

## Рост нанокристаллов золота в смеси первичных спиртов

Т.И. Бородинова<sup>1</sup>, В.И. Сапсай<sup>2</sup>, В.Р. Романюк<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко Национальной академии наук Украины, бульвар Академика Вернадского, 42, 03680 Киев, Украина*

<sup>2</sup> *Институт ботаники им. Н.Г. Холодного Национальной академии наук Украины, ул. Терещенковская, 2, 01601 Киев, Украина*

<sup>3</sup> *Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва Национальной академии наук Украины, пр. Науки, 41, 03028 Киев, Украина*

(Получено 10.12.2014; в отредактированной форме – 10.03.2015; опубликована online 25.03.2015)

Исследован процесс образования и роста нанокристаллов золота в неводной среде. Установлено, что формирование нанокристаллов происходит при температуре  $80 \pm 1$  °C из атомов золота, образующихся в результате химического восстановления прекурсора (золотохлористоводородной кислоты) в смеси этиленгликоля и этилового спирта в присутствии поливинилпирролидона (ПВП), выступающего в роли стабилизатора. Методами ТЭМ, СЭМ и оптической микроскопии показано, что образующиеся кристаллы имеют форму плоских нанопризм (НПр) с гексагональным или треугольным основанием. Толщина НПр находится в диапазоне наноразмеров. Монокристалличность НПр подтверждена методами электронной дифракции и рентгеноструктурного анализа. Методом рентгенофазового анализа показано, что нанокристаллы золота не имеют примесей инородных атомов. Экспериментально найдены параметры синтеза (соотношения  $\text{HAuCl}_4$  и ПВП, этанола и этиленгликоля, время и температура), позволяющие получать НПр с линейными размерами от десятков нанометров до десятков микрон. Обсуждаются возможные механизмы роста кристаллов и влияние на их морфологию ПВП-стабилизатора. Методом микрорамановской спектроскопии показано, что взаимодействие молекул стабилизатора с поверхностью кристаллов происходит за счет C=O и C-N групп пирролидинового кольца поливинилпирролидона.

**Ключевые слова:** Нанокристаллы золота, Нанопризмы, Золотохлористоводородная кислота, Этиленгликоль, Этиловый спирт, Поливинилпирролидон, Синтез в неводной среде.

PACS numbers: 61.46.Hk, 81.10. – h

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Полиольный синтез (синтез в многоатомных спиртах) широко используется для получения наноструктур благородных металлов различной морфологии [1-7]. Наиболее используемый в этом процессе двухатомный спирт этиленгликоль (ЭГ) одновременно выполняет ряд функций: растворителя прекурсора восстанавливаемого металла; растворителя поверхностно-активного вещества (ПАВ), стабилизирующего рост наночастиц (НЧ); дисперсионной среды, в которой происходит формирование металлических НЧ; а также восстановителя ионов металла в случае, когда синтез проводится при высоких температурах. Ионы металла, в частности серебра, восстанавливаются продуктами окисления этиленгликоля кислородом воздуха при нагревании ростовой смеси до 160 °C [8]. В некоторых случаях к этиленгликолю добавляют другой восстановитель, например, анилин [9].

Альтернативой этиленгликолю в подобных процессах могут быть другие органические жидкости: толуол [10], многоатомные спирты [11, 12], ионные жидкости [13]. Применение 1,2-пропандиола позволило авторам работы [11] получить смесь наночастиц золота в форме нанопластин, пентагональных бипирамид, сфер и др. Диэтиленгликоль имеет более высокую температуру кипения  $T_{\text{кип}} = 245$  °C, чем этиленгликоль ( $T_{\text{кип}} = 197$  °C). Это дало возможность авторам [12] провести двухстадийный синтез нанопластин золота в диэтиленгликоле в присутствии цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и ПВП. На

первой стадии при относительно низких температурах ионы Au(III) восстанавливались до Au(0) с образованием анизотропных зародышей. На второй стадии – при повышении температуры до 180-200 °C – наблюдалось формирование плоских нанопризм.

Авторы работы [13] использовали в синтезе ионную жидкость (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate), которая одновременно выполняла роль растворителя прекурсора, восстановителя ионов золота и темплата при формировании кристаллов. В результате при температуре 90 °C были получены одиночные кристаллы-нанопризмы.

В полиольном синтезе в качестве стабилизатора и формообразующего фактора часто используют поливинилпирролидон в сочетании с другими ПАВ или солями. Так, для получения нанопризм золота в процессе синтеза использовали ПВП и ЦТАБ [14], для получения наноструктур платины – ПВП и добавки солей  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  [15], нанопроволок серебра – ПВП различной молекулярной массы [6], серебряных нанопроволок, нанокубов и бипирамид – ПВП с добавками  $\text{NaCl}$  [16],  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  [17],  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  [18].

Физические свойства наночастиц (оптические, каталитические и другие) в значительной степени зависят от их формы и размеров, поэтому важной задачей синтеза является контроль этих параметров. Выяснению факторов, влияющих на процесс и механизмы образования наноструктур металлов с анизотропией формы, посвящено ряд работ и обзоров [22-27]. В частности, формирование в этиленгликоле НЧ в виде бипирамид, кубов, полых нанокубов,

нанопалочек, нанопроволок, нанопластин и др. форм рассмотрены для ряда металлов – золота [1-4], серебра [5, 6], платины [7, 15, 19], палладия [3, 7], родия [20], висмута [21]. Анализ литературных источников показывает, что на морфологию и размер формируемых НЧ, качество и количество получаемого целевого продукта влияют: соотношение концентраций прекурсора и стабилизатора, порядок и объемы введения реагентов в дисперсионную среду, вязкость дисперсионной среды, длительность синтеза и температура. Как правило, полиольный синтез НЧ благородных металлов проводят при относительно высоких температурах (120-195°C) с использованием масляных бань [14] и СВЧ печей [28, 29].

Целью настоящей работы является разработка и реализация безводного способа получения плоских нанокристаллов-нанопризм Au с контролируемыми линейными размерами. Предложенный в работе способ имеет два важных преимущества: 1) возможность получения наномонокристаллов без примеси поликристаллических частиц; 2) возможность проведения синтеза при сравнительно низких температурах. Существенная часть работы посвящена характеристике полученных нанопризм современными методами.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза нанокристаллов использовались: золотохлористоводородная кислота  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , поливинилпирролидон (молекулярная масса 29 кДа), этиленгликоль, этиловый спирт – реактивы фирмы “Sigma-Aldrich”. Экспериментально было показано, что конечный выход нанопризм золота в значительной степени определяется чистотой используемых реактивов и чистотой посуды. Стеклоянная посуда промывалась сначала горячей смесью  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  в соотношении (3 : 1), затем дистиллированной водой с последующим высушиванием.

В основу синтеза положена методика [1], которая была нами модифицирована [30]. В качестве дисперсионной среды и восстановителя использовались первичные спирты этиленгликоль и этанол. В роли прекурсора была  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , а стабилизатора и формобразующего агента - ПВП.

Размер и форма кристаллов изучались методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на микроскопах JEM 2000FXII (“JEOL”, Япония) с ускоряющим напряжением  $U = 200$  кВ и JEM 100CX ( $U = 100$  кВ), методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6060 (“JEOL”, Япония) с ускоряющим напряжением  $U = 30$  кВ, а также методом оптической микроскопии (ОМ) в режиме светлого и темного поля (микроскоп “Люам Р1”, ЛОМО, Россия). Для микроскопии кристаллы отделялись от маточной среды центрифугированием (фактор разделения 6000 g, время центрифугирования 30÷60 мин), двукратно промывались дистиллированной водой, после чего осадок суспендировался в дистилляте. Капля суспензии отмытых кристаллов наносилась на медную сетку с нанесенной коллодиевой пленкой (для ТЭМ) или на латунный столбик (для СЭМ), высушивалась при комнатной температуре и запылялась тонким слоем угле-

рода. Для ОМ суспензия отмытых кристаллов золота помещалась в камеру Горяева.

Структура кристаллов изучалась методами электронной дифракции и рентгеноструктурного анализа, элементный состав – методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы в угловом диапазоне  $2\theta$  от 35 до 140° получались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (Cu K $\alpha$  излучение, Si монохроматор, шаг сканирования 0,01÷0,05°, время экспозиции в каждой точке – 4÷8 сек).

Спектры пропускания суспензии кристаллов золота в маточной среде снимались на спектрофотометре, изготовленном на базе призматического кварцевого монохроматора ДМР-4. Источником света служила галогеновая лампа накаливания КГМ-100, фотоприемником – кремниевый фотодиод FD288. Измерения образца проводились в кварцевой кювете (рабочее расстояние 10 мм) относительно кюветы с дисперсионной средой.

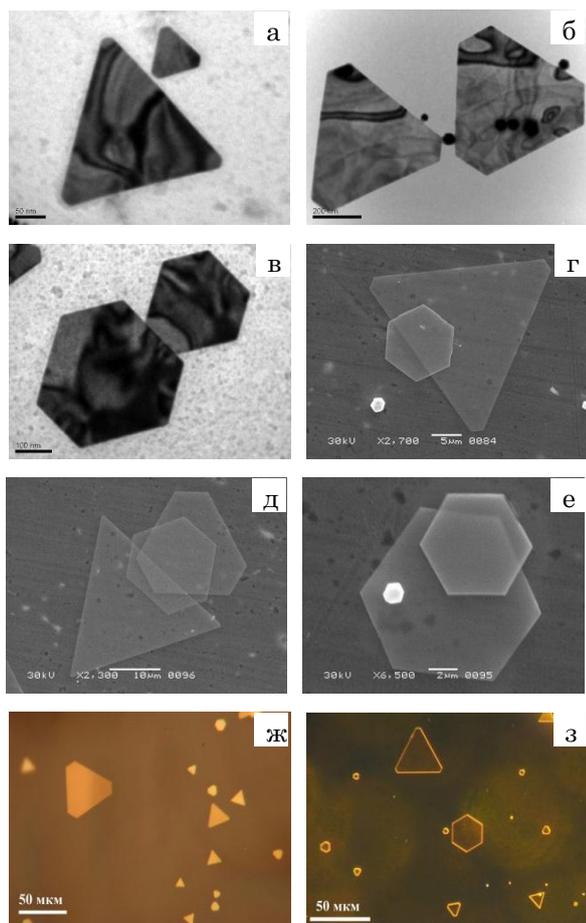
Взаимодействие молекул стабилизатора ПВП с поверхностью кристаллов золота исследовалось методом микроРамановской спектроскопии (рамановский спектрометр-микроскоп Renishaw RM1000, объектив  $\times 50$ ). Спектры комбинационного рассеяния света возбуждались He-Ne лазером (длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 632,8$  нм, мощность 1 мВт) фокусированием луча на образце в пятно диаметром до 1÷2 мкм. Время накопления спектра составляло 30 сек.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения **нанопризм золота** к смеси этилового спирта и этиленгликоля (молярное соотношение 1 : (1-3)) добавлялись растворы  $\text{HAuCl}_4$  и ПВП до конечной концентрации этих компонентов в среде от 0,125 до 1 мМ по золоту и 0,045 М ПВП (концентрация ПВП приведена в молях на одно повторяющееся звено полимера). Синтез проводился в стеклянных пробирках с притертыми пробками в воздушном термостате при температуре от 70 до  $85 \pm 1$  °С с варьированием времени от 5 до 24 часов.

Как видно на микрофотографиях, полученных методами ТЭМ (рис. 1а-в), СЭМ (рис. 1г-е), ОМ в режиме светлого (рис. 1ж) и темного (рис. 1з) поля, кристаллы Au имеют форму правильного треугольника, треугольника с усеченными вершинами и гексагона. Вследствие малой толщины перекрывающихся друг с другом кристаллов золота различной морфологии (рис. 1г-е) хорошо просматривается подложка. Это косвенно подтверждает факт, что толщина нанопризм находится в диапазоне наноразмеров. Четкое изображение контура кристаллов золота видно и на фотографиях, снятых в темном поле оптического микроскопа (рис. 1з).

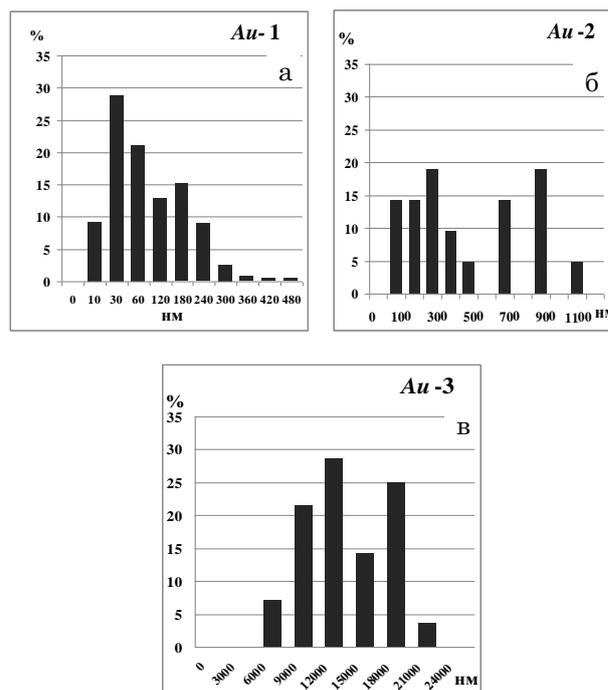
Средний линейный размер (под линейным размером кристалла подразумевается максимальное расстояние между противоположными вершинами гексагона или длина ребра основания треугольной нанопризмы) кристаллов определен на основе анализа микрофотографий. Обработка изображений ~300 кристаллов выполнялась с помощью программы UTHSCSA ImageTool Version 3.0.



**Рис. 1** – Форма нанопризм золота, выращенных в среде этиленгликоля, этилового спирта,  $\text{HAuCl}_4$  и ПВП-стабилизатора. Микрофотографии получены методом трансмиссионной электронной микроскопии (а-в); сканирующей электронной микроскопии – (г-е); оптической микроскопии в режиме светлого (ж) и темного (з) поля: а-в) –  $C_{\text{Au}} = 0,25 \text{ mM}$ ,  $C_{\text{ПВП}} = 0,045 \text{ M}$ ,  $T = 80 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 5 \text{ час.}$ ; г-з)  $C_{\text{Au}} = 0,5 \text{ mM}$ ,  $C_{\text{ПВП}} = 0,045 \text{ M}$ ,  $T = 80 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ часа.}$  Объемное соотношение этилового спирта и этиленгликоля – 1:3

Полученные результаты в виде гистограмм представлены на рис. 2. Экспериментально показано, что при молярном соотношении  $[\text{ПВП}]/[\text{HAuCl}_4] = 360$  за 5 часов синтеза образуются плоские кристаллы золота Au-1 со средним линейным размером  $\langle a \rangle = 30 \text{ нм}$  – рис. 2а. В образце с концентрациями компонентов  $C_{\text{ПВП}} = 0,045 \text{ M}$  и  $C_{\text{Au}} = 0,25 \text{ mM}$  формировались кристаллы Au-2 со средним линейным размером  $\langle a_1 \rangle = 300 \text{ нм}$  совместно с кристаллами с  $\langle a_2 \rangle = 900 \text{ нм}$  – рис. 2б. Увеличение исходной концентрации золота в смеси до  $[\text{ПВП}]/[\text{HAuCl}_4] = 90$  приводило к формированию за 24 часа более крупных кристаллов Au-3 со средним линейным размером  $\langle a \rangle = 12 \div 18 \text{ мкм}$  – рис. 2в. Нами были найдены оптимальные для синтеза нанокристаллов золота температура  $T = 80 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  и соотношение этиленгликоля и этилового спирта 3:1.

Таким образом, определены соотношения  $\text{HAuCl}_4$  и ПВП-стабилизатора, температурный и временной режимы синтеза, при которых можно получить кристаллы Au в широком диапазоне линейных размеров (три порядка) – от десятков нанометров до десятков микрон. Из этих результатов следует, что подбором



**Рис. 2** – Гистограммы распределения кристаллов золота по линейному размеру  $\langle a \rangle$  в зависимости от условий синтеза: а) концентрация золота в смеси  $C_{\text{Au}} = 0,125 \text{ mM}$ , время синтеза  $t = 5 \text{ час.}$ ; б) –  $C_{\text{Au}} = 0,25 \text{ mM}$ ,  $t = 5 \text{ час.}$ ; в) –  $C_{\text{Au}} = 0,5 \text{ mM}$ ,  $t = 24 \text{ часа.}$  Во всех опытах концентрация ПВП и температура оставались неизменными и составляли  $C_{\text{ПВП}} = 0,045 \text{ M}$ ,  $T = 80 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно, при соотношении этиленгликоля и этилового спирта – 3:1

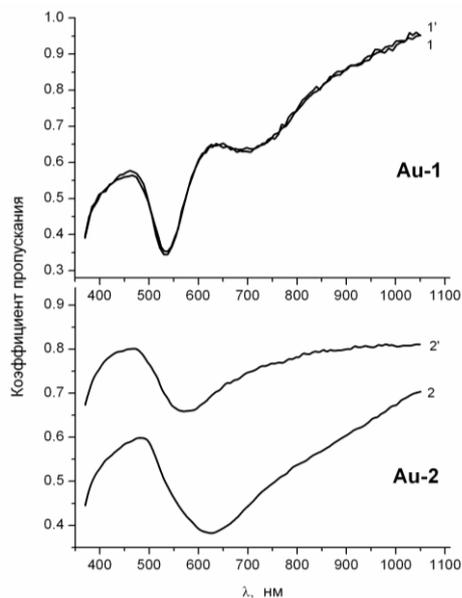
параметров синтеза можно управлять линейными размерами нанокристаллов. Толщина кристалло-нанопризм составляет  $20 \div 60 \text{ нм}$  (здесь данные не приводятся).

**Исследование агрегативной устойчивости нанокристаллов золота** в маточной среде показало, что кристаллы Au-1 не агрегируют и не седиментируют на протяжении 12 месяцев (время наблюдения). Со временем кристаллы Au-2 частично, а кристаллы Au-3 полностью осаждались на дно пробирки, однако благодаря адсорбционному слою ПВП на поверхности нанопризм, который предотвращает их необратимое слипание, при перемешивании они легко отделялись друг от друга.

На рис. 3 представлены спектры пропускания в области длин волн 360-1050 нм суспензий кристаллов золота Au-1 и Au-2 в маточной среде. Спектры сняты по окончании синтеза нанопризм (кривые 1 и 2) и через 120 суток после хранения при комнатной температуре в темноте – кривые 1' и 2'. Как видно, форма и положение минимумов на кривых 1 и 1' не изменяются со временем, т.е. кристаллы стабильны, не агрегируют в течение 120 суток и находятся в суспензии во взвешенном состоянии.

Поскольку форма нанокристаллов резко анизотропна, в спектре поглощения наблюдается два минимума, вызванных возбуждением локального плазмонного резонанса. Минимум пропускания при  $\lambda = 530 \text{ нм}$  связан с возбуждением локальных плазмонов с направлением колебаний поперек кристаллов. Длина волны плазмона вдоль короткого ребра приз-

МЫ



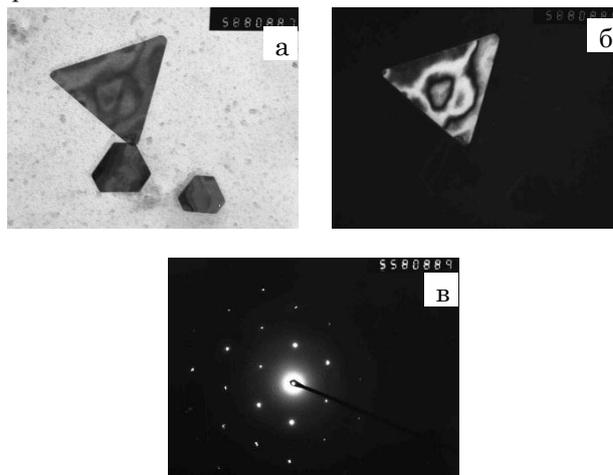
**Рис. 3** – Спектры пропускания коллоидных суспензий нанопризм золота: образцы Au-1 (кривые 1 и 1') и Au-2 (кривые 2 и 2') [32] соответственно. Штрихом обозначены кривые, полученные для образцов, которые хранились на протяжении 120 суток в темноте при комнатной температуре

указывает на толщину синтезированных кристаллов Au-1. Известно, что для сферических частиц золота диаметром  $d \sim 40$  нм плазмонный резонанс наблюдается при  $\lambda = 530$  нм [31]. Отсюда, по аналогии, можно оценить толщину нанопризм –  $\langle a \rangle \approx 30 \div 40$  нм. Плазмонному резонансу с колебаниями свободных электронов в продольном направлении, характеризующему линейный размер кристаллов, отвечает длинноволновый пик с минимумом при  $\lambda \approx 710$  нм.

Суспензия кристаллов Au-2 имеет более широкую полосу пропускания по сравнению с образцом Au-1. Длинноволновой минимум выражен не четко, что можно объяснить полидисперсностью кристаллов (см. гистограмму на рис. 2б). Через 120 суток хранения в темноте при комнатной температуре цвет суспензии Au-2 не изменился, но стал менее насыщенным. Спектры образца показали, что общее поглощение / рассеяние света суспензией нанопризм уменьшилось и минимум пропускания в спектре 2' сместился в коротковолновую область по сравнению со спектром 2. Это может быть связано с уменьшением среднего линейного размера частиц в суспензии. Сужение полосы пропускания на спектре 2' свидетельствует о более узком распределении кристаллов по размеру, т.е. крупные кристаллы суспензии Au-2 со временем седиментируют и оседают на дно пробирки, а в надосадочной жидкости остается тонкая фракция взвешенных мелких нанопризм золота.

**Структура синтезированных нанопризм** устанавливалась методами электронной дифракции и рентгеноструктурного анализа. В качестве примера на рис. 4а представлена микрофотография (ТЭМ, светлое поле) группы кристаллов золота образца Au-1, на рис. 4в – электронограмма более крупного кристалла, а его изображение в темном поле ТЭМ в

рефлексе на 2 часа демонстрирует микрофото на рис. 4б.



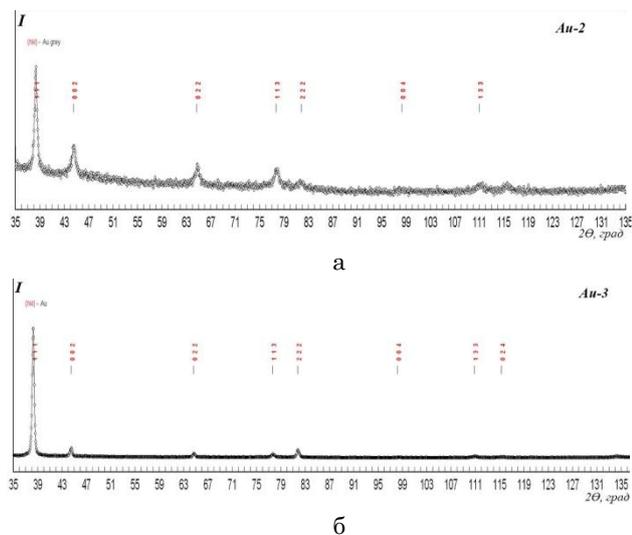
**Рис. 4** – Микрофотография (ТЭМ) группы кристаллов золота – а); б) – изображение одного из этих кристаллов в темном поле ТЭМ; в) – его электронограмма. Условия получения кристаллов:  $C_{Au} = 0,125$  мМ,  $C_{ППВ} = 0,045$  М,  $T = 80 \pm 1$  °С,  $t = 5$  час

Как видно на рис. 4в, дифракционная картина от пучка электронов, падающего перпендикулярно поверхности кристалла, обнаруживает четкие точечные рефлексы. Гексагональное расположение рефлексов и отсутствие концентрических гало, присущих поликристаллам, свидетельствуют о том, что это монокристалл.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов Au-2 и Au-3 проводился на основе дифрактограмм, зарегистрированных на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с CuK $\alpha$  фильтрованным излучением. Кристаллическая структура определялась путем сравнения дифрактограмм исследуемых образцов (рис. 5) с дифракционным образом структур-аналогов по всем элементам базы данных структурных типов неорганических соединений. Межплоскостные расстояния и индексы Миллера ( $hkl$ ) кристаллографических плоскостей монокристаллов определялись по положению центров тяжести пиков и значению их интегральных интенсивностей, которые устанавливались методом полнопрофильного анализа. Индексирование дифракционных спектров проводилось в автоматическом режиме с использованием алгоритмов, которые позволяли установить соответствие между межплоскостными расстояниями ( $1/d$ ) отражений и индексами Миллера  $hkl$  плоскостей, дающих такие отражения. Используемые алгоритмы базируются на методе Ито и реализованы в соответствующих комплексах программ, в частности [33]. Структурные расчеты и рентгенофазовый анализ нанопризм проводились с помощью оригинальных прикладных программ [34].

На основе рентгеноструктурного анализа нанопризм Au-2 и Au-3 были установлены параметры элементарной ячейки, сингония, вид и пространственная группа симметрии. В таблице 1 приведены расчетные и экспериментальные данные: углы отражений, процентное отношение интенсивности  $I_{эксп}$  пиков, значения межплоскостных расстояний  $d_{эксп}$ , индексы Миллера соответствующих кристаллографических плоско-

стей, а также параметры кристаллической решетки полученных наноструктур.



**Рис. 5** – Дифрактограммы нанопризм золота: а) образец Au-2 ( $C_{Au} = 0,25$  mM,  $C_{PVP} = 0,045$  M,  $t = 5$  час.,  $T = 80 \pm 1$  °C); б) образец Au-3 ( $C_{Au} = 0,5$  mM,  $C_{PVP} = 0,045$  M,  $t = 24$  часа,  $T = 80 \pm 1$  °C)

Как видно из табл. 1, определенные из эксперимента периоды кристаллической решетки нанопризм образцов Au-2 и Au-3 составляют  $a = b = c = 4,0768 \pm 0,0008$  Å и  $a = b = c = 4,0811 \pm 0,0014$  Å соответственно, а также углы решетки –  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Эти величины хорошо согласуются с данными [35] и соответствуют параметрам элементарной ячейки золота:  $a = b = c = 4,07825$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Пики на рентгенограммах Au-2 и Au-3 можно идентифицировать как дифракцию рентгеновских лучей от плоскостей (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) и (420) кристаллов золота. Кристаллы золота имеют плотноупакованную кубическую гранецентрированную решетку с координационным числом 12, принадлежат к кубической сингонии, Fm3m пространственной группе [35]. Рентгенофазовый анализ образцов Au-2 и Au-3 показал, что синтезированные нанопризмы состоят исключительно из атомов золота. Кроме того, как видно из таблицы 1, на дифрактограмме образца Au-3 по интенсивности выделяются пики (111) и (222), что, учитывая ориентированное расположение нанопризм на подложке при измерении дифракции, можно интерпретировать, по аналогии с тонкими пленками на подложке, как (111) текстуру. Таким образом, нанопризмы являются монокристаллами с ориентацией [111] граней, параллельных подложке.

**Формирование кристаллов золота в смеси одно- и двухатомного спиртов.** Выбор смеси этиленгликоля и этанола обусловлен следующим. Из литературы известно [8], что при высокой температуре 120-196 °C в этиленгликоле золото и серебро может восстанавливаться до нульвалентного металла. С другой стороны, в водной щелочной среде, где восстановителем ионов  $AuCl_4^-$  является этиловый спирт, образуются наночастицы золота (метод Дэвиса [36]). В последнем случае смесь водных растворов  $HAuCl_4$  и

$K_2CO_3$  нагревают до 100 °C, добавляют этиловый спирт и кипятят в течение 3-5 мин. В результате формируются сферические НЧ золота диаметром

**Таблица 1** – Экспериментальные и расчетные данные интенсивности ( $I$ ) линий дифракции, межплоскостных расстояний и индексов Миллера ( $hkl$ ) кристаллографических плоскостей нанопризм золота (образцы Au-2 и Au-3), установленные на основе дифрактограмм

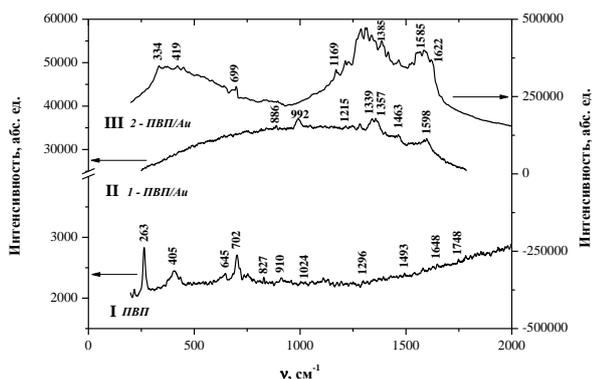
Образец Au-2				
Экспериментальные данные			Расчетные	
$2\theta_{эксп}, град$	$I_{эксп}$	$d_{эксп}, \text{Å}$	$I$	( $hkl$ )
38,21	100,0	2,3553	100,0	111
44,427	41,2	2,0388	46,5	002
64,663	28,0	1,4409	25,7	022
77,631	31,2	1,2292	26,7	113
81,602	10,5	1,1792	7,9	222
110,919	15,3	0,9353	11,9	133
115,357	13,5	0,9116	11,9	024
$a = b = c = 4,0768 \pm 0,0008 \text{ Å};$				
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Образец Au-3				
Экспериментальные данные			Расчетные	
$2\theta_{эксп}, град$	$I_{эксп}$	$d_{эксп}, \text{Å}$	$I$	( $hkl$ )
38,18	100,0	2,3593	100,0	111
44,408	6,3	2,0412	46,5	002
64,616	3,1	1,4425	25,7	022
77,607	3,2	1,2301	26,7	113
81,717	7,1	1,1782	7,9	222
110,805	2,1	0,9361	11,9	133
115,173	1,1	0,9128	11,9	024
$a = b = c = 4,0811 \pm 0,0014 \text{ Å};$				
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

$30 \div 40$  нм. В таком процессе этанол восстанавливает ионы  $AuCl_4^-$  до нульвалентного металла при температуре значительно ниже, чем этиленгликоль. С учетом этих данных мы предприняли попытку объединить два спирта для получения нанопризм золота, используя как формообразующий и стабилизирующий агент поливинилпирролидон.

В предложенном способе получения кристаллов золота [30] введение этилового спирта в этиленгликоль позволило снизить температуру, при которой формируются нанопризмы, до 70-85 °C (против 120-196 °C). При нагревании в кислой среде продуктом окисления первичных спиртов (этанола, этиленгликоля) являются альдегиды [8]. Карбонильные группы молекул спиртов, отдавая электроны, понижают степень окисления золота с (III) до (I) и восстанавливают ионы до атомарного металла, который и является строительным материалом формирующихся кристаллов. Процесс восстановления проходит не мгновенно, как в случае действия сильного восстановителя, например, боргидрида натрия, а постепенно,

что способствует формированию кристаллов, а не поликристаллических частиц. Образованию наноструктур золота в форме плоских нанопризм способствует ПВП-стабилизатор, молекулы которого избирательно адсорбируются на определенных кристаллографических гранях зародышей и формируют адсорбционный слой. Этот слой замедляет диффузию атомов Au к центрам зародышеобразования и их латеральную диффузию вдоль поверхности формирующейся грани. Как результат, атомы встраиваются в кристаллическую решетку не хаотически, а в энергетически выгодных местах. Необходимо отметить, что по сравнению с чистым этиленгликолем диффузия ростовых единиц в смеси этанола ( $\eta_{\text{ЭТ}} = 0,476$  мПа·с при 75 °С) и этиленгликоля ( $\eta_{\text{ЭГ}} = 3,196$  мПа·с при 80 °С), взятых в соотношении 1:3, несколько увеличится за счет снижения вязкости  $\eta$  дисперсионной среды.

**Взаимодействие молекул поливинилпирролидона с поверхностью кристаллов золота,** синтезированных в неводной среде, изучено методом микроРамановской спектроскопии. Исследованы Раман-спектры 0,045 М раствора ПВП и ПВП, адсорбированного на поверхности кристаллов золота. Капля раствора ПВП или суспензии кристаллов золота с адсорбционным слоем ПВП, переведенных в этиловый спирт, наносилась на поверхность свежесколотой слюды, высушивалась при комнатной температуре. Затем, при фокусировании луча лазера на образце возбуждались спектры комбинационного рассеяния. На рис. 6 приведены Раман-спектры ПВП на подложке (спектр I, обозначен ПВП) и ПВП, адсорбированного на крупных кристаллах золота (образец Au-3). Используя объектив  $\times 50$ , лазерный пучок фокусировался на атомно-гладкой поверхности нанопризмы золота (спектр II – 1 – Au/ПВП) или на вершине треугольной нанопризмы, лежащей на поверхности другого кристалла (спектр III – 2 – Au/ПВП). В



**Рис. 6** – Спектры комбинационного рассеяния: I – ПВП – спектр от высушенной на поверхности свежесколотой слюды капли 0,045М раствора поливинилпирролидона; II – 1-Au/ПВП – спектр, полученный от ПВП, адсорбированного на гладкой поверхности нанопризмы золота; III – 2-Au/ПВП – спектр адсорбированного на кристалле золота ПВП, снятый у вершины треугольной нанопризмы, лежащей на поверхности другого кристалла

таблице 2 приведены характеристические частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) основных полос этих спектров и для сравнения – характеристические частоты ИК и Раман-спектров ПВП и ПВП, адсорбированного на частицах

платины (ПВП/Pt) (данные позаимствованы из работ [19, 37]).

Колебательный спектр чистого поливинилпирролидона при возбуждении лазером с длиной волны 632,8 нм обнаруживает слабые полосы на частотах 263, 405, 645 и 702  $\text{см}^{-1}$ . Однако для ПВП, адсорбированного на поверхности кристаллов золота, наблюдается сильное изменение в области 992-1597  $\text{см}^{-1}$  для спектра 1-ПВП/Au, а для спектра 2-ПВП/Au – в областях 330-700  $\text{см}^{-1}$  и 1169-1587  $\text{см}^{-1}$ . В Раман-спектрах 1-ПВП/Au и 2-ПВП/Au пики в области 1554-1597  $\text{см}^{-1}$  (которые очень слабые в спектре чистого ПВП) свидетельствуют о сильном взаимодействии ПВП с поверхностью золота через карбонильную группу (C=O) пирролидинового кольца. Полосы 643, 1285 и 1311  $\text{см}^{-1}$ , проявляющиеся в спектре 2-ПВП/Au, а также 1339 и 1357  $\text{см}^{-1}$  в 1-ПВП/Au обнаруживают изменение связей C-N, т.е. взаимодействие ПВП с золотом происходит и через атом азота. Таким образом, за счет неподеленной электронной пары на атомах азота и кислорода пирролидиновых колец первого монослоя молекул стабилизатора осуществляется взаимодействие ПВП с поверхностными атомами кристаллов золота.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными. Так, в работе [19] методом спектроскопии комбинационного рассеяния света были изучены колебательные спектры стабилизированных с помощью ПВП наночастиц платины, и показано, что взаимодействие ПВП с металлом происходит через карбонильную группу пирролидинового кольца. Базируясь на данных инфракрасной Фурье-спектроскопии (FTIR) и рентгеновской фотоэлектронной (XPS) спектроскопии, было показано [38], что в неводной среде (1-бутанол) между донор-дефицитной поверхностью НЧ золота и молекулами ПВП существует донор-акцепторное взаимодействие.

Методом FTIR спектроскопии взаимодействие ПВП с НЧ золота в водной среде изучалось авторами [40]. Было показано, что атомы азота и кислорода молекул ПВП проявляют координационную связь с поверхностью НЧ золота. Рассматривая механизмы формирования анизотропных наноструктур серебра в условиях полиольного синтеза, авторы [39], со ссылкой на работу [41], констатируют, что пирролидиновый фрагмент молекулы ПВП образует комплексы с ионами и атомами серебра через атом азота и кислорода за счет донорно-акцепторной связи. Анализируя данные по теплоте испарения и теплоте образования димеров серебра и золота, авторы [40] сделали заключение, что, во-первых, в конденсированной среде более вероятно образование комплекса не с атомарным металлом, а с кластером серебра, и, во-вторых, комплексы золота с пирролидиновым фрагментом ПВП более устойчивы, чем комплексы серебра. На основе этих результатов было сделано предположение о достаточно сильном взаимодействии ПВП с золотом.

Необходимо отметить, что интенсивность отдельных полос Раман-спектра, возбужденного на вершине треугольной нанопризмы золота, возрастает на несколько порядков (см. рис. 6, спектр III). Такое усиление сигнала можно рассматривать как гигантское комбинационное рассеяние молекул ПВП, адсорбиро-

ванных на вершинах нанопризм золота (так называемый эффект SERS). Возрастание интенсивности пи-

**Таблица 2** – Экспериментально установленные характеристические частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) основных полос Раман-спектров ПВП и ПВП, адсорбированного на поверхности кристаллов золота, а также основные полосы ИК, взятые из [19, 37], Раман-спектров ( $\lambda_{\text{exc}} = 244 \text{ нм}$ ) ПВП и ПВП на поверхности частиц платины [19] и FTIR-спектров ПВП на поверхности НЧ золота в 1-бутаноле [38] и их соотношение

Экспериментальные данные			Литературные данные					Соотнесение
ПВП 0,045М	1-ПВП/Au	2-ПВП/Au	ИК ПВП [37]	ИК ПВП [19]	Раман ПВП [19]	Раман ПВП/Pt [19]	FTIR ПВП/Au в 1-бутаноле [38]	
263		334						
405		419						
575				573	560			N-C=O
645		643	648	654				амид IV полоса [37]
702		699	732					амид V полоса или $\text{CH}_2$ [37]
752				750	754			C-C
827	886			844	851			C-C кольцо
910	992			930	900			C-C колебания кольца
1024				1017	1023			C-C, $\text{CH}_2$
		1169		1167, 1229				крутильные ко- лебания $\text{CH}_2$
1296	1339, 1357	1214, 1285, 1311	1267, 1282	1280, 1315	1296			амид III полоса (удлинение C-N связи), $\text{CH}_2$ коле- бания [37]
			1371	1371	1380			C-N изгиб
		1385	1419, 1459,	1461	1445, 1462		1381	$\text{CH}_2$
	1463						1463	
1493			1492	1492	1494			C-N
	1597	1554, 1587						
1648		1622	1664	1674, 1695	1662		1662	C=O, C-N ва- лентные колеба- ния

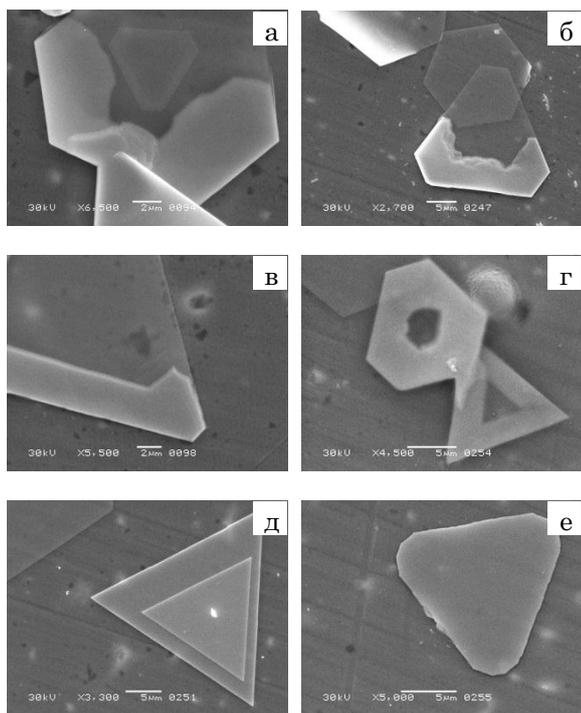
связано с двумя причинами: первая – химическое взаимодействие молекул ПВП с поверхностью золота, вторая – электромагнитное усиление, возникающее вследствие увеличения сечения рассеяния молекулы, помещенной в усиленное (концентрированное) поле локального плазмона вблизи поверхности нанокристалла, особенно в областях, где имеется резко выраженная неоднородность (кривизна) поверхности. Этот результат показывает, что нанопризмы золота могут быть использованы как подложка для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии [32, 42], позволяющей регистрировать свет, рассеиваемый ничтожной концентрацией молекул, адсорбированных на их поверхности.

**Механизмы роста плоских кристаллов золота.** Согласно теории Гиббса-Вульфа равновесная форма кристалла определяется свободной поверх-

ностной энергией его граней. Избирательная адсорбция ПВП на определенных гранях формирующегося кристалла понижает поверхностную энергию, причем понижение энергии определяется типом грани. Так, в работе [43] методом компьютерного моделирования были рассчитаны поверхностные энергии граней {111} и {100} для Ag, Au, Pd и Pt. Расчеты проводились как для чистых граней, так и для граней с адсорбционным слоем ПВП. Для золота было показано, что поверхностная энергия  $\phi$  грани (111) ниже, чем грани (100) –  $\phi_{\text{Au}(111)} = 0,26231 \text{ эВ/атом}$  и  $\phi_{\text{Au}(100)} = 0,37517 \text{ эВ/атом}$  соответственно. Формирование адсорбционного слоя ПВП на поверхности этих граней снижает их  $\phi$  до  $\phi_{\text{Au}(111)+\text{ПВП}} = 0,25309 \text{ эВ/атом}$  и  $\phi_{\text{Au}(100)+\text{ПВП}} = 0,35724 \text{ эВ/атом}$ . Относительное уменьшение  $\Delta\phi_{(100)-(111)}$  для граней, покрытых ПВП, на 7,7 % больше, чем для

чистых поверхностей. Селективная адсорбция ПВП и снижение межфазной поверхностной энергии на кристаллографических плоскостях (111) и (100) золота определяет анизотропный рост частиц. Изменяются скорости перемещения отдельных граней, габитус кристалла определяют медленно растущие грани, а именно плоскости (111), дающие максимальную интенсивность пика на дифрактограммах нанопризм Au-2 и Au-3 (рис. 5). Избирательная адсорбция молекул ПВП на атомно-гладкой плотноупакованной поверхности (111) блокирует рост кристалла в направлении [111]. Рост кристалла преимущественно происходит вдоль направления [100], что и является причиной уплощения нанопризмы золота. Для таких структур характерен тангенциальный механизм роста [44-47], т.е. рост кристалла происходит послойно. Это хорошо демонстрируют микрофотографии (СЭМ) кристаллов золота (образец Au-3), которые представлены на рис. 7.

На фотографиях (рис. 7а-г) видно, что формирование нового слоя начинается у вершин или ребер кристалла, где пересыщение атомов максимально, затем слой продвигается ближе к центру. Процесс зародышеобразования нового слоя лимитируется диффузией ростовых единиц к вершинам и ребрам кристалла.



**Рис. 7** – Микрофотографии (СЭМ) нанопризмы золота, синтезированных за 24 часа при температуре  $T = 80 \pm 1^\circ\text{C}$ : концентрации в смеси золота и поливинилпирролидона  $C_{\text{Au}} = 0,5 \text{ мМ}$ ,  $C_{\text{ПВП}} = 0,045 \text{ М}$  соответственно

Согласно адсорбционной теории процесс роста кристаллов из раствора предполагает несколько стадий: движение ростовых единиц к поверхности растущего кристалла, адсорбция и диффузия адатомов по поверхности, присоединение и диффузия вдоль ступеньки, закрепление в узле решетки, диффузия молекул растворителя от поверхности кристалла, высвобождение и отвод теплоты кристаллизации [48]. К перечисленным стадиям в процессе формиро-

вания кристаллов золота в смеси первичных спиртов следует добавить еще одну – предстадию, на которой происходит химическое восстановление ионов прекурсора до нульвалентного металла.

Рассматривая процесс формирования кристалла с учетом энергетике единичных шагов роста (модель Косселя-Странского), необходимо отметить, что наиболее выгодным шагом является закрепление адатома в вершине трехгранного угла. При этом компенсируются три пары разорванных связей, и высвобождается утроенная теплота адсорбции. При закреплении адатома на ступеньке-изломе нового слоя компенсируются две связи на атом, и проходит заполнение нового слоя грани кристалла. Формирование нового слоя может начаться даже при незаполненном предыдущем слое. В таком случае хорошо видны террасы из слоев, продвигающиеся к центру кристалла – рис. 7а, б.

Образование двумерного зародыша на поверхности сформированной грани (минимальное пересыщение атомов) определяется кинетическим фактором, т.е. закреплением адсорбированных адатомов на поверхности. Если первый акт образования двумерного зародыша на атомно-гладкой поверхности завершается успешно, то заполнение нового слоя происходит вследствие диффузии и присоединения адатомов к излому. Мы считаем, что именно такой механизм формирования нового слоя подтверждает микрофото кристалла на рис. 7д. Как видно, на грани (111) треугольной нанопризмы происходит рост следующего слоя в виде новой призмы, ребра которой параллельны ребрам нижележащего кристалла. При этом достраивание ступеней идет во всех направлениях равномерно с сохранением углов и относительных расстояний.

На рис. 7е представлена микрофотография плоской нанопризмы золота, у вершин которой появляются грани (110). Площадь поверхности таких граней незначительна, что отражает рентгенограмма кристаллов Au-3 (рис. 5б). Из табл. 2 видно, что  $I_{\text{эксп}}\{002\} / I_{\text{эксп}}\{022\} = 2$ , т.е. интенсивность пиков от плоскостей  $\{022\}$  в два раза меньше, чем от  $\{002\}$ .

Таким образом, селективная адсорбция ПВП на гранях  $\{111\}$  формирующихся кристаллов золота при высокой концентрации ПВП в ростовой среде определяет плоскую форму образующихся нанопризмы вследствие блокирования роста кристалла в направлении [111]. Максимальное пересыщение ростовых единиц создается у вершин и ребер кристалла. Пересыщение лимитируется восстановлением ионов золота и диффузией атомов из объема к поверхности растущей нанопризмы. Зародышеобразование и формирование нового слоя грани (111) преимущественно начинается у вершин и ребер кристалла. Рост грани (111) происходит по тангенциальному механизму.

#### 4. ВЫВОДЫ

В работе описан способ получения плоских монокристаллов золота в смеси этиленгликоля, этилового спирта и стабилизатора ПВП. Синтезированные кристаллы имеют форму нанопризмы с основанием в виде правильного треугольника или гексагона. Суспензии нанокристаллов агрегативно устойчивы в

маточной среде. Установлено, что при соотношении этиленгликоля и этанола 3 : 1, температуре  $80 \pm 1$  °C и молярном соотношении [ПВП] / [HAuCl<sub>4</sub>] = 360 за 5 часов образуются кристаллы золота со средним линейным размером  $\langle \omega \rangle = 30$  нм. За большие времена (~ 24 часа) при [ПВП] / [HAuCl<sub>4</sub>] = 90 формируются кристаллы с  $\langle \omega \rangle = 12 \div 18$  мкм. Толщина нанопризм находится в диапазоне наноразмеров (десятки нм). Методами электронной дифракции и рентгеноструктурного анализа доказано монокристалличность синтезированных нанопризм. Методом рентгенофазового анализа установлено, что кристаллы не содержат примесей. Методом микрорамановской спектроскопии показано, что взаимодействие ПВП с поверхностью золота осуществляется через карбонильную группу и атом азота пирролидинового кольца. Селективная адсорбция ПВП на грани (111) нанопризмы блокирует ее рост в направлении [111], в результате чего кристалл растет в латеральном направлении [100], приобретая плоскую форму. Для таких кристаллов характерный послойный танген-

циальный механизм роста, который лимитируется диффузией ростовых единиц из объема к растущей поверхности.

Гигантское усиление (на несколько порядков) интенсивности отдельных полос Раман-спектра поливинилпирролидона при фокусировке лазерного луча на вершину треугольной нанопризмы золота указывает на возможность использования синтезированных кристаллов в качестве подложек для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны член-кор. НАН Украины А.А. Марченко за проявленный интерес к данной работе и ценные замечания, к.х.н. В.Я. Маркиву за проведение рентгеноструктурных исследований, к.ф.-м.н. В.Г. Кравцу за помощь в получении Раман-спектров.

### Gold Nanocrystals Growth in the Mixture of Primary Alcohols

T.I. Borodinova<sup>1</sup>, V.I. Sapsay<sup>2</sup>, V.R. Romanyuk<sup>3</sup>

<sup>1</sup> F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry, NAS of Ukraine, 42, Vernadsky Ave., 03680 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> M.G. Kholodny Institute of Botany, NAS of Ukraine, 2, Tereshchenkivska Str., 01601 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup> V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, 41, Nauki Prosp., 03028 Kyiv, Ukraine

The process of gold nanocrystals formation and growth in non-aqueous medium had been studied. The formation of the nanocrystals takes place at the temperature of  $80 \pm 1$  °C from gold atoms produced as a result of chemical reduction of the precursor (chloroauric acid) in a mixture of ethylene glycol and ethanol in the presence of polyvinylpyrrolidone (PVP) acting as a stabilizer. It had been demonstrated by TEM, SEM and optical microscopy that the crystals formed are in the form of flat nanoprisms (NP) with hexagonal or triangular base. These NP have thickness in the nanoscale range. Monocrystallinity of the NP had been confirmed by electron diffraction and X-ray analysis. The X-ray analysis testifies that gold nanocrystals have no foreign atom impurities. The experimentally determined parameters of synthesis (HAuCl<sub>4</sub> and PVP, ethanol and ethylene glycol ratios, time and temperature) allow to obtain the NP with the linear dimensions of tens of nanometers to tens of microns. Possible mechanisms of crystal growth and the impact of PVP stabilizer on their morphology are discussed. It had been demonstrated by micro-Raman spectroscopy that the interaction of the stabilizer molecules with the crystals surface is due to the C=O and CN groups of the pyrrolidone ring of PVP.

**Keywords:** Gold nanocrystals, Nanoprisms, Chloroauric acid, Ethylene glycol, Ethyl alcohol, Polyvinylpyrrolidone, Synthesis in non-aqueous medium.

### Ріст нанокристалів золота у суміші первинних спиртів

Т.І. Бородінова<sup>1</sup>, В.І. Сапсай<sup>2</sup>, В.Р. Романюк<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Інститут біологічної хімії ім.Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України, бульв. Вернадського, 42, 03680 Київ, Україна

<sup>2</sup> Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного Національної академії наук України, вул. Терещенківська, 2, 01601 Київ, Україна

<sup>3</sup> Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лащкарєва Національної академії наук України, пр. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

Досліджено процес утворення і росту нанокристалів золота у неводному середовищі. Встановлено, що формування нанокристалів відбувається за температури  $80 \pm 1$  °C із атомів золота, що утворилися в результаті хімічного відновлення прекурсора (золотохлористоводневої кислоти) у суміші етиленгліколю і етилового спирту в присутності полівінілпіролідону (ПВП), який відіграє роль стабілізатора. Методами TEM, SEM і оптичної мікроскопії показано, що утворені кристали мають форму плоских нанопризм (НПр) з гексагональною чи трикутною основою. Товщина НПр знаходиться у діапазоні на-

норозмірів. Монокристалічність НПр підтверджено методами електронної дифракції і рентгеноструктурного аналізу. Методом рентгенофазового аналізу показано, що нанокристали золота не мають домішок інших атомів. Експериментально знайдено параметри синтезу (співвідношення  $\text{HAuCl}_4$  і ПВП, етанолу і етиленгліколю, час і температура), які дозволяють одержувати НПр з лінійними розмірами від десятків нанометрів до десятків мікрон. Обговорюються можливі механізми росту кристалів та вплив на їх морфологію ПВП-стабілізатора. Методом мікроскопії показано, що взаємодія молекул стабілізатора з поверхнею кристалів відбувається через C=O і C-N групи піролідонового кільця полівінілпіролідону.

**Ключові слова:** Нанокристали золота, Нанопризми, Золотохлористоводнева кислота, Етиленгліколь, Етиловий спирт, Полівінілпіролідон, Синтез у неводному середовищі.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. C. Li, W. Cai, B. Cao, F. Sun, Y. Li, C. Kan, L. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 83 (2006).
2. F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P. Yang, *Angew Chem. Int. Edit.* **43**, 3673 (2004).
3. M. Jiang, C.M. Copley, B. Lim, Y. Xia, *Mater. Matt.* **4**, 8 (2009).
4. P. Zhao, D. Astruc, N. Li, *Angew Chem. Int. Edit.* **53**, 1756 (2014).
5. T. Zhang, Y.-J. Song, X.-Y. Zhang, J.-Y. Wu, *Sensors* **14**, 5860 (2014).
6. J.-J. Zhu, C.-X. Kan, J.-G. Wan, M. Han, G.-H. Wang, *J. Nanomater.* **2011**, ID 982547 (2011).
7. Y. Zhang, M.E. Grass, J.N. Kuhn, F. Tao, S.E. Habas, W. Huang, P. Yang, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **130** No 18, 5868 (2008).
8. S.E. Skrabalak, B.J. Wiley, M.H. Kim, E. Formo, Y. Xia, *Nano Lett.* **8**, 2077 (2008).
9. Z. Guo, Y. Zhang, M.Y. Duan, L. Xu, S. Xie, N. Gu, *Colloid Surface A* **278**, 33 (2006).
10. X. Liu, N. Wu, B.H. Wunsch, R.J. Barsotti., F. Stellacci, *Small* **2** No 8-9, 1046 (2006). T. Tang, I.W. Hamley *Colloid Surface A* **336**, 1 (2009).
11. H. Liu, Q. Yang, *CrystEngComm* **13**, 2281 (2011).
12. Y. Gao, A. Voigt, M. Zhou, K. Sundmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3769 (2008).
13. C. Wang, C. Kan, J. Zhu, X. Zeng, X. Wang, H. Li, D. Shi, *J. Nanomater.* **2010**, ID 969030 (2010).
14. S.-B. Han, Y.-J. Song, J.-M. Lee, J.-Y. Kim, D.-H. Kim, K.-W. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **30** No 10, 2362 (2009).
15. W.C. Zhang, X.L. Wu, H.T. Chen, Y.J. Gao, J. Zhu, G.S. Huang, P.K. Chu, *Acta Mater.* **56**, 2508 (2008).
16. B.J. Wiley, Y. Sun, Y. Xia, *Langmuir* **21**, 8077 (2005).
17. K.E. Korte, S.E. Skrabalak, Y. Xia, *J. Mater. Chem.* **18**, 437 (2008).
18. Y. Borodko, S.E. Habas, M. Koebel, P. Yang, H. Frei, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **110**, 23052 (2006).
19. Y. Zhang, M.E. Grass, S.E. Habas, F. Tao, T. Zhang, P. Yang, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **111**, 12243 (2007).
20. C. Goia, E. Matijevic, D.V. Goia, *J. Mater. Res.* **20** No 6, 1507 (2005).
21. A.R. Tao, S. Habas, P. Yang *Small* **4** No 3, 310 (2008).
22. X. Tang, M. Tsuji, *Syntheses of Silver Nanowires in Liquid Phase*, 402-444 (Ed. by N. Lupu) (INTECH: Croatia: 2010).
23. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, *Angew Chem. Int. Edit.* **48**, 60 (2009).
24. M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzan, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1783 (2008).
25. J.E. Millstone, S.J. Hurst, G.S. Me'traux, J.I. Cutler, C.A. Mirkin, *Small* **5** No 6, 646 (2009).
26. P.R. Sajanlal, T.S. Sreepasad, A.K. Samal, T. Pradeep, *Nano Rev.* **2**, 5883 (2011).
27. M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, *Chem. Eur. J.* **11**, 440 (2005).
28. M. Tsuji, N. Miyamae, M. Hashimoto, M. Nishio, S. Hikino, N. Ishigami, I. Tanaka, *Colloid Surface A* **302** No 1-3, 587 (2007).
29. Т.І. Бородінова, В.Р. Естрела-Льопис, Патент №74344, Україна, МПК (2012.01) С30В 7/00, С30В 29/64 (2006.01), В82В 3/00, опубл.25.10.2012, бюл.№20 (Т.І. Borodinova, V.R. Estrela-Liopys, Patent №74344, Ukrayina, MPK (2012.01) S30V 7/00, S30V 29/64 (2006.01), V82V 3/00, opubl.25.10.2012, byul.№20).
30. X. Huang, *Gold Nanoparticles Used in Cancer Cell Diagnostics, Selective Photothermal Therapy and Catalysis of NADH Oxidation Reaction* (Georgia Institute of Technology: 2006).
31. Т.І. Бородінова, В.Г. Кравець, В.Р. Романюк, *J. Nano-Electron. Phys.* **4** No 2, 02039 (2012).
32. В.П. Серих, *Структурний аналіз в порошках и алгоритмах* (Харьков: Ротапринт ХФТИ: 1980) (V.P. Serykh, *Strukturnyy analiz v poroshkakh u alhorytmakh* (Khar'kov: Rotaprynt KhFTY: 1980)).
33. В.Я. Марків, Н.М. Білявина, *II Міжнар. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали"* (КФМ 97: Львів: 1997) (V. Ya. Markiv, N.M. Bilyavyna, *II Mizhnar. konf. "Kon-struktsiyni ta funktsional'ni materialy"* (KFM 97: Lviv: 1997)).
34. *Химическая энциклопедия: в 5 т., Т. 2* (М: Сов. энцикл.: 1990) (*Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t., T. 2* (M: Sov. entsykl.: 1990)).
35. *Методические разработки к практикуму по коллоидной химии* (Ред. А.В. Перцов) (М.: Изд-во МГУ: 1976) (*Metodicheskiye razrabotki k praktikumu po kolloidnoy khimii* (Red. A.V. Pertsov) (M.: Izd-vo MGU: 1976)).
36. С.М. Лаот, *Spectroscopic characterization of molecular interdiffusion at a poly(vinyl pyrrolidone)/vinyl ester interface*. (Blacksburg: Virginia: 1997).
37. М. Behera, S. Ram, *Int. Nano Lett.* **3**, 17 (2013).
38. R. Seoudi, A.A. Fouda, D.A. Elmenshawy, *Physica B* **405**, 906 (2010).
39. А.Ю. Оленин, Ю.А. Крутяков, Г.В. Лисичкин, *Российские нанотехнологии* **5** № 5-6, 128 (2010) (A.Yu. Olenin, Yu.A. Krutyakov, G.V. Lisichkin, *Rossiyskiye nanotekhnologii* **5** No 5-6, 128 (2010)).
40. H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, S. Ding, *Mater. Chem. Phys.* **94** No 2-3, 449 (2005).
41. A. Sabur, M. Havel, Y. Gogotsi, *J. Raman Spectrosc.* **39**, 61 (2008).
42. W. Zhang, Y. Liu, R. Cao, Z. Li, Y. Zhang, Y. Tang, K. Fan, *J. Am. Chem. Soc.* **130** No 46, 15581 (2008).
43. W. Kossel, *Nachr Akad Wiss Göttingen, Math- Phys Kl* **27**, 135 (1927).
44. W. Kossel, *Phys. Z* **29**, 553 (1928).
45. I.N. Stranski, *Z. Phys. Chem.* **136** No 3-4, 259 (1928).
46. И.Н. Странский, Р. Каишев, *УФН* **21**, № 4, 408 (1939) (I.N. Stranskiy, R. Kaishev, *Sov. Phys. Usp.* **21**, No 4, 408 (1939)).
47. Т.А. Ларичев, Л.В. Сотникова, Б.А. Сечкарев, Ю.А. Бреслав, А.Н. Утехин, *Массовая кристаллизация в неорганических системах* (Кемерово: Кузбассвузиздат: 2006) (T.A. Larichev, L.V. Sotnikova, B.A. Sechkarev, Yu.A. Breslav, A.N. Utekhin, *Massovaya kristallizatsiya v neorganicheskikh sistemakh* (Kemerovo: Kuzbassvuzizdat: 2006)).