

## О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ДИГЕСТИВНОГО СОЗРЕВАНИЯ

Т. Ф. Иржак, В. И. Иржак\*

Представлено академиком С.М. Алдошиным 12.03.2019 г.

Поступило 20.03.2019 г.

В литературе описан относительно новый приём регулирования функции распределения наночастиц по размерам — процесс дигестивного созревания, который, в отличие от остальдовского созревания, состоит в растворении крупных наночастиц и образовании мелких. Однако разумное объяснение этого явления до сих пор отсутствует. В работе обоснован механизм процесса, базирующийся на учёте зависимости критического радиуса наночастицы от концентрации мономерных единиц и величины лигандного слоя.

*Ключевые слова:* остальдовское созревание, дигестивное созревание, наночастицы, лигандный слой.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-56524865554-557>

Остальдовское созревание (ОС) является одним из механизмов роста наночастиц (НЧ), когда крупные частицы растут за счёт мелких. Это происходит благодаря перераспределению мономерных единиц (атомов, ионов и т.п.) путём их десорбции из мелких частиц с последующим захватом крупными частицами. И.М. Лифшиц и В.В. Слезов [1] и независимо от них С.З. Wagner [2] предложили теорию кинетики ОС (теория ЛСВ), согласно которой изменение радиуса  $r$  сферической частицы во времени подчиняется уравнению [3]

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_D}{r^2} \left( \frac{r}{r_{cr}} - 1 \right), \quad (1)$$

Здесь

$$K_D = \frac{2\sigma V^2 DC_0}{kT}, \quad r_{cr} = \frac{2\sigma V}{kT \ln S} \approx \frac{2\sigma V}{kT} \frac{C_0}{C - C_0},$$

где  $D$ ,  $V$  и  $C_0$  — соответственно коэффициент диффузии, мольный объём и растворимость мономера,  $C$  — его концентрация,  $S = C/C_0$ ,  $\sigma$  — межфазная свободная энергия,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

Институт проблем химической физики  
Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.

\*E-mail: [irzhak@icp.ac.ru](mailto:irzhak@icp.ac.ru)

Как видно, частицы растут, если  $r > r_{cr}$ , их размеры уменьшаются в противном случае. В этом и состоит физический смысл явления ОС.

На рубеже XXI в. был открыт процесс дигестивного созревания (ДС), который представляет собой “перекачку” атомов от крупных металлсодержащих НЧ в более мелкие [4], являясь удобным способом сужения функции их распределения по размерам [5–7]. В настоящее время он фигурирует в литературе под разными названиями: фокусировка размера, дигестивное созревание, обратное ОС, даже анти-ОС. Впервые этим методом были получены НЧ золота [5–9] и серебра [10] с узким распределением по размерам. Вообще полагают [11], что для благородных металлов сочетание ДС и роста есть общий путь для строгого контроля размера монодисперсных монометаллических частиц, толщины оболочки и состава сплава наночастиц типа ядро–оболочка.

До сих пор не предложено адекватной модели, способной прояснить механизм ДС. Пожалуй, единственная теория D.-К. Lee и др. [12] основана на предположении, что каждая диспергированная в коллоидном растворе частица электропроводящая с изотропной межфазной свободной энергией и несёт электрический заряд. Авторы получили уравнения, позволившие объяснить эффект роста малых частиц за счёт больших:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DVC_0}{rkT} [\mu(r^*) - \mu(r)], \quad (2)$$

$$\mu(r) = V \left[ \frac{2\sigma}{r} - \frac{\phi z^2 q^2}{8\pi r^4} \right]. \quad (3)$$

Здесь  $r^*$  — критический радиус,  $\phi = (4\pi\epsilon)^{-1}$ ,  $z$  — число зарядов  $q$  частицы,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость.

Как следует из уравнения (2), условием стабильности частицы является требование  $\mu(r^*) \geq \mu(r)$ . В противном случае она рассасывается. При  $q = 0$  уравнение (2) сводится к условию (1). В работе показано, что существуют два значения критического радиуса  $r_a^* < r_b^*$ , при этом частицы, чей радиус превышает первое, но меньше второго, должны исчезать, уменьшаясь в размере.

Казалось бы, что предлагаемая модель даёт адекватное толкование явлению ДС. Однако в работах, описывающих детали экспериментов, нет оснований для вывода, что все дело в наличии заряда у НЧ. Зато имеются многочисленные свидетельства о других особенностях процесса. Во-первых, требуется высокая концентрация стабилизирующего (capping) агента, причем эффективность присоединённых к НЧ лигандов зависит от энергии их взаимодействия с металлическим ядром. Другим фактором является температура. Так, Р. Sahu и В.Л.В. Prasad [13] нагревали полидисперсную систему AgНЧ в 4-трет-бутилтолуоле с гексадекантиолом при различных температурах. Оказалось, что при более низких температурах (60 и 90 °С) наблюдается сужение распределения за счёт крупных частиц. При повышенных температурах (120, 150 и 180 °С) размеры частиц растут, что указывает на изменение поведения от ДС на ОС и, возможно, на стимулирование процесса коалесценции.

Эти обстоятельства дают основание заключить, что ДС и ОС суть две стороны одного и того же явления. Яркий пример общности процессов ОС и ДС продемонстрировали Н.Л.Л. Xin и Н.М. Zheng [14], которые наблюдали колебательный рост НЧ висмута в отсутствие прекурсора при температуре 180 °С. Поэтому механизм обоих процессов может быть описан уравнением (1). Согласно этому уравнению,

$$r_{cr} = \frac{2\sigma V}{kT \ln S} \approx \frac{2\sigma V}{kT} \frac{C_0}{C - C_0}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что при  $S \rightarrow 1$ , или  $C \rightarrow C_0$ , величина  $r_{cr}$  значительно возрастет. Может оказаться, что для всех НЧ будет  $\frac{dr}{dt} < 0$ , т.е. размеры частиц будут уменьшаться. Таким образом, в основу механизма ДС должна быть положена теория ЛСВ.

Основываясь на этом, рассмотрим следующую модель. В единице объема из наличных  $C$  мономеров способны образовать НЧ только  $\Delta = C - C_0$ . Объём НЧ плюс  $\Delta$  есть величина постоянная,  $M$ . Исходя из этого, преобразуем уравнение (1):

$$\frac{d(r^3)}{3K_D t} = \frac{kT r \ln S}{2\sigma V} - 1, \quad (5)$$

И далее

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 - B(1-x)^{1/3} \ln(1+10^n x), \quad (6)$$

где  $x = \frac{\Delta}{M}$ ,  $10^n = \frac{M}{C_0}$ ,  $\tau = 4\pi K_D t$ ,  $B = \left( \frac{kT}{2\sigma V} \right) \left( \frac{4}{3} \pi \right)^{-1/3}$ .

Исходное положение соответствует росту радиуса НЧ, т.е. уменьшению величины  $x$ . Это означает, что  $u(x)$  — второй член правой части уравнения (6) — больше 1 (кривые на рис. 1). По мере роста  $t$  этот член убывает, стремясь к единице, при равенстве которой наступает стационарное состояние;  $x$  и, соответственно,  $r$  и  $r_{cr}$  принимают постоянные значения. Ниже приведены стационарные значения  $x$ , полученные при  $B = 0,2$ :

$n$	4	6	8
$x_{st}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$

Очевидно, что ДС в этом случае не реализуется.

Однако необходимо учитывать, что изменение размера НЧ сопровождается изменением лигандного слоя. Кинетику этого сложного процесса в первом приближении представим формулой релаксационного вида, т.е. уравнение (6) дополним выражением  $\exp\{-k\tau\}$ :

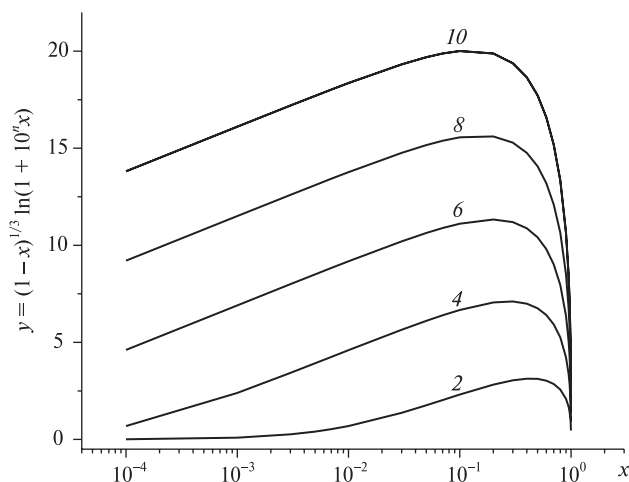


Рис. 1. Графическое представление  $u(x)$  — второго члена правой части уравнения (6). Здесь и на рис. 2 числа на кривых — значения показателя  $n$ .

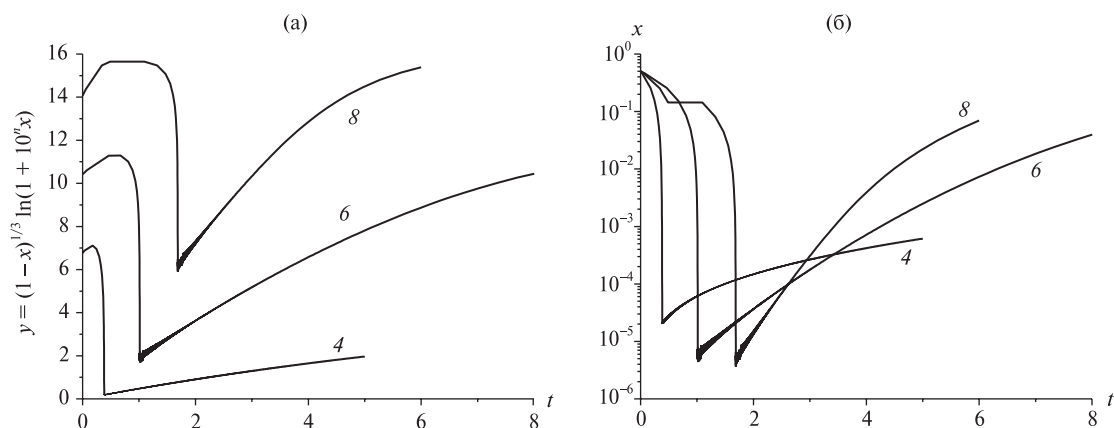


Рис. 2. Кинетические зависимости для  $y$  (а) и  $x$  (б).

$$\frac{dx}{dt} = 1 - B(1-x)^{1/3} \ln(1+10^n x) - \exp\{-k\tau\}. \quad (7)$$

Результаты численного решения уравнения (7) представлены на рис. 2 ( $x_0 = 0,5$ ;  $k = 0,1$ ,  $B$  варьируется в зависимости от величины  $n$ ).

Как видно (рис. 2а), с течением времени  $y$  переваливает через максимум, определяемый формой кривых  $y(x)$ , и снижается до некоторого предела, а затем начинает расти. В это же время  $x$  сначала монотонно уменьшается (рис. 2б), а затем растёт. Следовательно, объём НЧ падает. Ясно, что сильный рост величины  $x$  невозможен: превышение пороговой концентрации мономерных единиц ведёт к нуклеации и росту новых НЧ [15], т.е. в этом случае реализуется процесс ДС.

Возможно, при более строгом учёте кинетики изменения лигандного слоя НЧ удастся объяснить и колебательный режим.

Таким образом, анализ литературы и предложенной модели (7) показал, что реалистичный механизм ДС должен быть основан на теории ЛСВ, т.е. учитывать зависимость величины критического радиуса НЧ от концентрации мономерных единиц, а сверх того — динамику изменения в ходе процесса величины лигандного слоя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лифшиц И.М., Слезов В.В.* // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 2. С. 479. [Sov. Phys. JETP. 1959. V. 35(8). № 2. P. 331].
2. *Wagner C.Z.* // Z. Elektrochem. 1961. Bd. 65. № 7/8. S. 581.
3. *Clark M.D., Kumar S.K., Owen J.S., Chan E.M.* // Nano Lett. 2011. V. 11. № 5. P. 1976.
4. *Иржак В.И.* // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 8. С. 1359. [Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 8. P. 1502].
5. *Lin X.M., Wang G.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 26. P. 5488.
6. *Lin X.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J.* // J. Nanopart. Res. 2000. V. 2. № 2. P. 157.
7. *Lin X.M., Jaeger H.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 17. P. 3353.
8. *Stoeva S.I., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Dragieva I.* // J. Amer. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 10. P. 2305.
9. *Stoeva S.I., Smetana A.B., Sorensen C.M., Klabunde K.J.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 309. № 1. P. 94.
10. *Smetana A.B., Klabunde K.J., Sorensen C.M.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 521.
11. *Yang Y., Gong X., Zeng H., et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 1. P. 256.
12. *Lee D.-K., Park S.-I., Lee J.K., Hwang N.-M.* // Acta Mater. 2007. V. 55. № 15. P. 5281.
13. *Sahu P., Prasad B.L.V.* // Langmuir. 2014. V. 30. № 34. P. 10143.
14. *Xin H.L.L., Zheng H.M.* // Nano Lett. 2012. V. 12. № 3. P. 1470.
15. *Irzhak V.I.* // Rev. J. Chem. 2016. V. 6. № 4. P. 370.

## ON THE MECHANISM OF THE PROCESS OF DIGESTIVE RIPENING

**T. F. Irzhak, V. I. Irzhak**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Science, Chernogolovka, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS S.M. Aldoshin 12.03.2019

Received March 20, 2019

The literature describes a relatively new method of regulating the size distribution function of nanoparticles - the process of digestive ripening, which, unlike Ostwald ripening, consists in dissolving large nanoparticles and forming small ones. However, a reasonable explanation of this phenomenon is still missing. The work substantiates the mechanism of the process, based on taking into account the dependence of the critical radius of the nanoparticle on the concentration of monomeric units and the size of the ligand layer.

*Keywords:* Ostwald ripening, digestive ripening, nanoparticles, ligand layer.