

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.182.64

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РАДИУСА МИЦЕЛЛ АОТ
С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА МЕТОДОМ
ФОТОН-КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2012 г. А. И. Булавченко, П. С. Поповецкий

Российская академия наук, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

E-mail: bulavch@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 04.05.2011 г.

Методом фотон-корреляционной спектроскопии в рамках унимодального анализа автокорреляционной функции показана возможность определения размеров мицелл ди(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) с наночастицами серебра в декане на фоне большого избытка “пустых” мицелл. Измерениями статического (релеевого) рассеяния света с учетом частичного поглощения лазерного излучения наночастицами серебра оценены вклады в общее светорассеяние всех составляющих. Установлены области корректного определения гидродинамического радиуса мицелл с наночастицами в рамках унимодального анализа автокорреляционной функции в зависимости от их размера (10–2 нм) и концентрации серебра (1–30 мМ) при постоянных концентрации АОТ (0.25 моль/л) и содержании водной псевдофазы (1 об. %).

Ключевые слова: фотон-корреляционная спектроскопия, наночастицы, статическое светорассеяние, электрофоретическое концентрирование.

Фотон-корреляционная спектроскопия (ФКС, динамическое рассеяние света) позволяет определять эффективный гидродинамический радиус частиц *in situ* в жидких средах и является эффективным методом исследования наноразмерных объектов различного происхождения [1, 2]. Метод не требует калибровки, а пробоподготовка сводится к обеспыливанию растворов, причем зачастую (для случая сильно рассеивающих систем) нет необходимости даже в этой простой, но весьма утомительной процедуре. Современные спектрометры ФКС относительно недороги, доступны, а определение размеров наночастиц становятся рутинным занятием во многих исследовательских лабораториях [3]. Однако интерпретировать полученные результаты особенно для сложных многокомпонентных систем, содержащих несколько фракций частиц с различными размерами, следует с большой осторожностью [4, 5]. Существенной поддержкой в решении задач определения дисперсионного состава сложных систем является предварительное разделение и (или) концентрирование компонентов смеси [2, 6], а также использование дополнительных методов, в частности статического рассеяния света [7], электронной микроскопии и других [8].

Цель данной работы заключалась в анализе возможности определения гидродинамического радиуса мицелл ди(2-этилгексил)сульфосукцината (АОТ) с наночастицами серебра, полученного восстановлением азотнокислого серебра гидрази-

ном, методом ФКС *in situ* в рамках унимодального анализа автокорреляционной функции. Актуальность исследования обусловлена широким использованием мицелл (микроэмульсий) для получения монодисперсных наночастиц металлов заданного размера и формы [9]. Однако применение ФКС для определения размеров наночастиц металлов ограничено присутствием в растворе “пустых” мицелл, концентрация которых на много порядков превышает концентрацию мицелл с наночастицами. Поэтому ФКС зачастую фиксирует только “пустые” мицеллы [10]. Значительно увеличить концентрацию мицелл с наночастицами (и тем самым увеличить вклад наночастиц в общее светорассеяние) за счет увеличения концентрации восстанавливаемого металла на стадии синтеза невозможно, так как в процессе восстановления при больших концентрациях начинается коагуляция наночастиц [11]. Перспективным для решения поставленной задачи представляется выделение мицелл с наночастицами (в виде жидко- или твердофазного концентрата) и их обратное введение в мицеллярную систему после синтеза (естественно, с намного меньшим объемом) для увеличения доли мицелл с наночастицами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и синтез наночастиц серебра. Использовали следующие реактивы: AgNO₃, N₂H₄ · H₂O и *n*-декан квалификации “х.ч.”. Рас-

творитель сушили над Al_2O_3 и дважды перегоняли в обеспыленной установке. Исходные реагенты (0.25 моль/л $AgNO_3$ и 20 моль/л N_2H_4) вводили в разные части исходного мицеллярного раствора инъекционным способом, а затем смешивали при соотношении объемов 1:1. Время полного восстановления (по данным спектрофотометрии) составляло ~2 ч. Растворы после синтеза выдерживали 8 ч, а затем анализировали.

Электрофоретический концентрат наночастиц серебра получали следующим образом [12]. Мицеллярный раствор АОТ после синтеза наночастиц помещали в прямоугольную стеклянную ячейку с плоскопараллельными медными электродами площадью 16 см² и межэлектродным зазором 0.5 см. Электрофорез проводили в течение 30 мин при напряжении электрического поля, подаваемого на электроды, равном 300 В. Затем для сбора концентрата, равномерно распределенного на катоде, напряжение отключали, и ячейку наклоняли на один из углов. Через 5–10 мин весь концентрат собирался в углу ячейки, электрическое поле снова включали на короткое время и концентрат (10–20 мкл) отбирали гамильтоновским шприцем. Концентрат содержал ~1 моль/л серебра и использовался для введения в мицеллярный раствор после синтеза с целью увеличения доли мицелл с наночастицами.

Определение размеров. Эффективный гидродинамический радиус обратных мицелл определяли методом ФКС. Измерения проводили на угле 90° в 1 см кварцевых кюветках спектрометром 90Plus фирмы Brookhaven Inst., США. Мощность твердотельного лазера (Lasermax) составляла 35 мВт, длина волны 658 нм; рассеянные фотоны накапливались высокочувствительным детектором APD (Perkin Elmer). Z-усредненный гидродинамический радиус рассчитывали как среднее из 10–30 измерений; расчет производили по формуле Стокса–Энштейна для сферических частиц [13]. Время накопления фотонов составляло 10 с, а число фотонов для построения автокорреляционной функции – 10^5 – 10^6 . Также на угле 90° в режиме опции “Debye Plot” измеряли среднюю интенсивность рассеянного света (“статическое” (релеевское) рассеяние света) как число фотонов (килоимпульсов) попадающих на детектор в 1 с (kcps). Время накопления фотонов составляло для одного измерения 10 мин.

При каждом измерении (из серии трех параллельных измерений) определяли темновой счет (интенсивность при закрытой передней стенке кюветы), интенсивности светорассеяния чистого декана, мицеллярной системы с наночастицами и без. Измерения проводили при 20°C; температуру поддерживали с точностью 0.1°C. Все полученные микроэмульсии и исходный “сухой” мицеллярный раствор обеспыливали 5–10-тикратным

циклическим фильтрованием в измерительную кювету через одноразовые мембранные фильтры (“Pall”) с диаметром пор 0.2 мкм.

Электронные спектры поглощения наночастиц (спектры поверхностного плазмонного резонансного поглощения) серебра в процессе восстановления регистрировали спектрофотометром Shimadzu 1700 в кварцевых 1 см кюветках. Концентрацию серебра в растворах после разбавления определяли фотометрически по поглощению на длине волны 400 нм в кюветках 1 и 0.2 см и атомно-абсорбционным методом в пламенном варианте на спектрофотометре Перкин–Эльмер (модель 303). Все калибровочные зависимости были прямолинейны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мицеллярный раствор после синтеза и фильтрования содержит мицеллы с наночастицами серебра и “пустые” мицеллы. В результате в суммарное светорассеяние вносят вклады все перечисленные выше частицы. Z-усредненный коэффициент диффузии программным обеспечением 90Plus рассчитывается в рамках унимодального анализа следующим образом [14, 15]:

$$D_z = \sum_i I_i D_i / \sum_i I_i = \frac{I_m}{I_m + I_{Ag}} D_m + \frac{I_{Ag}}{I_m + I_{Ag}} D_{Ag},$$

где D_m и D_{Ag} – коэффициенты диффузии, а I_m и I_{Ag} – средние интенсивности светорассеяния “пустых” мицелл и мицелл с наночастицами серебра соответственно. Отметим, что в суммарную интенсивность не входит интенсивность светорассеяния от растворителя (*n*-декана): она измеряется отдельно и вычитается из общей. Выражая D_i через соответствующие радиусы, получим [15]:

$$r_{hz} = \sum_i I_i / \sum_i \frac{I_i}{r_i} = \frac{I_m + I_{Ag}}{I_m/r_{hm} + I_{Ag}/r_{hAg}}.$$

При унимодальном анализе автокорреляционная функция обрабатывается программным обеспечением 90Plus с использованием метода кумулянтов. Средний гидродинамический радиус определяется из первого кумулянта, а полидисперсность – из второго; распределение наночастиц при этом аппроксимируется логнормальной зависимостью.

При наличии в мицеллярной системе поглощающих частиц суммарную интенсивность можно представить простым выражением:

$$I_m + I_{Ag} = I_d K_m N_m + I_d K_{Ag} N_{Ag} = I_0 \exp(-\varepsilon l_d c_{Ag}) (K_m N_m + K_{Ag} N_{Ag}), \quad (1)$$

где I_d – расстояние от передней стенки кюветы до проекции APD детектора на кювету, ε – молярный коэффициент поглощения наночастиц серебра на длине волны лазерного излучения (658 нм), c_{Ag} – их концентрация, I_0 – интенсивность падающего

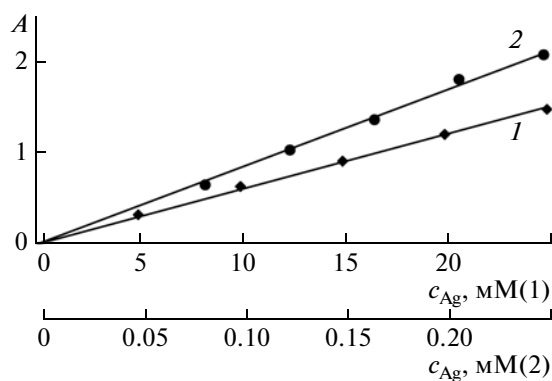


Рис. 1. Зависимости оптической плотности от концентрации серебра на длинах волн 658 (1) и 407 нм (2). Толщина кварцевой кюветы 1 см.

луча, N_m и N_{Ag} численные концентрации мицелл и частиц, K_m и K_{Ag} — коэффициенты, зависящие от условий съемки, размера и оптических свойств мицелл и частиц, соответственно.

На рис. 1 приведены зависимости оптической плотности мицеллярного раствора АОТ от концентрации серебра при длинах волн 658 и 407 нм; молярные коэффициенты поглощения равны, соответственно 62.6 и 8.4×10^3 л см⁻¹ моль⁻¹. Таким образом, несмотря на низкое значение ϵ_{658} , на середине 1 см кюветы, интенсивность лазерного излучения падает в ~ 2 раза при концентрации серебра 10 ммоль/л. Тем не менее, и до пустых мицелл и до мицелл с частицами доходит излучение, ослабленное в одинаковой степени. Поэтому отношение $I_{Ag}/(I_m + I_{Ag})$ не будет зависеть от интенсивности падающего света (см. уравнение (1)), и определение гидродинамического радиуса при больших концентрациях серебра будет производиться корректно. Хотя, естественно, вследствие ослабления интенсивности чувствительность определения при больших концентрациях может ухудшаться. Падение интенсивности следует также учитывать при оценке вклада “пустых” мицелл в общее светорассеяние.

Оценка вкладов в общее светорассеяние. Для определения вкладов рассеивающих частиц в суммарное рассеяние оценим численные концентрации мицелл и наночастиц серебра. Концентрацию мицелл можно рассчитать делением суммарной площади мицелл в 1 л на площадь одной мицеллы [13], а число мицелл с частицами — делением общей массы металлического серебра в 1 л на массу одной частицы:

$$N_m = \frac{s_0 c_{AOT} N_A}{4\pi(r_h^0 - l)^2}, \quad N_{Ag} = \frac{3M_{Ag}c_{Ag}}{4\pi\rho_{Ag}r_{Ag}^3}$$

где s_0 — площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ, c_{AOT} — молярная концентрация ПАВ, N_A —

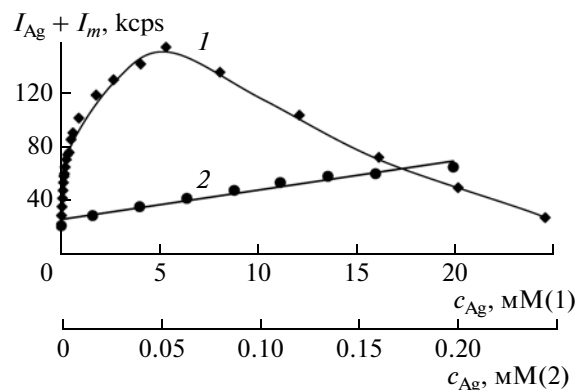


Рис. 2. Интенсивность светорассеяния в зависимости от концентрации серебра (1); область низких концентраций приведена дополнительно (2).

постоянная Авогадро, r_h^0 — гидродинамический радиус мицеллы АОТ с 1%-ной водной псевдофазы (2.4 нм), l — длина гидрофобного “хвоста” молекулы АОТ (1 нм), M_{Ag} — молярная масса серебра, c_{Ag}^+ — общая концентрация серебра в растворе, ρ_{Ag} — плотность серебра, r_{Ag} — радиус наночастицы. Для площади, приходящейся на молекулу АОТ в поверхностном слое, было взято значение 0.63 нм² [16]. Расчеты свидетельствуют о том, что, например, при концентрации серебра в растворе, равной 1.25 ммоль/л, и гидродинамических радиусах “пустых” мицелл и мицелл с наночастицами, равных соответственно 2.4 и 10.2 нм, численная концентрация пустых мицелл составляет $N_m = 3.9 \times 10^{21}$ л⁻¹, а концентрация мицелл с наночастицами серебра $N_{Ag} = 4.7 \times 10^{15}$ л⁻¹. Таким образом, в растворе “пустых” мицелл почти на шесть порядков больше, чем мицелл с наночастицами.

Далее оценим коэффициенты K_i . Для малых непоглощающих частиц коэффициент K_i рассчитывается в соответствии с теорией Релея, а для металлических наночастиц — по теории Ми [17, 18]. Если размер наночастиц металлов меньше 50 нм, то они рассеивают свет так же, как и непоглощающие частицы. Для монодисперсной системы малых сферических частиц при постоянных угле измерения и длине волны лазерного излучения коэффициент K_i пропорционален радиусу в шестой степени и разности квадратов показателей преломления частицы и среды. В связи с большим числом параметров проще определить K_i экспериментально. Для этого провели измерения интенсивности рассеянного света при постепенном добавлении концентрата наночастиц к мицеллярному раствору АОТ с 1%-ным содержанием водной псевдофазы (рис. 2). Интенсивность в области малых концентраций наночастиц увеличивалась линейно, затем выходила на максимум и начинала уменьшаться.

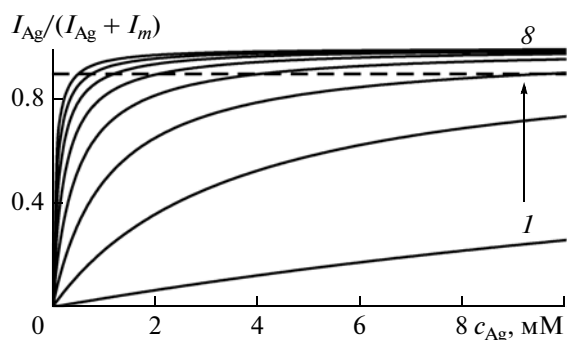


Рис. 3. Зависимости вклада наночастиц серебра в общее светорассеяние от концентрации серебра при различных размерах наночастиц (радиус наночастиц изменялся с шагом 1.25 нм от 1.25 (1) до 10.0 нм (8)).

Такая зависимость связана с увеличением вклада поглощения наночастиц серебра с ростом N_{Ag} (см. уравнение (1)). Из размеров мицелл и наночастиц, а также концентрации АОТ и серебра по прямолинейному участку зависимостей рис. 2 были оценены коэффициенты, характеризующие рассеивающие способности частиц в не зависимости от их численной концентрации (K_i) и размера (K_i/r_i^6): $K_m = 5.7 \times 10^{-21}$ ксps л; $K_{Ag} = 6.9 \times 10^{-14}$ ксps л; $K_m/r_m^6 = 3.0 \times 10^{25}$ ксps л $^{-1}$ и $K_{Ag}/r_{Ag}^6 = 1.6 \times 10^{29}$ ксps л $^{-1}$. Таким образом, несмотря на то, что мицелл с наночастицами серебра на много порядков меньше, чем пустых мицелл, они являются более сильными рассеивателями за счет большего размера и (в основном) за счет больших значений показателя преломления серебра по сравнению с водой.

Из полученных значений можно определить вклад мицелл с наночастицами серебра в общее светорассеяние.

На рис. 3 приведены вклады наночастиц серебра в общее светорассеяние в зависимости от концентрации серебра при различных размерах наночастиц с учетом поглощения. При этом используется допущение, что радиус наночастицы серебра определяется вычитанием из гидродинамического радиуса мицеллы с наночастицей длины молекулы АОТ (1.5 нм). Структура мицеллы с наночастицей представляется в данном случае как наночастица серебра, покрытая адсорбционным монослоем, состоящим из молекул АОТ. Из рис. 3 следует сильная зависимость вклада наночастиц серебра в общее светорассеяние от размера и концентрации наночастиц. Например, для частиц серебра радиусом 10 нм вклад составит 90% при концентрации серебра 0.5 ммоль/л, а для 3.75 нм только 32% при той же концентрации. От-

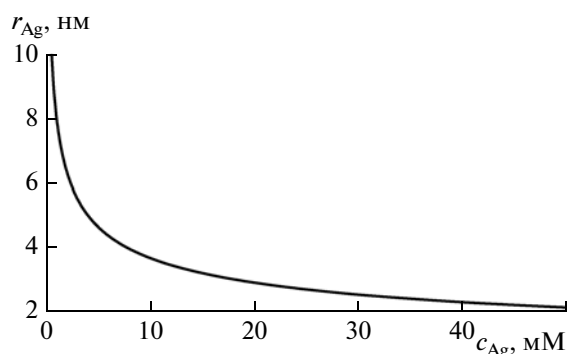


Рис. 4. Минимальное значение гидродинамического радиуса мицелл с наночастицами, определяемого с 10%-ной погрешностью в рамках унимодального приближения, в зависимости от концентрации серебра.

метим, что зависимость 7 получена экспериментальным путем, остальные — расчетным в приближении независимости параметра K_{Ag}/r_{Ag}^6 от размеров наночастиц.

Области радиусов и концентраций, в которых мы можем определять размер мицелл с наночастицами в рамках унимодального приближения с 10%-ной погрешностью, приведены на рис. 4. В принципе, возможны измерения даже при равенстве размеров мицелл с наночастицами серебра и “пустых” мицелл (радиус 2.4 нм), но концентрация серебра при этом должна вырасти до ~0.7 моль/л.

Определение гидродинамического радиуса мицелл с наночастицами. На рис. 5 приведены зависимости гидродинамического радиуса (а) и коэффициента полидисперсности (б) от концентрации серебра. Зависимость r_h выходит на постоянное значение при концентрации серебра более 1 ммоль/л, полидисперсность при этом уменьшается. Такое поведение свидетельствует о реализации условия $I_{Ag} \gg I_m$ и об измерении радиуса только мицелл с наночастицами серебра. Таким образом, при используемых условиях синтеза гидродинамический радиус мицелл с наночастицами серебра составил 10.2 нм. Полученное значение близко к результатам полимодального анализа (10.4 нм), проведенного на основе алгоритма Non-Negatively Constrained Least Squares (NNLS) [19].

Таким образом, разработан и обоснован способ определения размеров мицелл с наночастицами серебра в присутствии большого избытка “пустых” мицелл методом ФКС в рамках унимодального анализа автокорреляционной функции. Данный подход может быть использован для анализа сложных систем, содержащих несколько фракций наночастиц частиц с различными размерами, а также для проверки результатов, полученных различными

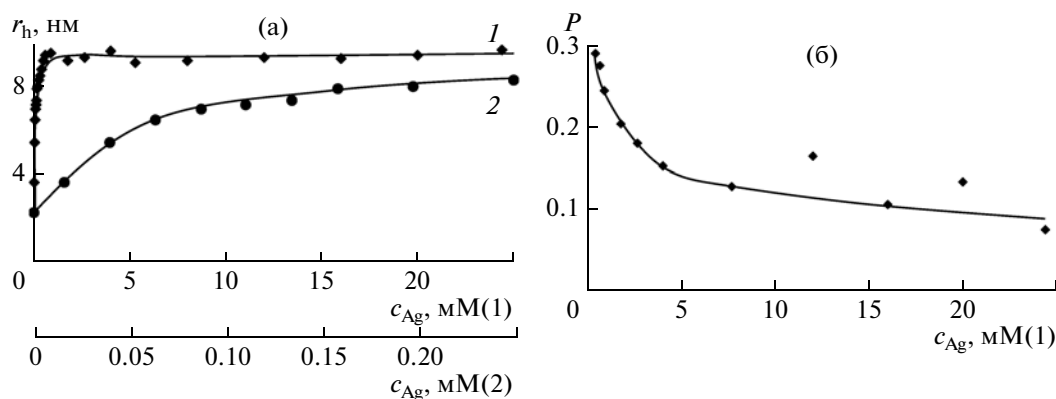


Рис. 5. Зависимости Z -усредненного гидродинамического радиуса (а, 1) (область низких концентраций приведена дополнительно (а, 2)) и полидисперсности P (б) от концентрации серебра.

ми видами полимодального анализа автокорреляционной функции (NNLS, CONTIN, REPES, Williams-Watts, регуляризации Тихонова и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00511).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pecora R. (ed). Dynamic Light Scattering – Applications of Photon Correlation Spectroscopy. N.Y.: Plenum press, 1981.
2. Phillies G.D.J. // Anal. Chem. 1990. V. 62. № 20. P. 1049.
3. Хлебцов Б.Н., Хлебцов Н.Г. // Коллоидн. журн. 2011. Т. 73. № 1. С. 105.
4. Tsai D.-H., DelRio F.W., MacCuspie R.I. et al. // Langmuir. 2010. V. 26. № 12. P. 10325.
5. Bohidar H., Dubin P.L., Majhi P.R. et al. // Biomacromolecules. 2005. V. 6. № 3. P. 1573–1585.
6. Falabella J.B., Cho T.J., Ripple D.C. et al. // Langmuir. 2010. V. 26. № 15. P. 12740.
7. Jans H., Liu X., Austin L. et al. // Anal. Chem. 2009. V. 81. № 22. P. 9425.
8. Loo L., Guenther R.H., Lommel S.A., Franzen S. // J. Am. Chem. Soc. V. 129. № 36. P. 11111.
9. Capek I. // Adv. Colloid Interf. Sci. V. 110. № 1–2. P. 49.
10. Булавченко А.И., Татарчук В.В., Булавченко О.А., Арымбаева А.Т. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 5. С. 862.
11. Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Татарчук В.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 5. С. 920.
12. Bulavchenko A.I., Pletnev D.N. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 42. P. 16365.
13. Булавченко А.И., Батищева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г. // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 2. С. 173.
14. Thompson Mefford O., Carrol M.R.J., Vadala M.L. et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 6. P. 2184.
15. Cottet H., Biron J.-Ph., Martin M. // Anal. Chem. 2007. V. 79. № 23. P. 9066.
16. Bulavchenko A.I., Batishchev A.F., Batishcheva E.K., Torgov V.G. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 25. P. 6381.
17. Herrera A., Resto O., Btiano J., Rinaldi C. // Nanotechnology. 2005. V. 16. № 7. P. 822.
18. Khlebtsov N.G. // Anal. Chem. 2008. V. 80. № 17. P. 6620.
19. Grabowski E., Morrison I. Measurements of Suspended Particles by Quasi-Elastic Light Scattering. / Ed. by B. Dahneke. N.Y.: Wiley-Interscience, 1983. P. 199–236.