

УДК 646.57

Е.Ю.ВАН, к.т.н., доцент (БФУ)  
С.Э.АГА-ТАГИЕВА, студентка Химии (БФУ)  
г. Калининград

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И МЕТОДЫ ИХ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Уникальные свойства наночастиц золота обусловлены структурным типом и качественными физико-химическими характеристиками данного химического элемента. Не случайно в последнее десятилетие к золотосодержащим нанодисперсным материалам направлено пристальное внимание со стороны специалистов. Основной проблемой синтеза наночастиц золота является их склонность к агрегации, что приводит к укрупнению наноразмерности и потере заданных свойств. Это, в свою очередь, связано с неустойчивостью самих кластеров наночастиц золота. Как следствие, поиск эффективных методов синтеза Au-наночастиц и их стабилизаторов на сегодняшний день является актуальным полем для научной и исследовательской деятельности.

Основными направлениями исследований по синтезу наноразмерного Au являются, к примеру, следующие:

- 1) получение наночастиц золота различных размеров и форм;
- 2) дифференциация распределения по размерам;
- 3) поиск новых веществ, способствующих стабилизации наночастиц;
- 4) определение факторов, связывающих размер, форму и свойства наночастиц с выбранным восстановителем.

Как правило, в синтезе наночастиц используются два базовых принципа: либо подход «сверху вниз», либо подход «снизу вверх». При подходе «снизу вверх» (см. рис. 1) наночастицы могут быть синтезированы методами химическими (такими, как химическое восстановление) и биологическими (с использованием растений, микроорганизмов и т.д.), что происходит путем самосборки атомов в новые ядра, которые вырастают в наноразмерные частицы [1,2].

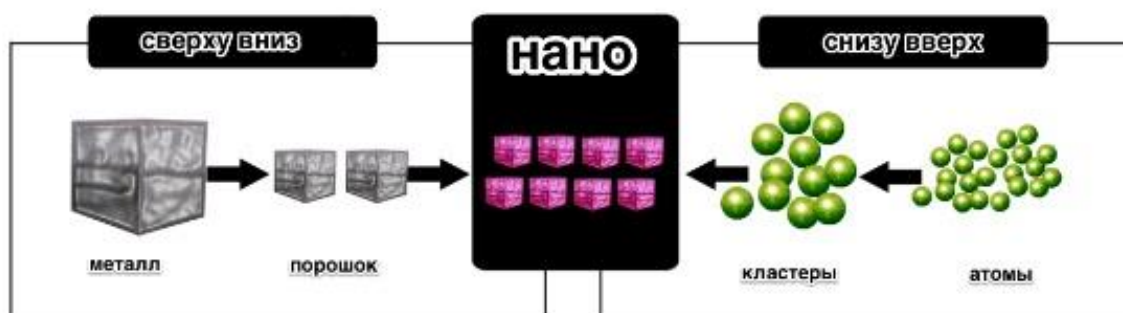


Рисунок 1. Принцип сборки синтеза наночастиц металлов

В то же время при подходе «сверху вниз» подобранные сыпучие материалы разбиваются на мелкие частицы с помощью различных фотолитографических методов (среди них измельчение, фрезерование, напыление, термическая/лазерная абляция и т.д.). Многие физические и химические способы, используемые для синтеза наночастиц, очень опасны из-за использования токсичных химических веществ. Они несут ответственность за различные биологические риски и, кроме того, являются довольно дорогими [3-9].

Получение наночастиц золота методом химического восстановления включает в себя две основные части:

1. восстановление реагентами (боргидридами, аминокборанами, формальдегидом, гидразином, гидроксиламином, полиолами, лимонной и щавелевой кислотами, сахарами, окисью углерода, сульфитами, водородом и др., включая богатые электронами переходные металлы);

2. стабилизация с использованием агентов (таких как дигидрат цитрата натрия, лигандов серы (в частности, тиолатов), лигандов фосфора, лигандов на основе кислорода и азота (включая гетероциклические соединения), дендримеров, полимеров и поверхностно-активных веществ (в частности, бромиды цетильтриметиламмония (СТАБ))) [10]. В таблице 1 приведен анализ основных методов синтеза наночастиц золота.

**Таблица 1. Анализ метода синтеза наночастиц золота**

№	Описание метода	Примечание
1	Метод Туркевича [11]. Основными реагентами химического процесса получения Au-частиц являются золотохлористоводородная кислота и цитрат натрия. Различные варианты соотношения компонентов процесса позволяют управлять размерами получаемых наночастиц в пределах 10-150 нм.	Характерной особенностью данного способа является использование цитрата натрия в качестве восстановителя и агента-стабилизатора,
2	Метод Браст-Шиффрина [12]. С помощью данного метода можно получать Au-наночастицы размером 2-8 нм. Восстановителем является боргидрид натрия ( $NaBH_4$ ), агент-стабилизатор тетраоктиламмония бромид ( $(C_8H_{17})_4NBr$ , ТОАБ). Процесс проходит в органической среде толуола.	Недостатками этого метода являются низкая воспроизводимость размера наночастиц золота и низкая стабильность золя при хранении.
3	Электрохимический метод [13]. Метод основан на электрохимиче-	Электрохимический процесс превосходит другие методы производ-

	ском восстановлении катионов золота из раствора или расплава его солей. Образуемый на катоде в результате электрокристаллизации осадок может получаться аморфным или плотным в зависимости от условий электролиза.	ства наночастиц благодаря простому аппаратному оформлению, невысокой стоимости, более низкой температуре обработки, высокому качеству и простоте контроля выхода.
4	Посевной метод выращивания [14]. Наночастицы золота, полученные методом затравочного роста, имеют диаметр 5-40 нм и узкое распределение по размерам. Размеры частиц можно регулировать изменением соотношения затравки и соли металла.	Преимущества этого метода состоят в его скорости, простоте и дешевизне. Цитрат тринатрия используется в качестве источника ОН-ионов на этапе затравки, боргидрат натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) — в качестве восстановителя.
5	Биологический метод [15]. Биосинтез наночастиц золота осуществляют с помощью различных частей растений (лист, кора, стебли, корень и др.), которые промываются дистиллированной водой, измельчаются и кипятятся в универсальном растворителе (дистиллированная вода) до получения экстракта. Для синтеза наночастиц золота можно применять разное соотношение соли золота и экстракта; также возможно регулировать температуру и pH.	По сравнению с химически синтезированными наночастицами биогенные имеют преимущество: они менее токсичны и более биосовместимы. Нет необходимости в добавлении внешних стабилизирующих/закрепляющих агентов, поскольку сами фитохимические соединения действуют как в качестве восстанавливающих, так и в качестве стабилизирующих агентов.
6	Лазерная абляция [16]. Методы лазерного синтеза нанокластеров во время абляции материала получили широкое распространение. Лазерное излучение с различными пространственно-временными параметрами обеспечивает необходимые скорости кластеризации и возможность управления ростом данных структур. Потенциал данного метода значительно превышает возможности других экспериментальных схем.	Данный метод не требует много времени для проведения химических реакций или применения многоступенчатых процессов, а также использования токсичных, взрывоопасных веществ. Однако при лазерной абляции металлических мишеней в водных растворах энантиомеров существует вероятность того, что лиганд адсорбируется на поверхность наночастицы металла вместо молекулы воды.

*Методы идентификации.* В настоящее время существует большое количество аналитических методов, которые позволяют выделить и охарактеризовать

наночастицы. По этой причине выбор подходящего метода зависит от специфики решаемой задачи, а также от характера исследуемого нанообъекта и находящегося в нем матрикса. Некоторые задачи, которые необходимо решить при исследовании материала с наночастицами, включают в себя обнаружение, идентификацию, определение параметров наночастиц и их содержания в материале. Для получения полной информации об объекте исследования использования одного метода этот вариант излишне трудозатратен. В конечном итоге всю информацию можно получить лишь с помощью правильной комбинации различных методов, анализ которых представлен в таблице 2.

**Таблица 2. Методы идентификации Au-наночастиц**

Основные детали метода	Примечание
<b>1. Оптическая спектроскопия [17]</b>	
Определение наночастиц лежит ниже чувствительности оптической микроскопии. Поэтому в данном случае используется модифицированный вариант оптической микроскопии ближнего поля с разрешением 50-100 нм. Этого вполне достаточно для определения агрегатов наночастиц.	В общем случае данный способ не позволяет обнаруживать объекты диаметром менее 100 нм, что определяется теоретическим пределом разрешения, связанным с минимальной длиной волны видимого света около 400 нм.
<b>2. Сканирующая конфокальная лазерная микроскопия [18]</b>	
Суть конфокального метода заключается в том, что при толщине образца, превышающей фокальную плоскость, частичный расфокусированный свет (фоновая засветка) образца перехватывается пространственной фильтрацией.	Это менее распространенный метод в практике анализа наночастиц. Используемый тип микроскопа способен анализировать наночастицы в объеме материала, а не только на его поверхности.
<b>3. Электронная микроскопия [19]</b>	
Благодаря высокой разрешающей способности электронная микроскопия позволяет визуализировать наночастицы диаметром до субнанометрового, характеризовать их по размеру и форме частиц, оценивать степень дисперсности, агрегации и концентрацию в препарате.	К основным недостаткам этого метода в первую очередь следует отнести возможность анализа только электронно-плотных материалов. Кроме этого, минусом является значительный матричный эффект, вследствие чего результаты анализа зависят от правильности методов и условий пробоподготовки. Как правило, последняя является сложным и длительным процессом.
<b>4. Рентгеновская микроскопия [20]</b>	
Рентгеновские микроскопы используют отражательную или проекцион-	Исследование не сопровождается разрушением испытуемых образцов.

ную технику измерения; обе они основаны на преломлении и пропускании рентгеновских лучей соответственно. Поскольку длина волны рентгеновского излучения находится в диапазоне 0,001-100 нм, для него характерна более высокая разрешающая способность.	Информация поступает с поверхности анализируемого объекта. Продолжительность анализа короткая.
5. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) [21]	
В АСМ измеряются слабые (от пиконьютонов до наноньютонов) ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия между острием (кантилевер) и поверхностью сканируемого материала, в результате чего возникает рельеф поверхности образца.	АСМ позволяет визуализировать частицы в их естественной среде, предоставляя трехмерную информацию об объекте.

В статье были проанализированы различные источники информации по теме синтеза наночастиц золота, а также методы идентификации, которые представлены техникой оптической спектроскопии и микроскопирования. Для синтеза наночастиц золота используются различные способы. Традиционные химические методы имеют определенные ограничения либо в виде химических загрязнений, получаемых во время процедуры синтеза, либо некоторые другие, выявляемые на более поздних стадиях стабилизации и применения. При химическом получении нанозолота используются различные химические реагенты-восстановители, большинство из которых токсичны и могут привести к серьезным проблемам в экологии.

Во многих других случаях синтез также проводят при более высоких температурах; такие методы являются дорогостоящими. Биосинтез наночастиц золота привлекает внимание своей скоростью, экологичностью, непатогенной средой анализа и экономичной одностадийной методикой, осуществляемой при обычных температуре и давлении окружающей среды.

#### Список литературы:

1. Q.H. Tran, V.Q. Nguyen, A.-T. Le, Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives, Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 4 (2013)033001.
2. R. Elghanian, J.J. Storhoff, R.C.Mucic, R.L. Letsinger, C.A.Mirkin, Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles, Science 277 (1997) 1078–1081.
3. S. Ahmed, M. Ahmad, B.L. Swami, S. Ikram, A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications : a green expertise, J. Adv. Res. 7 (2016) 17–28.

4. Q.H. Tran, V.Q. Nguyen, A.-T. Le, Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2013) 033001.
5. R. Elghanian, J.J. Storhoff, R.C. Mucic, R.L. Letsinger, C.A. Mirkin, Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles, *Science* 277 (1997) 1078–1081.
6. B. Baruwati, V. Polshettiwar, R.S. Varma, Glutathione promoted expeditious green synthesis of silver nanoparticles in water using microwaves, *Green Chem.* 11 (2009) 926, <http://dx.doi.org/10.1039/b902184a>.
7. S. Ahmed, Saiqa Ikram, et al., *J. Nanomed. Nanotechnol.* 06 (2015), <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7439.1000309>.
8. S. Ahmed, S. Ullah, M. Ahmad, B.L. Swami, Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 9 (2016) 1–7.
9. A. Kumar, Y. Chisti, U. Chand, Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts, *Biotechnol. Adv.* 31 (2013) 346–356.
10. Current methods for synthesis of gold nanoparticles. Roya Herizchi, Elham Abbasi, Morteza Milani, Abolfazl Akbarzadeh. // 2014. P. 1-3
11. Лосев В.Н., Трофимчук А.К., Кузовенко С.В. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота с использованием силикагеля, с привитой N-аллил-N'-пропилтиомочевинной // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т.52. – №1.
12. Булгаков А.В., Булгакова Н.М. Тепловая модель импульсной лазерной абляции в условиях образования и нагрева плазмы, поглощающей излучение // Квантовая электроника. – 1999. – Т. 27. – №. 2.
13. Бозон-Вердюра Ф., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – №. 8.
14. Zhao, Pengxiang, Na Li, and Didier Astruc. “State of the art in gold nanoparticle synthesis.” *Coordination Chemistry Reviews* 257, no. 3 (2013): 638 – 665.
15. Быковский Ю. А., Неволлин В. Н. Лазерная масс-спектрометрия. – М.: Энергоатомиздат, 1985. — 128 с
16. Huang, Chien-Jung, Pin-Hsiang Chiu, Yeong-Her Wang, Kan-Lin Chen, Jing-Jenn Linn, and Cheng-Fu Yang. “Electrochemically controlling the size of gold nanoparticles.” *Journal of The Electrochemical Society* 153, no. 12 (2006): D193 – D198.
17. Stanglmair, Christoph, Sebastian P. Scheeler, and Claudia Pacholski. “Seeding Growth Approach to Gold Nanoparticles with Diameters Ranging from 10 to 80 Nanometers in Organic Solvent.” *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014, no. 23 (2014): 3633 – 3637.