

УДК 546: 541.182

Влияние растворителя и соотношения реагентов на размер наночастиц золота в нанокompозитах, образующихся в результате редокс-взаимодействия $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ с двумерным MoS_2

Л. В. Цымбал, Я. Д. Лампека

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: lampeka@adamant.net

*Показано, что редокс-взаимодействие тетрахлоауратной кислоты с эксфолированным дисульфидом молибдена приводит к образованию нанокompозитов Au@MoS_2 , содержащих наночастицы металлического золота, причем скорость восстановления золота(III) выше в диметилформамиде по сравнению с *N*-метилпирролидоном. Установлено, что варьирование соотношения концентраций реагентов $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2}$ в реакционной смеси от 2 : 1 до 5 : 1 позволяет регулировать размеры наночастиц металла, которые в исследованных условиях ступенчато увеличиваются от 6,5 до 13 нм.*

Ключевые слова: нанокompозиты, слоистые вещества, дисульфид молибдена(IV), наночастицы, металлическое золото.

Наблюдающийся в последние годы интерес к двумерным (2D) материалам объясняется в первую очередь разнообразием необычных физических явлений, связанных с ограничением в плоскости процессов переноса заряда и тепла. Одним из наиболее активно исследуемых объектов такого типа является дисульфид молибдена(IV), MoS_2 . Его специфической особенностью является трансформация из непрямого (ширина запрещенной зоны $E_g \approx 1,3$ эВ [1]) в прямой полупроводник ($E_g \approx 1,90$ эВ [2, 3]) при переходе из массивного состояния в 2D-форму. Подобное изменение электронных свойств открывает широкие возможности использования данного материала для создания нового поколения полупроводниковых и электрооптических устройств [1, 3—8].

В последнее время появился ряд публикаций, посвященных получению и изучению свойств композитов на основе 2D MoS_2 и наночастиц (НЧ) благородных металлов. Исследование таких материалов показало, что присутствие в их составе НЧ металлов приводит к существенным изменениям фотофизических, электрофизических и каталитических свойств данного полупроводника и позволяет использовать эти композиты для создания новых сенсорных и каталитических систем, а также для конструирования новых фото- и полевых транзисторов [9—14].

Для получения таких материалов используются два основных подхода, а именно нанесение предварительно полученных НЧ на пластинки полупроводника [9, 15, 16] либо так называемый влажный метод, при котором НЧ металлов образуются *in situ* при действии восстановителей. В качестве последних используются либо легко окисляемые соединения (спирты, гидроксилламин, боргидрид натрия) [13, 17—20], либо сам MoS_2 , в котором реакционными центрами выступают структурные дефекты, локализованные главным образом на ребрах его пластин [10—13, 18—21]. Последний подход представляется наиболее привлекательным, поскольку позволяет реализовать одностадийный метод получения нанокompозитов без использования дополнительных агрессивных химических реагентов с соблюдением подходов зеленой химии.

Не вызывает сомнений предположение, что размер НЧ металла и содержание их в композите будут существенным образом влиять на его свойства. Наиболее очевидным путем управления данными параметрами является варьирование соотношения концентраций соли благородного металла и 2D-полупроводника в реакционной смеси, используемой для получения нанокompозита. Однако количество публикаций, посвященных изучению данного вопроса, очень мало и ограничивается только процессами,

протекающими в водных растворах. В частности, в работе [21] исследованы реакции тетрахло-ауратной кислоты с нанотрубками WS_2 и фуллерено-подобными нанообъектами MoS_2 . Установлено, что при низких относительных концентрациях соли золота(III) образуются отдельные НЧ металла размером 4—8 нм, тогда как увеличение его концентрации приводит к закономерному увеличению их размера до 30—50 нм с последующим образованием сплошных островков или цепочек. В целом аналогичная картина зарождения и эволюции НЧ при увеличении относительной концентрации золота(III) наблюдалась и в реакции с 2D MoS_2 [12], хотя авторы этой работы не анализируют зависимость размеров НЧ золота от соотношения реагентов. Необходимо также отметить, что в последнем случае при высоком содержании соли золота(III) наблюдалось растворение дисульфида молибдена вследствие его окисления до водорастворимой молибденовой кислоты. В то же время ранее нами было показано, что в водно-этанольных средах даже использование большого избытка золота(III) не приводит к растворению MoS_2 , что, вероятно, объясняется участием в данном редокс-процессе спирта в качестве восстановителя [22].

С учетом вышесказанного целью настоящего исследования было изучение влияния природы растворителя на скорость протекания окислительно-восстановительных процессов с участием тетрахлоаурата водорода и эксфолированного MoS_2 , приводящих к образованию композитных материалов $Au@MoS_2$, а также исследование влияния соотношения реагентов на строение и морфологию таких композитов.

В качестве исходных реагентов в работе были использованы массивный дисульфид молибдена MoS_2 квалификации «ч.» («Sigma-Aldrich») и тетрахлоауратная(III) кислота $H[AuCl_4]$ квалификации «х. ч.». Кинетические исследования проводили спектрофотометрическим методом (спектрофотометр «Srescord 210», «Analytik Jena SE»). Строение полученных продуктов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп ПЭМ-125К «SELMi» с ускоряющим напряжением до 100 кВ). Для исследования коллоидов методом динамического рассеивания света (ДРС) использовали прибор «Zeta Sizer».

В качестве реакционных сред для получения деламинированного дисульфида молибдена использовали диметилформамид (ДМФА) и N-метилпирролидон (МП). Эксфолиация осуществлялась путем обработки суспензий 35 мг массивного MoS_2 в 10 мл соответствующих растворителей на ультразвуковой бане мощностью 44 Вт в течение 10 ч (частота 48 кГц). Образующиеся в результате этого взвеси были отцентрифугированы (4000 об/мин) на протяжении

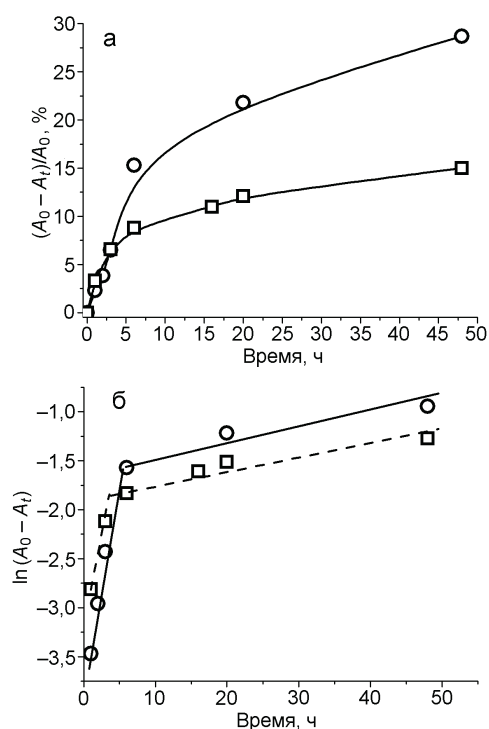


Рис. 1. Зависимость степени превращения золота(III) от времени в реакции с эксфолированным MoS_2 в ДМФА (○) и МП (□) (а) и полулогарифмические анаморфозы соответствующих кинетических кривых (б).

1 ч и полученные коллоидные растворы были отделены от осадков. Концентрации эксфолированного MoS_2 в полученных таким образом растворах, рассчитанные по интенсивности его полосы поглощения при 670 нм в соответствии с методикой [23], составляли 0,9 и 0,5 мг/мл для растворов в МП и ДМФА соответственно. В обоих случаях образуются стабильные коллоиды дисульфида молибдена, которые не коагулируют на протяжении по крайней мере 30 сут. Изучение их методом ДРС показало, что линейные размеры наночастиц в обоих растворителях находятся в диапазоне 100—300 нм (см. ниже).

При проведении кинетических исследований к коллоидному раствору деламинированного MoS_2 в 1 мл органического растворителя (0,06 мг/мл, $3,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при комнатной температуре добавили 0,1 мл водного раствора $H[AuCl_4]$ с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (соотношение $C_{Au(III)}/C_{MoS_2}$ составляло 4,0). Уменьшение концентрации золота в растворах регистрировали по снижению интенсивности полосы поглощения комплексного аниона $H[AuCl_4]$ при 320 нм ($\epsilon = 5600$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$). Степень превращения золота(III) со временем рассчитывали по формуле $(A_0 - A_t)/A_0$, где A_0 — оптическая плотность исходного раствора; A_t — оптическая плотность раствора в момент времени t (рис. 1).

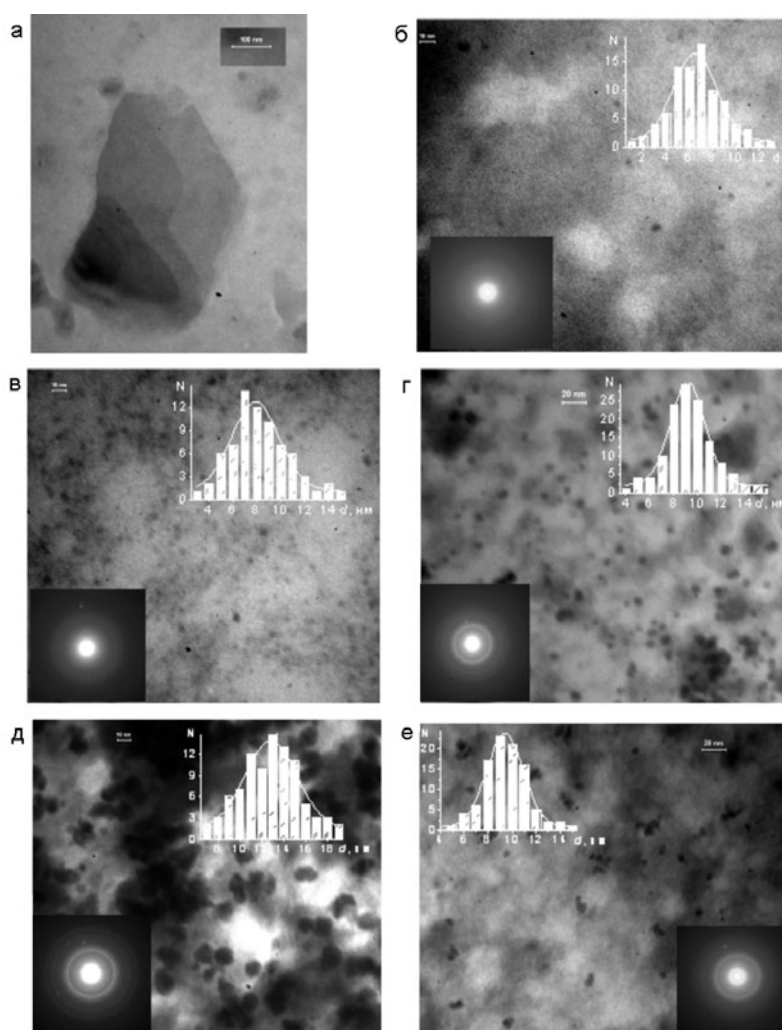


Рис. 2. Изображения ПЭМ эксфолированного в МП MoS_2 (а), а также изображения ПЭМ, электронограммы и гистограммы распределения НЧ золота по размерам для композитов Au@MoS_2 , полученных при взаимодействии коллоидов дисульфида молибдена с $\text{H[AuCl}_4]$ в смеси МП/вода (1 : 1) при соотношениях реагентов $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2}$ 2 : 1 (б), 3 : 1 (в), 4 : 1 (г), 5 : 1 (д), а также в смеси ДМФА/вода (1 : 1) при соотношении $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2} = 4 : 1$ (е). Масштаб 100 нм (а), 10 нм (б, в, д) и 20 нм (г, е).

Полученные кинетические кривые в обоих растворителях описываются экспоненциальными зависимостями, характерными для реакций псевдопервого порядка. При этом степени превращения золота(III) в зависимости от растворителя несколько отличаются и за 50 ч составляют около 29 % (в ДМФА) и 15 % (в МП) (рис. 1, а). Существенным является то, что кинетические кривые в полулогарифмических координатах состоят из двух прямолинейных участков (рис. 1, б), что свидетельствует о протекании в изученных системах двух параллельных процессов. В литературе имеются сведения, что образование пленок металлического золота при его напылении на поверхность MoS_2 происходит по механизму Фольмера — Вебера, т. е. с образованием на начальной стадии НЧ металла с их последующим

ростом и слиянием [24]. Если предположить, что аналогичное зарождение и рост НЧ золота имеет место и в рассматриваемых случаях, то одним из возможных объяснений наличия двух параллельных процессов может быть одновременное протекание реакций восстановления золота(III) как на структурных дефектах пластинок дисульфида (первичная нуклеация), так и на образовавшихся нанокластерах золота (рост размеров НЧ). Можно ожидать, что сольватация реакционных партнеров различными по своим электронным свойствам молекулами ДМФА и МП будет влиять на величины эффективных редокс-потенциалов реагентов, приводя к наблюдаемым отличиям скоростей расходования ионов золота(III) в зависимости от растворителя. Такое предположение согласуется с полученными резуль-

татами изучения строения образующихся композитов методом ПЭМ (см. ниже), однако для его подтверждения требуются дополнительные кинетические исследования.

С целью установления влияния соотношения реагентов на строение образующихся композитов Au@MoS₂ были получены изображения ПЭМ продуктов, синтезированных в смеси МП/вода (1 : 1) при соотношениях $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2}$, изменявшихся в диапазоне от 2 : 1 до 5 : 1. Для этого к 5 мл коллоидного раствора эксфолированного MoS₂ с концентрацией 0,05 мг/мл добавляли рассчитанное количество водного раствора тетрахлоорауратной кислоты ($1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и доводили суммарный объем реакционной смеси водой до 10 мл. Полученные растворы перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре на протяжении 7 сут. Увеличение исходной концентрации золота(III) в реакционной смеси приводит к закономерному усилению розовой окраски растворов, что, как было показано нами ранее [22], объясняется появлением полосы поглощения плазмонного резонанса НЧ золота с максимумом около 530 нм.

Поскольку коллоидные растворы композитов нестабильны и со временем в них образуются осадки, для изучения строения продуктов редокс-превращений полученные реакционные смеси гомогенизировали путем ультразвуковой обработки на протяжении 30 мин и использовали для записи изображений ПЭМ.

Полученные данные свидетельствуют, что исходные эксфолиированные наночастицы MoS₂ состоят из нескольких слоев (рис. 2, а). Их линейные размеры согласуются с таковыми, установленными методом ДРС (см. выше). Изображения ПЭМ всех композитов свидетельствуют о наличии в них НЧ золота (рис. 2, б—е). При этом распределение их количеств по размерам для всех рассматриваемых случаев хорошо описывается гауссовыми зависимостями. Полученные данные позволяют проследить изменения размеров образовавшихся НЧ в зависимости от соотношения реагентов. Так, композит, образующийся при наименьшем избытке золота(III) (соотношение $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2} = 2 : 1$), содержит небольшое количество НЧ металла со средним размером $6,5 \pm 2,0$ нм, неравномерно расположенных на поверхности MoS₂ (рис. 2, б). Увеличение концентрации тетрахлоораурата до соотношения 3 : 1 приводит к увеличению плотности покрытия НЧ металла и более равномерному их распределению на поверхности дисульфида молибдена, при этом наблюдается их небольшой рост до $8,0 \pm 2,0$ нм (рис. 2, в). Дальнейшее увеличение избытка H[AuCl₄] до соотношения 4 : 1 не приводит к видимому увеличению количества НЧ

металла, однако сопровождается увеличением их среднего размера и некоторым уменьшением относительной дисперсности ($9,5 \pm 1,5$ нм). При этом имеет место агломерация некоторых НЧ (рис. 2, з). Еще более наглядно последний эффект наблюдается в композите, полученном при 5-кратном избытке золота(III) в реакционной смеси. В этом случае НЧ золота характеризуются наибольшим средним размером ($13,0 \pm 2,5$ нм) и практически все находятся в агломерированном состоянии (рис. 2, д). В данном контексте целесообразно отметить, что использование значительно большего избытка золота(III) ($C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2} > 30$) при осуществлении редокс-реакции в водно-спиртовых смесях приводит к образованию существенно больших по размерам (около 25 нм) НЧ металла [22], что также согласуется с описанной выше тенденцией.

Необходимо отметить, что замена МП на ДМФА в качестве растворителя, несмотря на некоторые отличия в кинетике протекания процессов, не приводит к существенным изменениям строения образующегося композита. Как следует из рис. 2, е, продукт, образующийся в смеси ДМФА/вода при соотношении $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2} = 3,6 : 1$, характеризуется наличием частично агломерированных НЧ золота со средним размером $9,5 \pm 1,5$ нм и по своему строению очень напоминает таковой, полученный из раствора МП/вода при соотношении $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2} = 4 : 1$ (рис. 2, з). С другой стороны, размер НЧ золота в композите, образовавшемся в водном растворе при соотношении $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2} = 4,8 : 1$ (~20 нм) [12], существенно больше, чем в полученном нами в МП композите при близком соотношении реагентов ($13,0 \pm 2,5$ нм, $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2} = 5 : 1$).

В целом тенденция увеличения количества металлического золота в композитах с увеличением исходной концентрации золота(III) подтверждается электронограммами продуктов, на которых наблюдаются гало, отвечающие кубической модификации этого металла, интенсивность которых повышается с увеличением соотношения $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2}$. При этом отсутствие точечных рефлексов на электронограммах свидетельствует о сохранении наноразмерности НЧ металлического золота.

Выше уже упоминалось, что редокс-взаимодействие тетрахлоораурата водорода с эксфолиированным MoS₂ сопровождается коагуляцией коллоидов с последующим образованием осадков. Подобный эффект может свидетельствовать о том, что НЧ золота, находящиеся на поверхности пластинок дисульфида, выступают центрами, «склеивающими» такие пластинки в агрегаты большего размера. Такое предположение подтверждается результатами исследования коллоидных растворов композитов методом

ДРС. В частности, в растворах всех полученных композитов отсутствуют объекты с линейными размерами до 300 нм, характерными для исходного коллоида дисульфида. В то же время для композита, полученного при соотношении $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2} = 2 : 1$, минимальный размер частиц составляет около 650 нм и увеличивается со временем до 900 нм. В целом аналогичная картина наблюдается и для композита, полученного при соотношении $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2} = 4 : 1$, с той лишь разницей, что минимальный регистрируемый размер частиц в этом случае составляет около 1,5 мкм с постепенным увеличением до 2 мкм.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что природа растворителя оказывает влияние на скорость реакций восстановления соли золота(III) эксфолированным дисульфидом молибдена, которые протекают несколько быстрее в ДМФА по сравнению с МП. Показано, что в результате таких окислительно-восстановительных процессов образуются нанокompозиты $\text{Au}@\text{MoS}_2$, содержащие НЧ металлического золота. Установлено, что варьирование соотношения реагентов $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2}$ в реакционной смеси от 2 : 1 до 5 : 1 является удобным методом тонкого регулирования размеров наночастиц металла, которые в исследованных условиях ступенчато увеличиваются от 6,5 до 13 нм, при этом с увеличением исходной концентрации золота(III) наблюдается их агрегация. Литературные данные свидетельствуют, что фото- и электрофизические свойства нанокompозитов данного типа существенно зависят от размерных характеристик НЧ металла [9—14], поэтому предложенный способ открывает возможности управления данными свойствами с целью создания новых электронных устройств и сенсорных систем, в частности работающих на принципе усиленного поверхностью рамановского рассеивания (SERS) [12].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке НАН Украины в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства».

Литература

1. Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. // Chem. Rev. — 2013. — **113**, N 5. — P. 3766—3798.
2. Splendiani A., Sun L., Zhang Y. et al. // Nano Lett. — 2010. — **10**, N 4. — P. 1271—1275.
3. Wang Q. H., Kalantar-Zadeh K., Kis A. et al. // Nat. Nanotechnol. — 2012. — **7**, N 11. — P. 699—712.
4. Butler S. Z., Hollen S. M., Cao L. et al. // ACS Nano. — 2013. — **7**, N 4. — P. 2898—2926.
5. Huang X., Zeng Z., Zhang H. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — **42**, N 5. — P. 1934—1946.
6. Song X., Hu J., Zeng H. // J. Mater. Chem. C. — 2013. — **1**, N 17. — P. 2952—2969.
7. Jariwala D., Sangwan V. K., Lauhon L. J. et al. // ACS Nano. — 2014. — **8**, N 2. — P. 1102—1120.
8. Lembke D., Bertolazzi S., Kis A. // Accounts Chem. Res. — 2015. — **48**, N 1. — P. 100—110.
9. Lin J., Li H., Zhang H., Chen W. // Appl. Phys. Lett. — 2013. — **102**, N 20. — P. 203109 (DOI: 10.1063/1.4807658).
10. Shi Y., Huang J.-K., Jin L. et al. // Sci. Rep. — 2013. — **3**. — P. 1839 (DOI: 10.1038/srep01839).
11. Kim J., Byun S., Smith A. J. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — **4**, N 8. — P. 1227—1232.
12. Su S., Zhang C., Yuwen L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2014. — **6**, N 21. — P. 18735—18741.
13. Yin Z., Chen B., Bosman M. et al. // Small. — 2014. — **10**, N 17. — P. 3537—3543.
14. Hong X., Liu J., Zheng B. // Adv. Mater. — 2014. — **26**, N 36. — P. 6250—6254.
15. Liu Y.-T., Duan Z.-Q., Xie X.-M. et al. // Chem. Commun. — 2013. — **49**, N 16. — P. 1642—1644.
16. Yang X., Liu W., Xiong M. // J. Mater. Chem. A. — 2014. — **2**, N 36. — P. 14798—14806.
17. Govinda Rao B., Matte H. S. S. R., Rao C. N. R. // J. Clust. Sci. — 2012. — **23**, N 3. — P. 929—937.
18. Sreepasad T. S., Nguyen P., Kim N. et al. // Nano Lett. — 2013. — **13**, N 9. — P. 4434—4441.
19. Huang X., Zeng Z., Bao S. et al. // Nat. Commun. — 2013. — **4**. — P. 1444 (DOI: 10.1038/ncomms2472).
20. Yuwen L., Xu F., Xue D. // Nanoscale. — 2014. — **6**, N 11. — P. 5762—5769.
21. Polyakov A. Yu., Yadgarov L., Popovitz-Biro R. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2014. — **118**, N 4. — P. 2161—2169.
22. Барна А. В., Цымбал Л. В., Лампека Я. Д., Котенко И. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 2. — С. 108—112. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 2. — P. 110—114 (Engl. Transl.)].
23. Smith R. J., King P. J., Lotya M. et al. // Adv. Mater. — 2011. — **23**, N 34. — P. 3944—3948.
24. Gong C., Huang C., Miller J. et al. // ACS Nano. — 2013. — **7**, N 12. — P. 11350—11357.

Поступила в редакцию 19 марта 2015 г.

Вплив розчинника і співвідношення реагентів на розмір наночастинок золота в нанокompозитах, що утворюються при редокс-взаємодії $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ з двовимірним MoS_2

Л. В. Цимбал, Я. Д. Лампека

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: lampeka@adamant.net

*Показано, що редокс-взаємодія тетрахлоорауратної кислоти з ексfolіюваним дисульфідом молибдену приводить до утворення нанокompозитів $\text{Au}@\text{MoS}_2$, що містять наночастинки металічного золота, причому швидкість відновлення золота(III) вища в диметилформаміді порівняно з *N*-метилпіролідонем. Встановлено, що варіювання співвідношення концентрацій реагентів $C_{\text{Au(III)}}/C_{\text{MoS}_2}$ в реакційній суміші від 2 : 1 до 5 : 1 дозволяє регулювати розміри наночасток метала, які в досліджених умовах ступінчасто збільшуються від 6,5 до 13 нм.*

Ключові слова: нанокompозити, шаруваті речовини, дисульфід молибдену(IV), наночастинки, металічне золото.

Influence of the Solvent and Reagent Ratio on the Size of Gold Nanoparticles in Nanocomposites Formed in the Redox Reaction of $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ with Two-Dimensional MoS_2

L. V. Tsymbal, Ya. D. Lampeka

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: lampeka@adamant.net

*It is shown that the redox interaction of tetrachloroauric acid with exfoliated molybdenum disulfide result in the formation of $\text{Au}@\text{MoS}_2$ nanocomposites, and the rate of gold(III) reduction is higher in dimethylformamide as compared to *N*-methyl pyrrolidone. The variation of the reagent concentration ratios from 2 : 1 to 5 : 1 in the reaction mixture was shown to be a convenient method of tuning of the nanoparticle sizes which increase in step-wise manner from 6,5 to 13 nm under the reaction conditions used.*

Key words: nanocomposites, layered compounds, molybdenum(IV) disulfide, nanoparticles, metallic gold.