
НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

РОЛЬ ПЕРВИЧНЫХ АКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ, КИСЛОРОДНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗНЫХ МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ВКЛЮЧАЯ – “САМООРГАНИЗАЦИЮ”

© 2023 г. К. Ф. Чернышова^{а, *}, А. А. Ревина^{а, **}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: karish@list.ru

**e-mail: Alex_revina@mail.ru

Поступила в редакцию 07.03.2023 г.

После доработки 23.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В работе представлены результаты исследования физико-химических свойств наночастиц (НЧ) золота, полученных в обратно мицеллярных растворах (ОМР) при использовании различных методов восстановления ионов, включая процессы самоорганизации (“self-assembly”, SA). Методом UV-VIS спектrophотометрии были зарегистрированы спектры электронного плазмонного резонанса НЧ Au в видимой ($\lambda_{\text{max}} \sim 530$ нм) и в УФ-области спектра ($\lambda_{\text{max}} \sim 200\text{--}220$ нм). В настоящей работе проведено изучение кинетики первичных стадий формирования НЧ Au в ОМР при использовании разных методов синтеза, включая SA. На основе полученных результатов дано объяснение влияния кислорода (аэробных условий) на первичные стадии формирования НЧ Au при использовании химического (Chem) синтеза — в присутствии флавоноида кверцетина, радиационно-химического (RadChem) на основе взаимодействия с промежуточными частицами радиолиза воды. Формирование НЧ Au, имеющие полосы оптического поглощения в УФ-области и видимой области спектра, подтверждены результатами электронной микроскопии.

Ключевые слова: наночастицы металлов, обратные мицеллы, степень гидратации, самоорганизация, UV-VIS спектрофотометр, методы электронной микроскопии (ПЭМ)

DOI: 10.31857/S0044185623700675, EDN: PPWZQP

ВВЕДЕНИЕ

Один из важных вопросов современной нанотехнологии — как можно на фоне огромного количества разработанных методов синтеза наноразмерных частиц металлов выделить наноструктуры, формирование которых не требует восстановителей или воздействия фото — или ионизирующего излучения. Другой вопрос связан с тем, как можно управлять процессами самоорганизации наночастиц и формированием из ионов и атомов таких наноструктур, чтобы в итоге получать материалы или новые структуры с заданными свойствами и функциональной активностью. Однако важно знать, что в природе, в живых системах жизненно важные процессы самоорганизации действительно существуют изначально и за счет SA осуществляется создание ферментов, различных органов и полифункциональных систем в живых организмах. Так, за функциональную активность биополимеров отвечают особые структуры при самоорганизации в них молекул и ионов. Один из при-

меров — белки, молекулы которых не только могут сворачиваться в глобулярную форму, но и образовывать сложные комплексы — особые структуры, включающие несколько молекул протеинов (белков) с различными свойствами и функциями.

Методы самосборки наночастиц (“снизу—вверх”) в ОМР широко применяются в современных нанотехнологиях [1]. Наночастицы многих металлов и биметаллов имеют высокие каталитические, магнитные, адсорбционные свойства [2–4]. Широко используются композитные материалы на основе НЧ металлов, обладающие контролируемыми оптическими и каталитическими свойствами. Так, сверхтонкие пленки из органо-неорганических наноструктур успешно используются для повышения эффективности солнечных элементов [5]. Батареи из них — хоть и обладают недостаточно высокой квантовой эффективностью, зато более дешевы и могут быть получены различными технологичными методами.

В литературе представлено большое количество используемых синтезов наноразмерных частиц в жидкой фазе при использовании различных восстановителей. Стабильность наночастиц достигается введением защитных агентов, таких как растворимые полимеры, органические и неорганические лиганды, тиолы. К сожалению, многие из них, адсорбируясь на поверхности НЧ, влияют на их размеры и реакционную способность. Один из перспективных методов получения стабильных в жидкой фазе НЧ основан на использовании в качестве микрореактора обратных мицелл, ОМ [6, 7]. Размер и форма наночастиц в водном пуле зависит от условий приготовления обратных мицеллярных растворов (ОМР) и природы ПАВ, поверхностно активного вещества, [8, 9]. Получаемые НЧ металлов успешно применяются при создании на их основе различных адсорбентов, нанокомпозитных полимерных материалов, обладающих уникальными каталитическими, фотоэлектрическими [10], бактерицидными и антимикробными свойствами [11], *восстанавливают* исходную активность важных фармпрепаратов [12].

Несмотря на то, что накоплен большой экспериментальный материал по синтезу НЧ металлов в ОМР, тем не менее, с теоретической точки зрения, необходимо провести изучение физико-химических свойств самих самоорганизованных систем, исследования процессов образования *промежуточных* комплексов с *частичным* переносом заряда в водных пулах обратных мицелл, отвечающих за механизм первичных актов в реакциях восстановления ионов металлов [13].

Настоящая работа посвящена синтезу НЧ Au в обратных мицеллярных растворах, изучению механизма формирования НЧ методом самоорганизации SA на основе анализа физико-химических свойств, полученных наноструктур, выяснения механизма влияния кислорода на формирование наноразмерных частиц, имеющих полосы оптического поглощения в УФ-области, и на их размеры — “очень мелких частиц”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали:

- 0.048 М $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ компании Реахим;
- $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{SNa}$ (AOT) фирмы Acros Organics;
- $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ компании Merk;
- изооктан (Компонент-Реактив);
- миллипоровская вода, удельное сопротивление 16.8 МОм/см.

Для формирования НЧ Au использовали ОМР 0.15 М/АОТ/изооктан, в который вводился водный раствор соли 0.048 М $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с выбранными значениями коэффици-

ентов солюбилизации ($\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$). Синтез НЧ Au проводился при температуре 22–25°C в аэробных и анаэробных условиях — после барботирования образцов ОМР в ампулах спектрально чистым гелием в течение ~40 мин и последующего герметизирования.

Измерение спектров оптического поглощения проводилось при использовании UV-VIS спектрофотометра Hitachi U-3010 в диапазоне длин волн от 190 до 900 нм и кварцевых кювет с длиной оптического пути 1.0 и 10.0 мм. Раствором сравнения был 0.15 М раствор АОТ в изооктане.

Для получения данных по размерам НЧ Au методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовался микроскоп JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сравнения и обсуждения результатов по синтезу НЧ Au, полученных в ОМР методом “самоорганизации”, приведены данные по анализу физико-химических свойств НЧ Au, синтезированных, при использовании Химического (Chem) и Радиационно-химического (RadChem) методов восстановления ионов металлов.

В основе (Chem) процесса формирования НЧ Au в ОМР лежит реакция восстановления ионов золота в сформированном лабильном металлооксокомплексе $[n\text{Qg}^{\delta+} \dots m\text{O}_2^{\delta-} \dots p\text{Au}^+]$ в присутствии природного пигмента кверцетина, Qg и молекулярного кислорода, и последующей агрегации ионов и формирования НЧ Au [14, 15]. Кинетика образования промежуточных комплексов и формирования НЧ Au представлена в работе [16].

Содержание водных растворов солей в ОМР варьировалось в зависимости от ω — коэффициента солюбилизации. При одинаковой концентрации соли HAuCl_4 (0.048 М) в водном пуле обратной мицеллы с увеличением коэффициента солюбилизации ω увеличивается концентрация ионов золота $[\text{Au}^{3+}]$ в ОМР. На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения (ОП) ОМР НЧ Au Chem ($\omega = 1.0$) в зависимости от времени выдерживания Δt .

Спектр ОП раствора 150 мкМ Qg/0.15 М АОТ/изооктан (кривая 1) состоит из двух полос с характерными $\lambda_1 \sim 265$ нм и $\lambda_2 \sim 270$ нм и $\lambda_3 \sim 383$ нм для поглощения Qg и оксокомплекса ($\text{Qg} \dots \text{O}_2$). Через несколько дней после введения водного раствора Au^{3+} (кривая 2) спектр ОП меняется незначительно, потому что концентрация водного раствора Au^{3+} была недостаточной. Увеличивается только полоса поглощения в УФ-области при $\lambda_{\text{max}} < 210$ нм. Можно обратить внимание, что

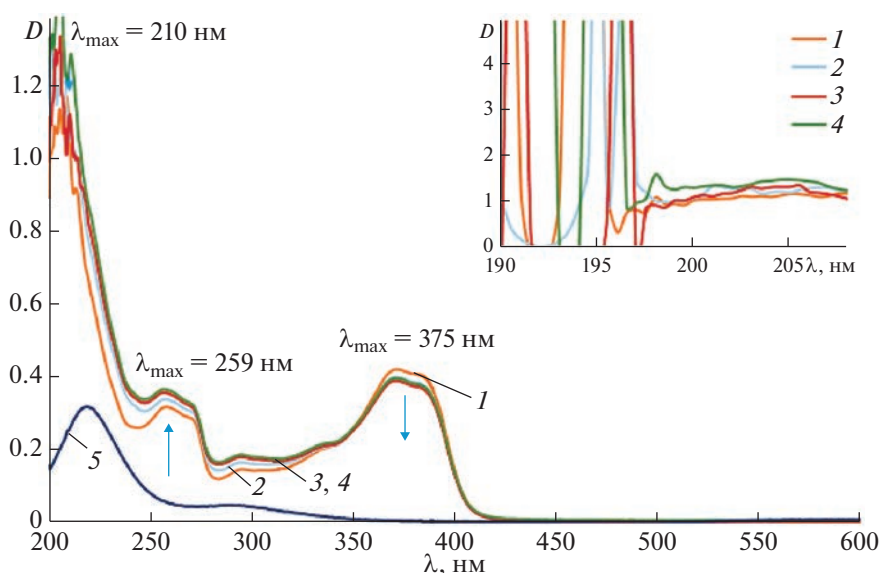


Рис. 1. Спектры ОП ОМР 150 мкМ Qr/0.15 М АОТ/изооктан (1) и ОМР НЧ Au Chem сразу после введения водного раствора HAuCl_4 ($\omega = 1.0$), $[\text{Au}^{3+}]_{\text{ОМР}} = 0.13$ мМ в раствор 0.15 М АОТ/изооктан в присутствии 150 мкМ Qr (2); через Δt , дней: 3 (3), 14 (4); (5) спектр водного раствора HAuCl_4 ($\omega = 1.0$). На вставке: спектры ОП ОМР НЧ Au: X – от 190 до 210 нм.

спектр водного раствора соли (5) не перекрывает полосу поглощения НЧ Au.

Иная картина наблюдается для НЧ Au (Chem) в ОМР при $\omega = 5.0$ и $[\text{Au}^{3+}]_{\text{ОМР}} = 0.65$ мМ (рис. 2). Уже при первом измерении зафиксирован спектр 2, имеющий характерную для НЧ Au полосу поглощения при $\lambda_{\text{max}} \sim 535$ нм. Появление полос ОП в УФ-области при $\lambda_{\text{max}} \sim 210$ –215 нм, при $\lambda_{\text{max}} \sim 290$ нм и данные ПЭМ подтвердили наличие НЧ Au с *малых* размеров, порядка 1–6 нм, которые ранее не рассматривались.

При концентрации соли в ОМР при $\omega = 5.0$ $[\text{Au}^{3+}]_{\text{ОМР}} = 0.65$ мМ формирование НЧ Au закончилось в течение 3 дней, спектры ОП образцов практически не меняют свою форму и при последующих измерениях. Это позволяет говорить о высокой стабильности НЧ Au Chem, синтезированных в ОМР. Можно видеть, что в спектрах НЧ Au Chem (2–5) отсутствует поглощение Qr (1) и сразу появилась полоса поглощения НЧ Au при $\lambda_{\text{max}} \sim 535$ нм, интенсивность которой с увеличением Δt снижается, но при этом *возрастает* ОП в УФ части спектра.

Радиационно-химический метод получения НЧ в ОМР на основе реакций восстановления ионов Au промежуточными короткоживущими частицами радиолиза воды в водном пуле ОМ: гидратированный электрон (e_{aq}^-), атом водорода (H) – с восстановительными свойствами, ОН-радикал – самый активный окислитель. Для повышения восстановительных свойств среды в ОМР вводят изопропиловый спирт, который “захватывает”

ОН в результате этой реакции образованием гидроксильных радикалов, обладающих *восстановительными* свойствами, что приводит к увеличению выхода НЧ металлов.

На рис. 3 показана кинетика восстановления НЧ Au в ОМР при $\omega = 5.0$ в течение 25 дней, причем первые спектры ОП ($\lambda_{\text{max}} \sim 525$ нм) были зарегистрированы непосредственно после облучения через 3-е суток. ОП исходного раствора соли практически упала до 0. При длине волны < 200 нм спустя 3-е суток ОП увеличилась до 2.0.

Следует обратить внимание, что более интенсивная полоса поглощения водного раствора соли не проявляется в спектрах ОП даже на начальной стадии формирования НЧ Au.

Приводя данные по формированию НЧ Au RadChem и НЧ AuChem, важно обратить внимание на разную роль кислорода в этих двух процессах. При радиационно-химическом синтезе восстановление ионов золота происходит только в *анаэробных* условиях, а в химическом синтезе – только в *присутствии* молекулярного кислорода, через процесс образования лабильного металло-оксокомплекса $[\text{nQr}^{\delta+} \dots \text{mO}_2^{\delta-} \dots \text{pAu}^+]$.

Процесс самоорганизации наночастиц Au (SA) в водно-органических обратных мицеллярных растворах не требующих катализаторов или воздействия ионизирующего излучения. В работах [17–19] при введении в ОМР солей Au и других металлов было зарегистрировано формирование НЧ за счет *самоорганизации*, Self-Assembly процессов.

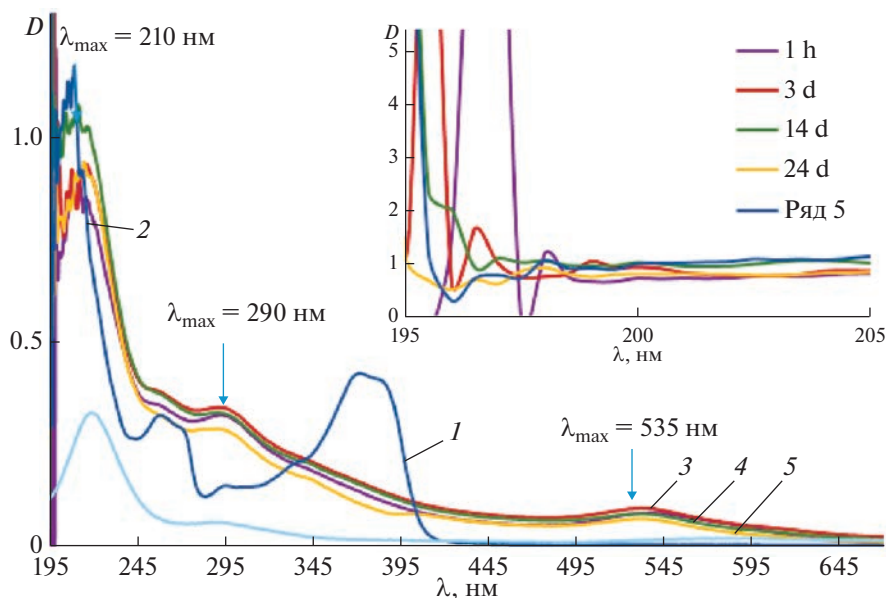


Рис. 2. Спектр оптического поглощения ОМР (150 мкМ Qг в 0.15 М растворе АОТ/изооктан) (1) и ОМР НЧ Au Chem сразу после введения водного раствора HAuCl_4 ($\omega = 5.0$) в раствор 0.15 М АОТ/изооктан в присутствии Qг (2); через Δt , дней: 3 (3), 14 (4), 25 (5). На вставке: спектры ОП ОМР НЧ Au от 190 до 205 нм. $[\text{Au}^{3+}]_{\text{ОМР}} = 0.65$ мМ. Раствор сравнения 0.15 М раствор АОТ/изооктан, $l = 1.0$ мм.

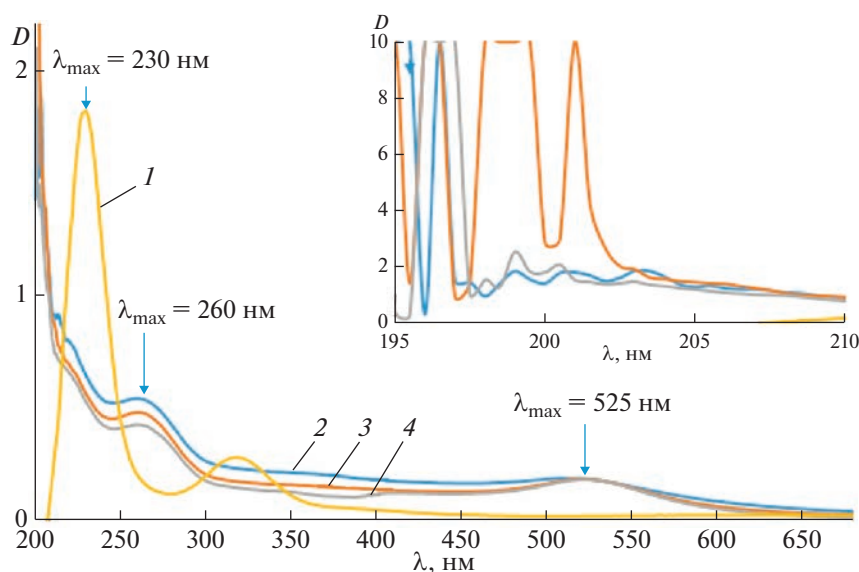


Рис. 3. Спектры ОП ОМР НЧ Au RadChem перед облучением (1), после облучения через Δt , дней: 3 (2), 14 (3), 25 (4).

Для получения НЧ Au в 0.15 М раствор АОТ в изооктане добавляли раствор 0.048 М золотохлористоводородной кислоты в соответствии со значением ω . Приготовленный ОМР с концентрацией ионов золота в водном пуле, $[\text{Au}^{3+}]_{\text{ОМР}} = 0.65$ мМ. Далее этот раствор сохранялся в присутствии воздуха при $T_{\text{комн}}$ без доступа света. На рис. 4 представлены спектры ОП ОМР НЧ Au SA ($\omega = 5.0$), регистрируемые в течение 25 дней. На спектре

3 образца ($\Delta t = 14$ дней) можно видеть некоторое снижение ОП НЧ Au при $\lambda_{\text{max}} = 230$ и 320 нм.

Как можно видеть, при такой концентрации ионов золота в видимой области спектра полоса поглощения НЧ Au — отсутствует. Для уточнения структуры полосы оптического поглощения НЧ Au SA в УФ-области поглощения были прописаны спектры водного раствора соли HAuCl_4 (0.048 М) при разных значениях ω .

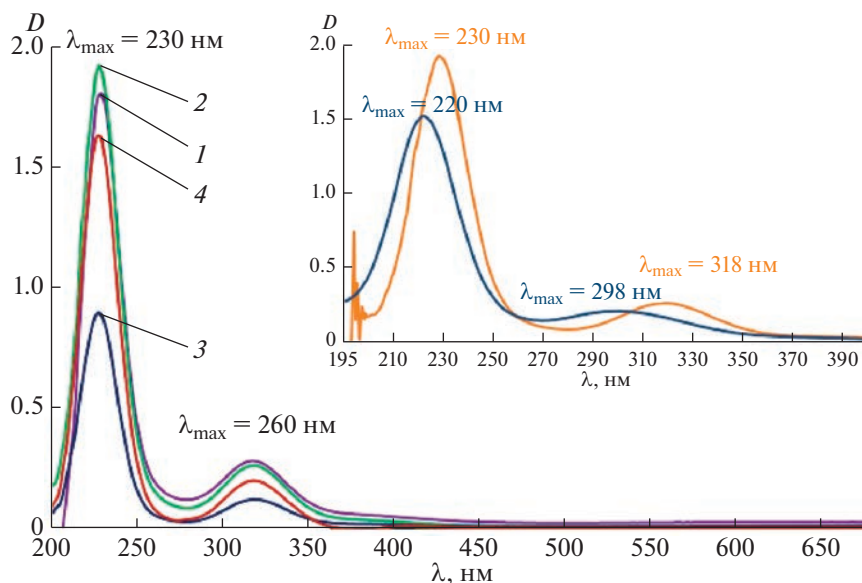


Рис. 4. Спектры ОП ОМР НЧ Au SA ($\omega = 5.0$) в аэробных условиях сразу после введения водного раствора HAuCl_4 в раствор 0.15 М АОТ/изооктан (1), через Δt , дней: 3 (2), 14 (3), 25 (4). $[\text{Au}^{3+}]_{\text{w.p.}} = 0.65$ мМ.

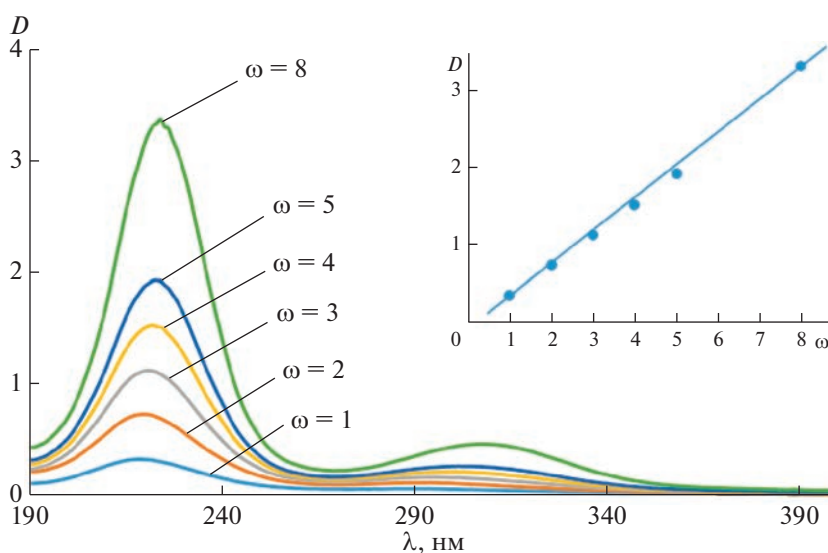


Рис. 5. Спектры ОП 0.048 М HAuCl_4 в дистиллированной воде в соответствии с выбранными коэффициентами солюбилизации ω . На вставке зависимость ОП от ω при $\lambda_{\text{max}} \sim 220$ нм.

Спектры оптической плотности водных растворов 0.048 М HAuCl_4 в диапазоне от 190 до 400 нм с различными значениями ω представлены на рис. 5. Здесь хорошо видно, что существует линейная зависимость ОП от коэффициента солюбилизации ω .

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА, НА ФОРМИРОВАНИЕ НЧ Au SA

Для установления роли молекулярного кислорода в процессе синтеза НЧ Au методом самоор-

ганизации было проведено сравнение кинетики образования наночастиц в аэробных и анаэробных условиях (рис. 6). Как можно видеть, при сравнении спектров ОП ОМР НЧ Au SA, в отсутствие кислорода интенсивность спектра в УФ-области при $\lambda = 230$ нм во много раз выше, чем ОП для образца ОМР НЧ Au в присутствии воздуха. После достижения максимума в течение 8–10 дней ОП образца ОМР НЧ Au в анаэробных условиях образец оставлен на хранение в аэробных условиях без доступа света. При измерении

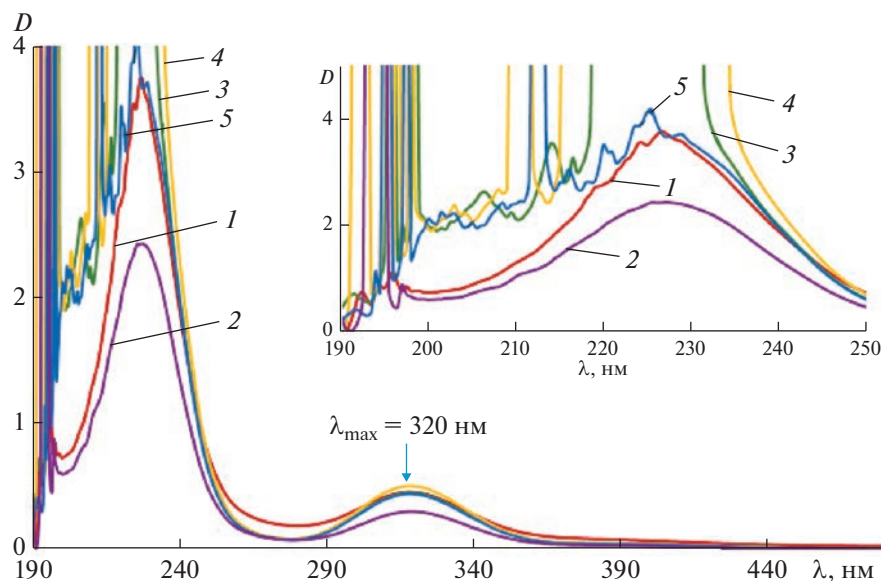


Рис. 6. Спектры ОП ОМР НЧ Au SA ($\omega = 5.0$) в отсутствие O_2 , сразу после введения водного раствора $HAuCl_4$ в раствор 0.15 М АОТ/изооктан (1), через Δt , сут: 2 (2), 8 (3), 10 (4), 13 (5). На вставке: спектры ОП ОМР НЧ в области от 200 до 250 нм.

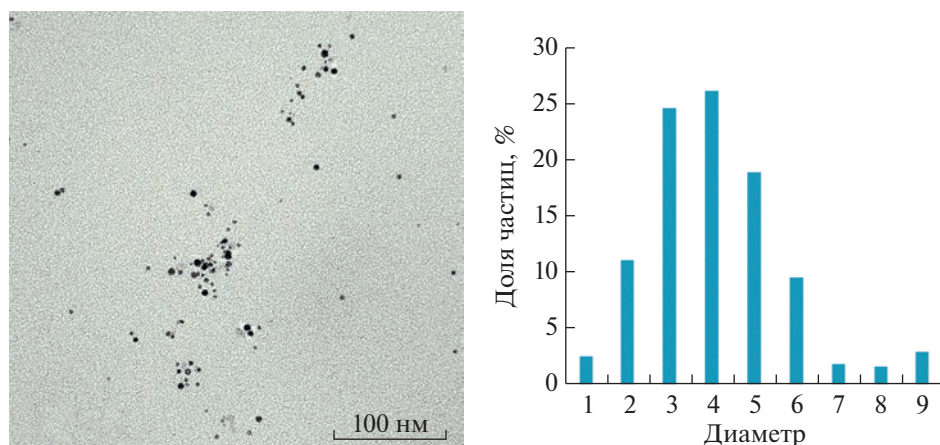


Рис. 7. ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам стабильных НЧ Au SA ($\omega = 5.0$).

спектров ОП в этих образцах зарегистрировано снижение интенсивности, но в течение времени остается выше, почти в два раза по сравнению с аналогичным спектром образца НЧ Au SA, формирование которых зарегистрировано сразу в аэробных условиях.

Для определения размеров наночастиц золота, образовавшихся в обратно мицеллярных растворах, использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Изображения частиц золота Au ($\omega = 5.0$), полученных методом самоорганизации, приведены на рис. 7. Наночастицы имеют форму близкую к сферической, диапазон размеров от 1 до 9 нм, с максимальным содержанием НЧ Au при $d = 4$ нм.

Таким образом, получено подтверждение: формирование НЧ Au в ОМР при $T_{\text{комн}}$ при использовании процесса *самоорганизации* НЧ Au происходит и в присутствии кислорода за счет поляризованного состояния воды в обратных мицеллах, как было представлено в работе [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено сравнение механизма первичных стадий восстановления ионов металлов при использовании разных методов формирования наноструктурных частиц золота в ОМР Rad-Chem, Chem и SA. В таких растворах в *аэробных условиях* было зарегистрировано образование ста-

бильных в жидкой фазе наночастиц металлов за счет процессов *самоорганизации*, т.е. без внешнего воздействия радиации или введения восстановителя. В работе [13] подробно рассмотрен механизм первичных стадий восстановления ионов металлов в ОМР за счет поляризованных ионов воды в водных пулах обратных мицелл. Важно отметить, что в таких растворах в *аэробных условиях* обнаружено формирование (дообразование) в пострadiационный период стабильных в ОМР наночастиц металлов за счет процессов *самоорганизации* – НЧ Fe [21], НЧ Ge [22]. Можно ожидать, что получаемые нанокомпозитные материалы на их основе будут обладать более четко выраженными свойствами для НЧ каждого металла и функциональной активностью. Не вызывает сомнений, что дальнейшее изучение процессов “самоорганизации” внесет свой вклад в изучение эволюционных процессов формирования наноструктур в аэробных условиях в биологических системах и живых организмах. Проведенные исследования в настоящей работе показали значительное увеличение содержания НЧ Au при проведении синтеза в *анаэробных* условиях, что позволило подтвердить влияние “кислородного эффекта” и возможность дополнительного формирования стабильных НЧ металлов при выдерживании образцов в аэробных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комаров П.В., Жеренкова Л.В., Халатур П.Г., Хохлов А.Р. // Российские нанотехнологии 2007. Т. 2. № 7–8. С. 92–98.
2. Одинцов А.А., Сергеев М.О., Ревина А.А., Боева О.А. Адсорбционные свойства и каталитическая активность наночастиц золота, полученных в обратных мицеллах // Успехи в химии и химической технологии: Изд-во (М.) 2013. Т. 27. № 6. С. 75–79.
3. Антонов А.Ю., Боева О.А., Ревина А.А., Нуртдинова К.Ф. и др. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2011. № 10. С. 268.
4. Чернышова К.Ф., Ревина А.А. Селективность, динамика адсорбции наночастиц золота и серебра // Всероссийский симпозиум с международным участием “Актуальные физико-химические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов”, Сборник трудов. 2022. С. 102–104.
5. Патрушева Т.Н., Шелованова Г.Н., Снежко Н.Ю., Полошкевич А.В., Холькин А.И. // Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 3. С. 35–40.
6. Ревина А.А., Патент РФ № 2322327. Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения. Бюл. № 11. 20.04.2008. (RadChem). Приоритет 19.01.2006 г.
7. Ревина А.А., Патент РФ № 2312741. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. (Chem). Приоритет 07.04.2006 г. Бюл. № 35. 20.12.2007.
8. Revina A.A. // Physics of Wave Phenomena. 2020. Т. 28. № 2. С. 176–181.
9. Pileni M. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6961.
10. Ranabhat K., Chernyshova K.F., Revina A.A., Lapshinsky V., Patrikeev L.N. // Nanomaterials. 2020. Т. 10. С. 1–8.
11. Алехова Т.А., Новожилова Т.Ю., Загустина Н.А., Ревина А.А., Бусев С.А. Разработка средств купирования микробиологического поражения конструкционных материалов в космических аппаратах в рамках космического эксперимента “Биополимер”. Тезисы, Пушино, 2018.
12. Никоненко Б.В., Майоров К.Б., Ревина А.А., Захаров А.В., Эргешов А.Э. // Вестник ЦНИИТ. 2019. № 4. С. 46–80.
13. Танасюк Д.А., Ревина А.А., Ермаков В.И. Влияние гамма-облучения и присутствия кислорода воздуха на состояние пула обратной мицеллы // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Т. XXVIII. Вып. 6. С. 107–110.
14. Чернышова К.Ф., Ревина А.А. // Химическая физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 1–6.
15. Revina A.A., Chernyshova K.F., Tabachkova N.Yu., Parkhomenko Yu.N. // Russian Chemical Bulletin. 2019. Т. 68. № 6. С. 1164–1170. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2534-z>
16. Чернышова К.Ф., Ревина А.А. // Научно-технические технологии. 2017. Т. 18. № 1. С. 45–50.
17. Fu-Ken Liu, Yu-Cheng Chang, Fu-Hsiang Ko, Tieh-Chi Chu, Bau-Tong Dai // Microelectronic Engineering. 2003. V. 67–68. P. 702–709.
18. Kimling J., Maier M., Okenve B., Kotaidis V., Ballot H., Plech A. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 15700–15707.
19. Jun Liu, Changhao Liang, Shuyuan Zhang and Guosheng Shao // Scientific Reports. 2013. V. 3. P. 1741. <https://doi.org/10.1038/srep01741>
20. Ермаков В.И., Ревина А.А. Обратномиецеллярные системы: Электромагнитные свойства и структура / Монография, Нижний Новгород: НИУ РАН ХИГС. 2017. С. 200 ISBN 978-5-00036-165-8
21. Ревина А.А., Суворова О.В., Павлов Ю.С., Тытик Д.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 1–7.
22. Ревина А.А., Суворова О.В., Смирнов Ю.В., Павлов Ю.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 3. С. 306–322.