanova T.Y. Nanomaterials and nanotechnologies in chemical and biochemical sensors:

Capabilities and applications. Russian Journal of General Chemistry, 2008, vol. 78, pp. 2521 – 2531.

- Saha K., Agasti S.S., Kim C., Li X., Rotello V.M. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. Chem. Rev., 2012, vol. 112, pp. 2739 – 2779.
- 11. Taratanov N.A., Yurkov G.Yu., Koksharov Yu.A., Bouznik V.M. Poluchenie i svoistva kompozitsionnyh materialov na osnove reniisoderjashchih nanochastic i mikrogranul politetraftoretilena [Preparation and properties of composite materials based on rheniumcontaining nanoparticles and microgranules polytetrafluoroethylene]. *Perspektivnye materialy* — *Advanced materials* (in Russ), 2010, no. 5, p. 24 – 30.
- Kochubey D.I., Babanov Yu.A., Zamaraev K.I. Rentgenospektralnyi metod izucheniya struktury amorfnyh tel: EXAFS-spektroskopiya [X-ray spectral method for studying the structure of amorphous solids: EXAFSspectroscopy]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1988, 306 p.
- Newville M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT. J. Synchrotron Rad., 2001, vol. 8, pp. 96 – 100.
- Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C. Multiplescattering calculations of x-ray-absorption spectra. Phys.Rev., 1995, vol. B.52, p. 2995 – 3009.
- Couderc J.J., Garigue G., Lafourcade L., Nguyen Q.T. Standard X-ray diffraction powder patterns. Zeitschrift für Metallkunde, 1959, no.50, p. 708 – 716.

Статья поступила в редакцию 4.05.2016 г.

Козинкин Александр Владимирович — Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" НИИ физики (344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194), кандидат физико-математических наук, заведующий отделом рентгеновской спектроскопии НИИфизики ЮФУ, специалист в области рентгеновской спектроскопии. E-mail:veles777@list.ru.

Подсухина Светлана Сергеевна — Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" НИИ физики (344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194), младший научный сотрудник, специалист в области рентгеновской спектроскопии. E-mail: svetlanapodsukhina@gmail.com.

Власенко Валерий Григорьевич — Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" НИИ физики (344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в областирентгеновской спектроскопии. E-mail: vlasenko@rambler.ru.

Юрков Глеб Юрьевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (105005, Москва, ул. Радио 17), доктор технических наук, специалист в области материаловедения. E-mail: gy_yurkov@mail.ru. Атомное строение наночастиц золота стабилизированных в полиэтилене

Таратанов Николай Александрович — Ивановский институт Государственной противопожарной службы МЧС России (153040, Иваново, проспект Строителей 33), кандидат химических наук, преподаватель, специалист в области теории горенияи взрыва.

Бирюкова Марина Игоревна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), аспирант, специалист вобласти синтеза композиционных наноматериалов. E-mail: marino4cka.b@yandex.ru.

Зубавичус Ян Витаутасович — ФГБУ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" (123182, Москва, пл. Академика Курчатова 1), доктор физико-математических наук, начальник отдела, специалист в области синхротронныхисследований. E-mail: yzubav@googlemail.com.

Atomic structure of gold nanoparticles stabilized in a polyethylene

A. V. Kozinkin, S. S. Podsukhina, V. G. Vlasenko, G. Yu. Yurkov, N. A. Taratanov, M. I. Biryukova, Ya. V. Zubavichus

The atomic structure of gold nanoparticles, stabilized in a polyethylene matrix with Au contents 1, 5, 10 and 20 wt.%, has been investigated by transmission electron microscopy, X-ray powder diffraction and x-ray absorption spectroscopy techniques. The average sizes of the Au containing nanoparticles are being determined to be 7 and 50 nm. The local structure in Au-containing nanoparticles is similar to that in metallic Au. At the Au concentration of 1 wt. %, gold atoms on the surface of the nanoparticles interact with light atoms C/O.

Keywords: nanoparticles, gold, polymer materials, EXAFS spectra, atomic structure.

Kozinkin Alexander — Southern Federal University (105/42 Bolshaya Sadovaya Str., Rostovon-Don, 344006, Russia), Ph.D., head of the Institute of Physics of X-ray spectroscopy SFU, expert in the field of X-ray spectroscopy. E-mail: veles777@list.ru.

Podsukhina Svetlana — Southern Federal University (105/42 Bolshaya Sadovaya Str., Rostovon-Don, 344006, Russia), junior researcher, specialist in the field of X-ray spectroscopy. E-mail: svetlanapodsukhina@gmail.com.

Vlasenko Valery — Southern Federal University (105/42 Bolshaya Sadovaya Str., Rostov-on-Don, 344006, Russia), Ph.D., leading researcher, expert in the field of X-ray spectroscopy. E-mail: vlasenko@rambler.ru.

Yurkov Gleb — All-Russian scientific research Institute of Aviation Materials (17, Radio Street, Moscow, 105005, Russia), Dr.Sci., specialist in materials science. E-mail: gy_yurkov@mail.ru.

Biryukova Marina—A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of RAS (119334, Leninsky avenue, 49, Moscow, Russia), PhD student, research interests are in the fields of nanomaterials science and nanocomposites.

Taratanov Nikolai — Ivanovo Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia (33 Prospekt Stroitelei, Ivanovo, 153040 Russia), PhD (chem), lecturer, department of chemistry, specialist in theory of combustion and explosion.

Zubavichus Yang — National Research Centre "Kurchatov Institute" (1, Akademika Kurchatova pl., Moscow, 123182, Russia), head of the synchrotron experimental station, DrSci (Phys-Math), specialist in synchrotron research. E-mail: yzubav@googlemail.com.