



Otrzymywanie nanostruktur krzemionkowo-złotych metodą redukcji kwasu tetrachlorozłotowego na modyfikowanych cząstkach krzemionkowych

JERZY CHOMA¹, MIETEK JARONIEC³, ALEKSANDRA DZIURA¹,
PIOTR NYGA², DOMINIK JAMIOŁA¹

Wojskowa Akademia Techniczna, ¹Instytut Chemii, ²Instytut Optoelektroniki,
ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, jchoma@wat.edu.pl, adziura@wat.edu.pl,
pnyga@wat.edu.pl, djamiola@wat.edu.pl

³Kent State University, Department of Chemistry, Kent 44 242 Ohio, USA, jaroniec@kent.edu

Streszczenie. Nanostruktury typu „core-shell”, w szczególności nanostruktury krzemionkowo-złote, składające się z krzemionkowego rdzenia pokrytego nanocząstkami złota cieszą się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem z uwagi na ich wyjątkowe właściwości oraz potencjalne zastosowania w adsorpcji, katalizie, spektroskopii, ochronie środowiska, biotechnologii, nanotechnologii i innych dziedzinach. W tej pracy przedstawiono powtarzalność syntezy nanostruktur krzemionkowo-złotych. Wspomniane nanostruktury otrzymano poprzez depozycję nanocząstek złota powstałych w wyniku redukcji kwasu tetrachlorozłotowego za pomocą formaldehydu na modyfikowanych cząstkach krzemionki (600 nm) grupami aminopropylowymi. Tak otrzymane cząstki złota miały wymiary ok. 50 nm. Syntezę nanostruktur krzemionkowo-złotych powtarzano czterokrotnie w ciągu dłuższego czasu, aby sprawdzić powtarzalność tej procedury. Morfologię tak otrzymanych nanostruktur charakteryzowano za pomocą skaningowej elektronowej mikroskopii (SEM). Analiza SEM wykazała, że prawie całkowita powierzchnia modyfikowanych cząstek krzemionki została pokryta jednorodnie nanocząstkami złota i że powtarzalność tego procesu jest zadowalająca.

Słowa kluczowe: nanostruktury krzemionkowo-złote, kwas tetrachlorozłotowy, analiza SEM, powtarzalność syntezy

1. Wstęp

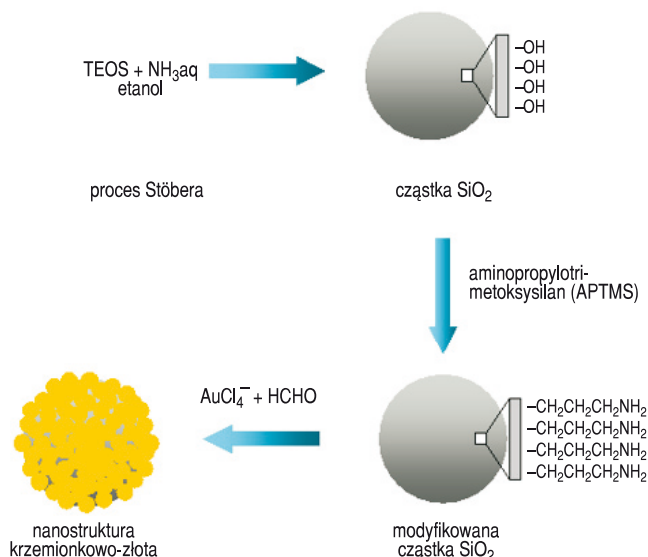
„Małe jest piękne” — dzisiaj parafrazuując to powiedzenie, można zauważyć, że małe jest nie tylko piękne, lecz także bardzo ważne. Nanocząstki są cząstkami,

których wymiary są mniejsze od 100 nm. Mają coraz większe znaczenie w nauce i przemyśle, między innymi dlatego, że ich właściwości fizykochemiczne, mechaniczne, optyczne, biomedyczne i inne znacznie różnią się od właściwości konwencjonalnych materiałów. Na przykład powierzchnie właściwe nanocząstek są bardzo duże. Jeśli średnica cząstek krzemionkowych zmniejsza się od 1000 do 5 nm, to ich powierzchnia właściwa zwiększa się dwustukrotnie od $2,73 \text{ m}^2/\text{g}$ do $545 \text{ m}^2/\text{g}$.

Cząstki krzemionki są często używane do wytwarzania różnego rodzaju cząstek hybrydowych, składających się z krzemionkowego rdzenia i nanowarstwy (nanopowłoki), określanych jako nanostruktury *core-shell* [1, 2]. Rdzeniem tych nanostruktur jest krzemionka (SiO_2), pokryta cienką warstwą innego materiału, zazwyczaj metalu szlachetnego (złota, srebra, platyny itp.) o grubości od ok. 1 do ok. 50 nm. Pokrywanie rdzenia tych złożonych cząstek można wykonywać przy użyciu różnych metod w zależności od typu i właściwości nanopowłoki oraz przewidywanego zastosowania takiej nanostruktury [1-10].

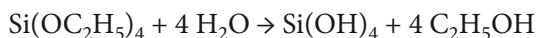
Nanostruktury typu *core-shell* są materiałami o wyjątkowych właściwościach [1, 2, 4, 9, 11]. Warto podkreślić, że mają one często lepsze właściwości w porównaniu z właściwościami tworzących je elementów lub jednoskładnikowych nanocząstek o tym samym wymiarze. Właściwości materiałów typu rdzeń-warstwa mogą być zmieniane poprzez odpowiedni dobór komponentów lub poprzez zmianę stosunku wielkości rdzenia do grubości nanowarstwy.

W szczególności synteza nanostruktur krzemionkowo-złotych może być realizowana w trzech etapach (rys. 1).



Rys. 1. Schematyczna ilustracja procesu otrzymywania nanostruktur krzemionkowo-złotych w wyniku osadzania koloidalnego złota, pochodzącego z redukcji kwasu tetrachlorozłotowego, na chemicznie modyfikowanej powierzchni dużych cząstek krzemionkowych

Pierwszy etap polega na syntezie rdzenia, czyli w tym przypadku na tworzeniu amorficznych kulek krzemionki, które w następnym etapie są najczęściej modyfikowane za pomocą odpowiednich organosilanów. W trzecim etapie na modyfikowanej powierzchni rdzenia krzemionkowego osadzane są koloidalne nanocząstki złota. Nanocząstki te powstają w wyniku redukcji jonów tetrachlorozłotowych (AuCl_4^-). Jeśli pokrycie jest bardzo duże, to na powierzchni rdzenia krzemionkowego powstaje niemal ciągła warstwa złota [10]. Otrzymywanie rdzenia krzemionkowego (cząstek krzemionkowych) może być realizowane np. za pomocą metody Stöbera i wsp. [12]. Typowa procedura oparta na tej metodzie polega na wymieszaniu etanolu, wody amoniakalnej (jako katalizatora), często małej ilości zdejonizowanej wody, a następnie na szybkim lub stopniowym wprowadzaniu do tej mieszaniny tetraetoksyilanu (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) przy ciągłym mieszaniu. W wyniku zachodzących reakcji następuje hydroliza tetraetoksyilanu, a następnie kondensacja utworzonych grup hydroksylowych z wytworzeniem sieci krzemionkowej $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ oraz wody jako ubocznego produktu tej reakcji. Cząstki krzemionkowe otrzymane metodą Stöbera są zbudowane z amorficznej krzemionki, a ponadto, co jest bardzo ważne, w metodzie tej uzyskuje się niewielki rozrzut wymiarów tych cząstek. Ogólne równania reakcji, według których przebiega proces tworzenia cząstek krzemionkowych, są następujące:



Powierzchnia niemodyfikowanych cząstek krzemionkowych pokryta jest głównie grupami silanolowymi ($-\text{Si}-\text{OH}$), które sprawiają, że jest ona naładowana ujemnie. W związku z tym przyłączanie do niej ujemnie naładowanych nanocząstek złota jest raczej ograniczone. Sposobem na rozwiązanie tego problemu jest modyfikacja powierzchni krzemionkowej, która prowadzi do zmiany ładunku powierzchni i w konsekwencji pozwala na przyłączenie nanocząstek złota. Grupy hydroksylowe ($-\text{OH}$) na powierzchni krzemionki umożliwiają kowalencyjne przyłączenie różnego rodzaju trialkoksyorganosilanów zawierających grupy funkcyjne, takie jak: aminowa ($-\text{NH}_2$) czy merkaptylowa ($-\text{SH}$). Po odpowiedniej modyfikacji cząstek krzemionki możliwe jest przyłączanie wielu różnych nanocząstek materiałów, włącznie z nanocząstkami metali, półprzewodników lub cząsteczek związków biologicznie czynnych.

W 1998 r. Halas i wsp. [11, 13] zaproponowali metodę otrzymywania materiałów typu *core-shell* poprzez modyfikację powierzchni nanocząstek krzemionki za pomocą organosilanów, immobilizację nanocząstek złota na zmodyfikowanej powierzchni, a następnie redukcję większej ilości złota na tych cząstkach w celu otrzymania ciągłej powłoki. Często stosowanym modyfikatorem był 3-aminopropylotrimetoksyilan (APTMS), za pomocą którego wprowadzano grupy aminopropylowe na powierzchnię krzemionki. Nanocząstki złota przyłączały się do grup aminopropylowych, pokrywając ok. 30% powierzchni krzemionki. Dalsza

redukcja soli złota na tych cząstkach prowadziła do stopniowego pokrywania całej powierzchni warstwą złota. Pokrycie powierzchni krzemionki nanocząstkami lub klastrami złota mocno zależy od rodzaju grup funkcyjnych przyłączonych do powierzchni krzemionkowej [2]. Grupy funkcyjne, takie jak: $-\text{NH}_2$ i $-\text{SH}$ oddziaływały silnie z cząstkami złota, jednak większe pokrycie powierzchni złotem obserwowano dla grup $-\text{NH}_2$. W przypadku grup funkcyjnych, takich jak: $-\text{CH}_3$ czy PPh_2 , występujących na powierzchni krzemionki, nie obserwowano pokrywania nanocząstkami złota. Modyfikacja powierzchni krzemionkowej za pomocą różnego rodzaju modyfikatorów może przebiegać jedno- lub dwuetapowo. W jednoetapowym procesie następuje jednocześnie hydroliza i kondensacja organosilanu oraz TEOS lub tylko organosilanu. W dwuetapowym procesie kondensacja organosilanów następuje na uprzednio zsyntezowanych nanocząstkach krzemionki. Na przykład wprowadzenie grup aminowych może przebiegać jednoetapowo, kiedy przeprowadza się jednoczesną hydrolizę aminoorganosilanu oraz TEOS. Natomiast typowa dwuetapowa procedura modyfikacji nanocząstek krzemionkowych aminoalkilotrialkoksylanem obejmuje zdyspergowanie wcześniej otrzymanych nanocząstek SiO_2 w alkoholu, a następnie dodanie organosilanu z grupą aminową. Dalej należy tak otrzymaną mieszaninę kilka godzin ogrzewać (przy ciągłym mieszaniu), kilkakrotnie przemywać etanolem, w celu usunięcia nie przyłączonych cząsteczek aminoorganosilanu, oraz odwirować końcowy produkt. Modyfikacja grupami aminowymi jest procesem wysoce wydajnym i zapewniającym równomierne pokrycie powierzchni nanocząstek krzemionkowych grupami funkcyjnymi.

Otrzymywanie metalicznych powłok nanostruktur krzemionkowo-metalicznych może być realizowane na wiele sposobów [10-14]. Niezależnie od wybranej metody, formowanie metalicznej nanowarstwy jest końcowym etapem syntezy krzemionkowo-metalicznych nanostruktur. Złoto jest najczęściej stosowanym metalem do wytwarzania takich nanostruktur. Wynika to przede wszystkim z dużych możliwości zastosowań nanocząstek SiO_2 -Au między innymi w katalizie, chemicznej i biologicznej detekcji różnych substancji, w optoelektronice, w fotonicznych kryształach, plazmonice i w metodach analitycznych, w których wykorzystuje się powierzchniowo wzmocnione promieniowanie ramanowskie [15-17].

W niniejszej pracy opisano badania osadzania nanocząstek złota na cząstkach krzemionki poprzez redukcję kwasu tetrachlorozłotowego formaldehydem oraz omówiono powtarzalność tego procesu.

2. Część doświadczalna

Pierwszym etapem otrzymywania struktur krzemionkowo-złoty była modyfikacja powierzchni cząstek krzemionkowych poprzez przyłączanie grup aminopropylowych. Ten sposób otrzymywania modyfikowanych cząstek krzemionkowych

jest zbliżony do sposobu zaproponowanego przez Antochshuka i Jarońca [18], tak jak to opisano w pracy [10]. W polipropylenowym pojemniku umieszczono 0,5 g krzemionki (SiO_2 , średnica cząstek ok. 600 nm, POCH, Polska) oraz wiano 50 cm^3 toluenu, po czym całość zdyspergowano ultradźwiękami w ciągu kilkunastu minut, mieszaninę przeniesiono następnie do kolby okrągłodennej o poj. 100 cm^3 zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną; całość mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez godzinę przy prędkości 500 obr./min; następnie dodano $2,5 \text{ cm}^3$ (3-aminopropyl)trimetoksylanu (APTMS) i ogrzewano w temperaturze 110°C w ciągu 24 godz.; po ostudzeniu mieszaniny zawartość kolby przeniesiono do polipropylenowej próbki, odwirowano, przemyto świeżą porcją toluenu i ponownie odwirowano (proces przemywania i odwirowywania powtarzano wielokrotnie); przemytą krzemionkę przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temp. 60°C przez 24 godz.; modyfikowaną krzemionkę przechowywano w ekzykatorze; wyjściowe cząstki krzemionki oznaczono symbolem SiO_2 , natomiast krzemionkę modyfikowaną grupami aminopropylowymi oznaczono symbolem $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

Na tak przygotowane cząstki modyfikowanej krzemionki nanoszono złoto. Metoda ta polegała na osadzeniu złota powstałego w wyniku redukcji kwasu tetrachlorozłotowego. Opis stosowanych odczynników, ich stosunków wagowych oraz przebiegu samej syntezy był następujący: w kolbie stożkowej o poj. 200 cm^3 (wmytey wodą królewską), zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 18,8 mg K_2CO_3 (POCH, Polska) i dodano 100 cm^3 wody zdejonizowanej. Po 10 min do kolby dodano $31 \mu\text{l}$ 30% roztworu kwasu tetrachlorozłotowego (POCH, Polska). Po kilkunastu minutach mieszania z prędkością 500 obr./min zaobserwowano, że roztwór barwy żółtej stał się nieomal całkowicie bezbarwny; po 30 min mieszania do tak przygotowanego roztworu dodano 2 cm^3 zawiesiny cząstek krzemionki zawierającej 0,5 mg modyfikowanej krzemionki $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Zawiesinę przygotowano w ten sposób, że odważono 10 mg $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, dodano 40 cm^3 wody, po czym homogenizowano w myjce ultradźwiękowej w ciągu 1 godz. Stąd pobrano 2 cm^3 zawiesiny cząstek $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Dalej do kolby wprowadzono $80 \mu\text{l}$ 37% roztworu formaldehydu, będącego czynnikiem redukującym kwas tetrachlorozłotowy. Po ok. 1 godz. i 15 min roztwór zabarwił się na niebiesko, natomiast po kolejnych 15 min roztwór zmienił barwę na purpurową, co wskazywało na całkowity przebieg reakcji redox. Po tym czasie dodano 20 cm^3 roztworu poliwinylpirolidonu zawierającego 2 g PVP i całość stabilizowano w ciągu 2 godz. Mieszaninę przelano następnie do małych stożkowych probówek wirówkowych i wirowano przez 30 min z prędkością 500 obr./min. Następnie usunięto roztwór znad osadu i uzupełniono wodą, po czym kolejny raz odwirowano. Proces przemywania i wirowania powtórzono pięciokrotnie.

W celu oceny powtarzalności zaproponowanej metody syntezy cząstek składających się z krzemionkowego rdzenia i nanowarstwy złota proces otrzymywania takich struktur powtarzano czterokrotnie w ciągu pięciu miesięcy 2010 r.

Otrzymane struktury krzemionkowo-złote oznaczono symbolem $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Au-I}$, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Au-II}$, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Au-III}$ i $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Au-IV}$.

Pomiary i obliczenia

Zdjęcia badanych cząstek krzemionkowych składających się z krzemionkowego rdzenia i złotej nanowarstwy wykonano za pomocą skaningowego, elektronowego mikroskopu (SEM) LEO1530 firmy Zeiss (Niemcy) przy napięciu 20 kV.

Doświadczalne izotermie adsorpcji azotu na niemodyfikowanych (SiO_2) i modyfikowanych ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) cząstkach krzemionkowych wyznaczono za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2020 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA). Objętość zaadsorbowanego azotu mierzono w temperaturze -196°C jako funkcję ciśnienia równowagowego w przedziale od 10^{-4} mm Hg do ciśnienia pary nasyconej, co odpowiada ciśnieniu względnemu zmieniającemu się w przedziale od 10^{-7} do 0,99. Azot wysokiej czystości pochodził z firmy Praxair Distribution, Inc. (Canton, Oh, USA). Przed właściwymi pomiarami adsorpcyjnymi próbki niemodyfikowanych i modyfikowanych grupami aminowymi cząstek krzemionkowych odgazowywano odpowiednio w temperaturze 200°C i 110°C w ciągu 2 godzin w części analizatora adsorpcyjnego służącej do odgazowania próbek.

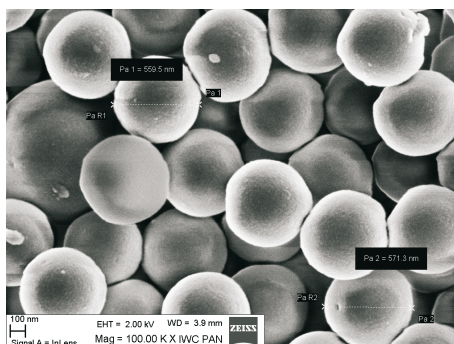
Doświadczalne niskotemperaturowe izotermie adsorpcji azotu zostały wykorzystane do obliczeń pojemności monowarstwy (a_m) nanocząstek krzemionkowych SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ oraz stałej C równania izotermie adsorpcji Brunauera-Emmett-Tellera (BET) [19]. Parametry te obliczono na podstawie danych adsorpcyjnych w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,3. Następnie pojemność monowarstwy wykorzystano do obliczenia powierzchni właściwej S_{BET} , przyjmując wartość powierzchni zajmowanej przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie na powierzchni cząstek krzemionkowych jako równą $0,162 \text{ nm}^2$.

Widma UV-VIS dla niemodyfikowanych (SiO_2) i modyfikowanych grupami aminopropylowymi ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) cząstek krzemionkowych rejestrowano za pomocą spektrofotometru U300 (Hitachi, Japan). Natomiast widma FT-IR rejestrowano za pomocą spektrometru Thermo Scientific model Nicolet IS20 (USA) metodą jednokrotnego odbicia.

Pomiary szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego wykonano aparatem Bruker D8 firmy Bruker (Niemcy) z wykorzystaniem promieniowania $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV, 40 mA). Wszystkie pomiary przeprowadzono, stosując krok $0,002^\circ$ w przedziale $3^\circ < 2\theta < 120^\circ$.

3. Analiza wyników

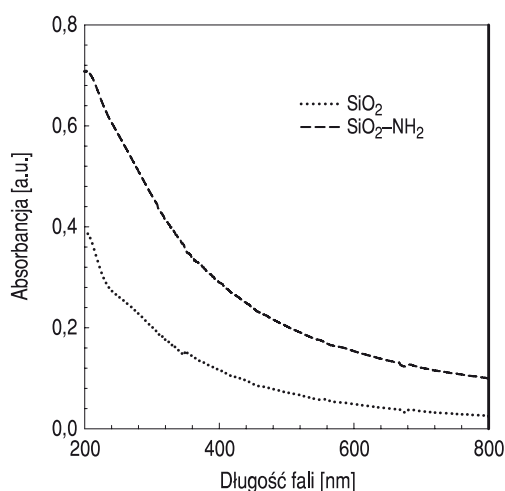
Kuliste cząstki krzemionkowe o wymiarach ok. 600 nm (patrz rys. 2 [10]) modyfikowano za pomocą aminopropylotrimetoksyilanu (APTMS) w celu przyłączenia



Rys. 2. Zdjęcie SEM nieporowatych nanocząstek krzemionkowych (o średnicy ok. 600 nm) poddanych modyfikacji za pomocą APTMS, a następnie użytych do osadzania nanocząstek złota [10, 20]

grup aminopropylowych do powierzchni krzemionkowej, co pozwoliło w kolejnym etapie na osadzanie koloidalnego złota na cząstkach krzemionkowego rdzenia. Modyfikacja powierzchni cząstek krzemionkowych grupami aminowymi wpływa na fizykochemiczne właściwości tej powierzchni, co pokazano za pomocą badań spektroskopowych i adsorpcyjnych.

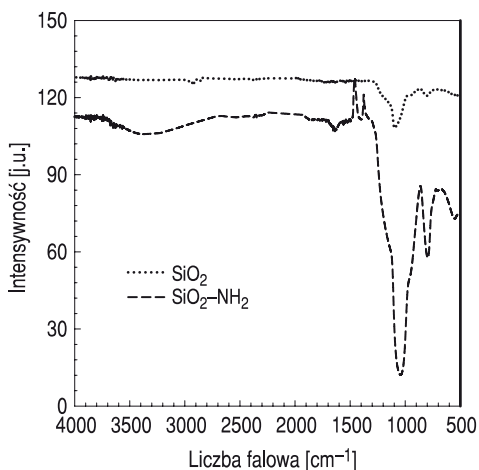
Na rysunku 3 porównano widma UV-VIS wyznaczone dla niemodyfikowanych (SiO_2) i modyfikowanych grupami aminowymi cząstek krzemionkowych ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$). Cząstki niemodyfikowanej krzemionki zawierają na swej powierzchni grupy silanolowe Si-OH , natomiast cząstki krzemionki modyfikowanej za pomocą APTMS grupy aminopropylsilanolowe ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$). Niestety wykorzystanie metody spektroskopowej, jak się wydaje z powodu zbyt małej powierzchni



Rys. 3. Widma UV-VIS niemodyfikowanych (SiO_2) i modyfikowanych ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) cząstek krzemionkowych

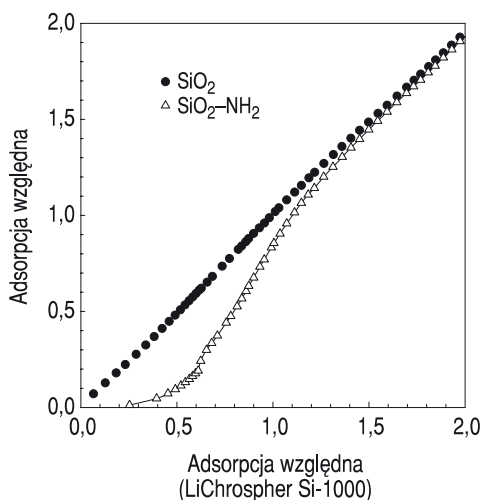
właściwej tych cząstek, o czym będzie jeszcze mowa w dalszej części pracy, oraz stosunkowo małej koncentracji tych cząstek w kuwecie pomiarowej, nie pozwoliło na rejestrację zmian wywołanych modyfikacją ich powierzchni w tym przedziale długości fali promieniowania elektromagnetycznego.

Na rysunku 4 porównano widma FT-IR wyznaczone dla niemodyfikowanych (SiO_2) i modyfikowanych grupami aminopropylowymi ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) cząstek krzemionkowych. Przedstawione widma różnią się między sobą. Szerokie, niezbyt intensywne pasmo w widmie cząstek $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ w przedziale liczb falowych od 3700 do 3000 cm^{-1} zawiera w sobie drgania pochodzące od grupy NH_2 (3300 cm^{-1}) i wiązania C-H (2900 cm^{-1}), które odpowiadają grupie aminopropylowej. Pasma tego nie ma w widmie niemodyfikowanych cząstek SiO_2 . Tak więc różnice w przebiegu widm FT-IR świadczą o skuteczności procesu modyfikacji cząstek krzemionkowych.



Rys. 4. Widma FT-IR niemodyfikowanych (SiO_2) i modyfikowanych ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) cząstek krzemionkowych

Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu zmierzone na niemodyfikowanych (SiO_2) i modyfikowanych grupami aminopropylowymi ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) cząstkach krzemionkowych zostały przedstawione w poprzedniej pracy [20]. Molekularne oddziaływania pomiędzy cząsteczkami azotu i grupami silanolowymi obecnymi na powierzchni niemodyfikowanej krzemionki są znacznie silniejsze od oddziaływań azotu z grupami aminopropylowymi na powierzchni krzemionki. Efekt ten jest pokazany na rysunku 5 poprzez porównanie krzywych otrzymanych przy użyciu metody θ [21] dla niemodyfikowanej i modyfikowanej krzemionki. Krzywe te otrzymano poprzez wykreślenie adsorpcji względnej (stosunek ilości zaadsorbowanej do pojemności monowarstwy otrzymanej metodą BET) dla niemodyfikowanych i modyfikowanych cząstek krzemionki w funkcji adsorpcji



Rys. 5. Porównanie krzywych θ dla niemodyfikowanych (SiO_2) i modyfikowanych grupami aminopropylowymi ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) cząstek krzemionkowych

względnej dla nieporowatej krzemionki LiChrospher Si-1000 [22]. Porównanie na rysunku 5 wyżej wspomnianych krzywych pokazuje, że dla niemodyfikowanej krzemionki otrzymana zależność jest praktycznie prostoliniowa, co wskazuje na podobne właściwości powierzchniowe badanych cząstek krzemionki z krzemionką odniesienia LiChrospher Si-1000; natomiast wykres dla modyfikowanych cząstek krzemionki jest wklęsły i położony poniżej wspomnianej linii, co wskazuje na słabsze oddziaływania cząsteczek azotu z grupami aminopropylowymi. Jest to zgodne z poprzednimi badaniami modyfikowanych porowatych cząstek krzemionki [23]. Dane przedstawione w tabeli 1 wskazują też, że chemiczna modyfikacja cząstek krzemionkowych za pomocą APTMS zmienia właściwości powierzchniowe cząstek krzemionki, co istotnie zmniejsza wartość stałej C równania BET. Stała C odzwierciedlająca energię adsorpcji na powierzchni adsorbentu jest równa 35 dla modyfikowanych cząstek krzemionkowych. Wartość ta jest prawie 4 razy mniejsza od tej wartości uzyskanej dla niemodyfikowanej krzemionki ($C = 135$).

TABELA 1

Wartości pojemności monowarstwy a_m i stałej C wyznaczone na podstawie izotermy adsorpcji na niemodyfikowanych (SiO_2) i modyfikowanych ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) cząstkach krzemionkowych z wykorzystaniem równania BET wraz z powierzchnią właściwą BET, S_{BET} [10]

Cząstki krzemionki	a_m [cm^3 STP/g]	C	S_{BET} [m^2/g]
SiO_2	1,746	135	7,6
$\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	1,057	35	4,6

Procesy otrzymywania cząstek krzemionkowo-złotych składających się z krzemionkowego rdzenia oraz nanowarstwy złota polegały na osadzaniu złota w wyniku redukcji kwasu tetrachlorozłotowego (HAuCl_4) za pomocą formaldehydu (HCHO). Skuteczne osadzanie metalicznego złota na powierzchni krzemionki możliwe było dopiero po modyfikacji jej powierzchni. W badaniach wykorzystano modyfikację powierzchni cząstek krzemionkowych poprzez przyłączanie grup aminopropylowych. W niniejszej pracy nie syntezowano cząstek krzemionkowych. Otrzymano je z firmy POCH (Polska), gdzie do syntezy tych cząstek wykorzystano poprawioną metodą Stöbera i wsp. opisaną w pracy [12]. Schemat ilustrujący proces otrzymywania cząstek krzemionkowo-złotych przedstawiono na rysunku 1. Ponieważ końcowym produktem tego procesu są duże cząstki krzemionki (o średnicy ok. 600 nm) z naniesionymi nanocząstkami złota (o średnicy ok. 50 nm) zostały one nazwane, na potrzeby prezentowanej pracy, nanostrukturami krzemionkowo-złotymi.

Jak pokazano na rysunku 1, syntezę nanostruktur krzemionkowo-złotych można przeprowadzić w trzech etapach: (1) – preparatyka cząstek krzemionkowych o odpowiednich wymiarach, (2) – modyfikacja powierzchni cząstek krzemionkowych poprzez przyłączanie grup aminopropylowych i (3) – naniesienie nanocząstek złota na powierzchnię cząstek krzemionkowych poprzez redukcję kwasu tetrachlorozłotowego za pomocą formaldehydu.

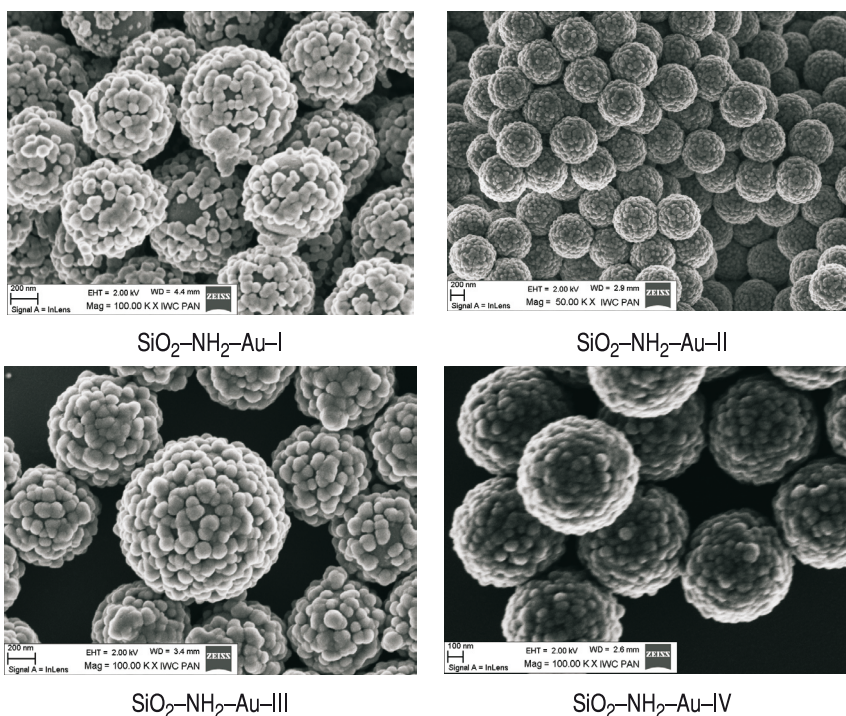
W pierwszym etapie, który przeprowadzono w laboratorium firmy POCH, otrzymano cząstki krzemionki o wymiarach ok. 600 nm. Synteza tej krzemionki polegała na wykorzystaniu zmodyfikowanej metody Stöbera i wsp. [12], tj. hydrolizy tetraetoksylanu (TEOS) w obecności amoniaku, jako katalizatora reakcji hydrolizy. Zdjęcie w ten sposób otrzymanych cząstek krzemionki wykonane za pomocą skaningowego elektronowego mikroskopu (SEM) przedstawiono na rysunku 2 [10]. Zdecydowana większość cząstek miała średnicę zbliżoną do 600 nm i tylko nieliczne cząstki (lewy brzeg, rys. 2) miały średnicę ok. 1200 nm. Cząstki przedstawione na rysunku 2 miały bardzo ładne kuliste kształty i na ogół jednorodne wymiary.

W drugim etapie syntezy nanostruktur krzemionkowo-złotych modyfikowano powierzchnię krzemionki, tj. wymieniano grupy silanolowe ($-\text{Si}-\text{OH}$), naturalnie występujące na powierzchni krzemionki, na grupy aminopropylowe ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$). Tę modyfikację posynteżową przeprowadzono poprzez działanie (3-aminopropyl)trimetoksylanem (APTMS) na cząstki krzemionki w toluenie w temperaturze 110°C w czasie 24 godzin. W wyniku tych reakcji nastąpiła wymiana grup silanolowych na grupy aminopropylowe. Modyfikacja ta, jak pokazano wcześniej, miała wpływ na właściwości adsorpcyjne tych cząstek.

W trzecim etapie, najważniejszym z punktu widzenia otrzymywania nanostruktur krzemionkowo-złotych, osadzano metaliczne złoto na powierzchni modyfikowanych cząstek krzemionkowych. Złoto *in situ* osadzane na powierzchni krzemionki otrzymywano w układzie reakcyjnym w wyniku redukcji kwasu tetrachlorozłotowego za pomocą formaldehydu. Redukcję tę przeprowadza się

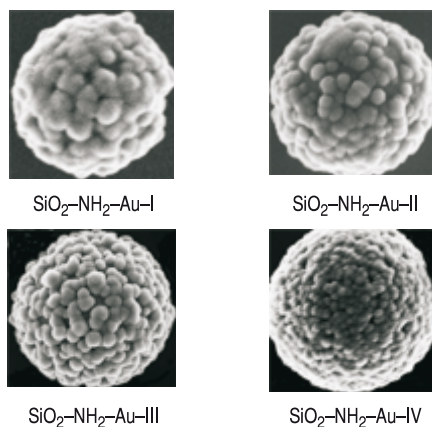
w obecności węgla potasu (K_2CO_3) i poliwinylpirolidonu (PVP). Węgiel potasu jest dodawany do roztworu kwasu tetrachlorozłotowego w celu uzyskania słabozasadowego pH, w którym następuje hydroliza jonów $AuCl_4^-$ do jonów $Au(OH)_4^-$, co ułatwia redukcję tych ostatnich do wolnego złota. Natomiast poliwinylpirolidon ma za zadanie ograniczyć aglomerację cząstek krzemionkowych pokrytych metalicznym złotem. Cząsteczki polimeru PVP o właściwościach adhezyjnych uniemożliwiają tę aglomerację. Warto podkreślić, że wytrącanie metalicznego złota przebiegało głównie na powierzchni krzemionki, a nie w roztworze. Ponieważ celem pracy była ocena powtarzalności zaproponowanej metody osadzania złota na powierzchni cząstek krzemionkowych, próbę laboratoryjnego osadzania złota na powierzchni cząstek krzemionkowych przedstawiono na rysunku 6, który pokazuje zdjęcia SEM nanostruktur krzemionkowo-złotych.

W przypadku każdorazowo przeprowadzonego osadzania złota, zgodnie z metodą opisaną w części doświadczalnej, uzyskano dość jednorodne pokrycie powierzchni cząstek krzemionkowych nanocząstkami złota o wymiarach ok. 50 nm.



Rys. 6. Zdjęcia SEM nanostruktur krzemionkowo-złotych ilustrujące czterokrotnie powtarzany proces syntezy tych nanostruktur w okresie kilku miesięcy

Jak widać na rysunku 6, pokrywane są wszystkie cząstki, a ponadto nie aglomerują one w większe struktury. Także, co warto podkreślić, nie zaobserwowano wytrącania się metalicznego złota w roztworze. Wytrącanie miało miejsce jedynie na modyfikowanej powierzchni cząstek krzemionkowych. Aby ocenić regularność pokrycia powierzchni cząstek krzemionki, na rysunku 7 pokazano zdjęcia SEM pojedynczych cząstek nanostruktur krzemionkowo-złoty wyseparowanych z większej ich ilości. Zdjęcia te potwierdzają regularne pokrycie powierzchni, a ponadto stopień pokrycia powierzchni jest bliski 100%.



Rys. 7. Zdjęcia SEM pojedynczych cząstek nanostruktur krzemionkowo-złoty ilustrujące jednorodność pokrycia powierzchni cząstek krzemionkowych koloidalnymi nanocząstkami złota

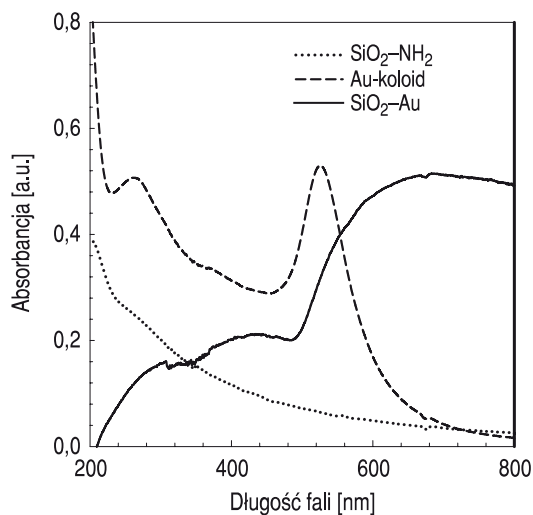
Zaprezentowane na rysunkach 6 i 7 zdjęcia SEM wskazują, że zaproponowana metoda otrzymywania nanostruktur krzemionkowo-złoty jest powtarzalna.

Charakteryzując właściwości spektroskopowe nanocząstek związane z otrzymywaniem nanostruktur krzemionkowo-złoty, wyznaczono widma UV-VIS dla cząstek krzemionkowych modyfikowanych grupami aminopropylowymi (Si-NH_2), dla cząstek koloidalnego złota o wymiarach ok. 10 nm (Au-koloid) oraz dla cząstek krzemionki pokrytych koloidalnym złotem ($\text{SiO}_2\text{-Au}$) w wyniku redukcji kwasu tetrachlorozłotowego. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 8.

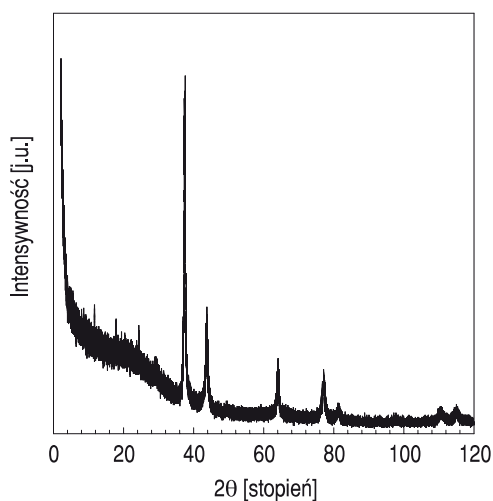
Najważniejsze z punktu widzenia tej pracy jest widmo UV-VIS nanostruktur krzemionkowo-złoty ($\text{SiO}_2\text{-Au}$). Charakteryzuje się ono dwoma bardzo szerokimi pasmami. Pierwsze w przedziale długości od ok. 300 nm do ok. 500 nm i drugie w przedziale od ok. 500 nm do ok. 800 nm. Za absorpcję promieniowania elektromagnetycznego odpowiadają nanocząstki koloidalnego złota o wymiarze ok. 50 nm oraz cząstki krzemionki o wymiarze ok. 600 nm.

Na rysunku 9 przedstawiono widmo szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego otrzymane dla badanych nanostruktur. Rejestrację widma przeprowadzono w przedziale kąta 2θ od 3° do 120° z krokiem $0,002^\circ$. Wyniki

pomiarów wykazały, że badane nanostruktury zawierały metaliczne złoto. Świadczą o tym piki charakterystyczne dla złota przedstawione na rysunku 9.



Rys. 8. Widma UV-VIS cząstek krzemionki modyfikowanych grupami aminopropylowymi (SiO₂-NH₂), noncząstek koloidalnego złota o wymiarach ok. 10 nm (Au-koloid) oraz nanostruktur krzemionkowo-złoty (SiO₂-Au)



Rys. 9. Widmo szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego XRD dla nanostruktur krzemionkowo-złoty

4. Podsumowanie

Otrzymywanie nanostruktur krzemionkowo-złotych zwanych w terminologii angielskiej *core-shell* nie jest łatwe, a główna trudność sprowadza się do pracy z bardzo małymi ilościami zarówno cząstek krzemionkowych jak i kwasu tetrachlorozłotowego (będącego prekursorem metalicznego złota), z którego w procesie redukcji (za pomocą formaldehydu) otrzymuje się koloidalne złoto i osadza się je na powierzchni modyfikowanych cząstek krzemionki. Tym niemniej wykazano, że możliwe jest otrzymywanie takich struktur o jednorodnie pokrytej złotem powierzchni cząstek krzemionkowych.

Szczególnie istotna w otrzymywaniu nanostruktur krzemionkowo-złotych jest powtarzalność. Czterokrotna realizacja syntezy, w długim przedziale czasowym, każdorazowo zakończyła się sukcesem, a otrzymane nanostruktury krzemionkowo-złote nie różniły się od siebie dla wszystkich syntez. W każdym przypadku uzyskano niemal 100% pokrycie powierzchni dużych cząstek krzemionkowych koloidalnym złotem o średnicy nanocząstek ok. 50 nm. Zasadniczą techniką badawczą, którą posłużono się do wizualizacji nanostruktur krzemionkowo-złotych, była skaningowa, elektronowa mikroskopia (SEM). Otrzymane za jej pomocą zdjęcia dobrze ilustrują właściwości, ale przede wszystkim morfologię nanostruktur krzemionkowo-złotych.

Artykuł wpłynął do redakcji 4.01.2011 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w marcu 2011 r.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2011 jako projekt rozwojowy nr OR00 0054 08.

LITERATURA

- [1] S.A. KALELE, S.W. GOSAWI, J. URBAN, S.K. KULKARNI, *Nanosell particles: synthesis, properties and applications*, Current Sci., 91, 2006, 1038-1052.
- [2] B.J. JANKIEWICZ, J. CHOMA, D. JAMIOŁA, M. JARONIEC, *Nanostruktury krzemionkowo-metaliczne*, cz. I. *Otrzymywanie i modyfikacja nanocząstek krzemionkowych*; cz. II. *Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie*, Wiadomości Chemiczne, 64, 11-12, 2010, 943-981.
- [3] S.A. KALELE, S.S. ASHTAPUTRE, N.Y. HEBALKAR, S.W. GOSAVI, D.N. DEOBAGKAR, D.D. DEOBAGKAR, S.K. KULKARNI, *Optical detection of antibody using silica-silver core-shell particles*, Chem. Phys. Lett., 44, 2005, 136-141.
- [4] J.L. WEST, N.J. HALAS, *Engineered nanomaterials for biophotonics applications: Improving sensing, imaging, and therapeutic*, Annu. Rev. Biomed. Eng., 5, 2003, 285-292.
- [5] A. KUMAR, V.L. PUSHARAJ, S. MURUGESAN, G. VISWANATHAN, R. NALAMASU, R.J. LINHARDT, O. NALAMASU, P.M. AJAVAN, *Synthesis of silica-gold nanocomposites and their porous nanoparticles by an in-situ approach*, Langmuir, 22, 2006, 8631-8634.
- [6] Y.-L. SHI, T. ASEFA, *Tailored core-shell-shell nanostructures: Sandwiching gold nanoparticles between silica cores and tunable silica shells*, Langmuir, 23, 2007, 9455-9462.

- [7] J. XUE, CH. WANG, Z. MA, *A facile method to prepare a series of SiO₂@Au core/shell structured nanoparticles*, Mater. Chem. Phys., 105, 2007, 419-425.
- [8] N. PHONTHAMMACHAI, C.Y.J. KAH, G. JUN, C.J.R. SHEPPARD, M.C. OLIVO, S.G. MHAISALKAR, T.J. WHITE, *Synthesis of contiguous silica-gold core-shell structures: Critical parameters and processes*, Langmuir, 24, 2008, 5109-5112.
- [9] H. LI, X. MA, J. DONG, W. QIAN, *Development of methodology based on the formation process of gold nanoshells for detecting hydrogen peroxide scavenging activity*, Anal. Chem., 81, 2009, 8916-8922.
- [10] J. CHOMA, A. DZIURA, D. JAMIOŁA, P. NYGA, M. JARONIEC, *Synteza nanocząstek złota na powierzchni koloidów krzemionkowych*, Ochrona Środowiska, 32, 3, 2010, 3-6.
- [11] S.J. OLDENBURG, R.D. AVERITT, S.L. WESTCOTT, N.J. HALAS, *Nanoengineering of optical resonances*, Chem. Phys. Lett., 288, 1998, 243-247.
- [12] W. STÖBER, A. FINK, E. BOHN, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, J. Colloid Interface Sci., 26, 1968, 62-69.
- [13] S.L. WESTCOTT, S.J. OLDENBURG, T.R. LEE, N.J. HALAS, *Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticles surfaces*, Langmuir, 14, 1998, 5396-5401.
- [14] L.R. HIRSCH, J.B. JACKSON, A. LEE, N.J. HALAS, J.L. WEST, *A whole blood immunoassay using gold nanoshells*, Anal. Chem., 75, 2003, 2377-2381.
- [15] C. GRAF, A. VON BLAADEREN, *Metallo-dielectric colloidal core-shell particles for photonic applications*, Langmuir, 18, 2002, 524-534.
- [16] O. SHIMAN, A. BRSHTEYN, *Preparation, microscopy, and flow cytometry with excitation into surface plasmon resonance bands of gold and silver nanoparticles on aminodextran-coated polystyrene beads*, J. Phys. Chem. B, 104, 2000, 9795-9810.
- [17] N. SAVAGE, M.S. DIALLO, *Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges*, J. Nanoparticle Res., 7, 2005, 331-342.
- [18] V. ANTOCHSHUK, M. JARONIEC, *Adsorption, thermogravimetric, and NMR studies of FSM-16 material functionalized with alkylmonochlorosilanes*, J. Phys. Chem. B, 103, 1999, 6252-6261.
- [19] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., 60, 1938, 309-319.
- [20] J. CHOMA, A. DZIURA, D. JAMIOŁA, P. NYGA, M. JARONIEC, *Preparation and properties of silica-gold core-shell particles*, Colloids and Surfaces, 373, 2010, 167-171.
- [21] M. JARONIEC, K. KANEKO, *Physicochemical foundations for characterization of adsorbents by using high-resolution comparative plots*, Langmuir 13, 1997, 6589-6596.
- [22] M. JARONIEC, M. KRUK, J.P. OLIVIER, *Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas*, Langmuir 15, 1999, 5410-5413.
- [23] J. CHOMA, M. KLOSKE, M. JARONIEC, *An improved methodology for adsorption characterization of unmodified and modified silica gels*, J. Colloid Interface Sci., 266, 2003, 168-174.

J. CHOMA, M. JARONIEC, A. DZIURA, P. NYGA, D. JAMIOŁA

Preparation of silica-gold core-shell nanostructures by reduction of tetrachloroauric acid on modified silica particles

Abstract. Core-shell nanostructures, including silica-gold core-shell particles, attracted a lot of attention due to their unique properties and potential applications in adsorption, catalysis,

spectroscopy, environmental protection, biotechnology, nanotechnology and other areas. In this work, the reproducibility of the synthesis of core-shell silica-gold nanostructures is presented. These nanostructures were prepared by depositing gold nanoparticles via reduction of tetrachloroauric acid with formaldehyde on 600 nm silica particles modified with aminopropyl groups. The resulting gold particles have diameters of about 50 nm. Four preparations of silica-gold core-shell particles were performed at different times to check the reproducibility of this synthesis route. The morphology of the resulting nanostructures has been studied by scanning electron microscopy (SEM). The SEM analysis showed that the almost entire surface of modified silica particles have been covered uniformly with gold nanoparticles and the reproducibility of this process is satisfactory.

Keywords: core-shell nanostructures, tetrachloroauric acid, SEM analysis, synthesis reproducibility