



значительно убывает (рис. 3). Полученная водная дисперсия наночастиц устойчива к агрегации и седиментации, размер частиц практически не изменяется в течение двух суток (рис. 4).

На следующей стадии поверхность полученных наночастиц CdS была модифицирована производными силана. Они обеспечивали хорошую адгезию при последующем нанесении оболочки из SiO<sub>2</sub>. Толщина слоя модификатора должна быть не больше нанометра, то есть порядка нескольких молекулярных слоев, так как это способствует нанесению сплошного слоя SiO<sub>2</sub> на поверхность наночастиц CdS. Для нанесения оболочки SiO<sub>2</sub> использовался золь-гель метод, в качестве прекурсора применяли тетраэтоксисилан. Процесс нанесения оболочки производился в системе этанол-аммиак-вода.

Предположительная структура наночастиц со структурой ядро-оболочка показана на рис. 5.

Устойчивость водных дисперсий наночастиц сульфида кадмия с оболочкой SiO<sub>2</sub> значительно возросла. В таких системах не происходила агрегация наночастиц и последующая седиментация в течение нескольких месяцев. При этом их токсичность наночастиц CdS@SiO<sub>2</sub> значительно снижалась, что позволяет их использовать в медицине.

#### Библиографические ссылки

1. Kennedy R. Capped semiconductor colloids: Synthesis and photochemistry of CdS capped SiO<sub>2</sub> nanocrystallites./Kennedy R., Martini I., Hartland G., Kamat V.P. // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 1997. V. 109. № 6. P. 497–507.
2. Myong S.Y. Recent progress in inorganic solar cells using quantum structures./ Myong S.Y. // Recent Patents on Nanotechnology, 2007. V. 1. P. 67–73.
3. Shi-Zhao Kang. Thermostability of photoluminescence of CdS nanoparticles loaded on silica spheres./ Shi-Zhao Kang, Zeyi Cui, Zhizhen Xu, Jin Mu. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2008. V. 315. P. 44–46.
4. Wuister S.F. Synthesis and luminescence of CdS quantum dots capped with a silica precursor./Wuister S.F., Meijerink A.J. //Luminescence, 2003. V. 105. P. 35–43.

УДК 546.57/9:539.21

С.Д. Уточкин, Т.А. Шерстнева, М.Ю. Королёва

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

#### СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА и Au/Ag СПЛАВА ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ

Gold, silver, and gold-silver alloy nanoparticles were synthesized by citrate method in the size ranges 15-20 nm, 4-10 nm, and 10-50 nm, consequently. The ratio of sodium citrate to metal at which nanoparticle of minimal size can be produced was established. The optical properties of nanoparticles were investigated. The position of the surface plasmon band was found to vary linearly as a function of Au mole fraction in Au/Ag nanoparticles.



Наночастицы золота, серебра и сплава золото-серебро были синтезированы в водной среде цитратным методом, размером 15-20 нм, 4-10 нм и 10-50 нм, соответственно. Установлено оптимальное соотношение цитрата натрия и металла, при котором размер наночастиц минимальный. Исследованы оптические характеристики синтезированных наночастиц. Показано, что максимум на спектрах поглощения дисперсий Au/Ag наночастиц линейно увеличивается при возрастании мольной доли золота.

Наночастицы серебра и золота интенсивно изучаются в настоящее время, разрабатываются новые способы синтеза таких наночастиц и совершенствуются уже известные методы. Это обусловлено перспективностью использования наночастиц Au и Ag в медицине. Золото и серебро обладают бактерицидными свойствами, гипоаллергенны. На основе наночастиц золота и серебра разрабатываются средства для целевой доставки лекарственных веществ в организм человека.

Существуют различные методы синтеза наночастиц золота и серебра. Среди жидкофазных методов широко используется метод синтеза наночастиц благородных металлов при восстановлении цитратом натрия [1, 2]. В нашей работе данный метод использовался для синтеза монодисперсных наночастиц золота и серебра, а также наночастиц, состоящих из сплава Au/Ag.

В качестве прекурсоров наночастиц использовались водные растворы золотохлористоводородной кислоты ( $\text{HAuCl}_4$ ) и нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ). В качестве восстановителя использовался цитрат натрия ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). С целью предотвращения агрегации наночастиц синтез проводился при перемешивании - 380 об/мин. Температура синтеза  $\sim 100^\circ\text{C}$ .

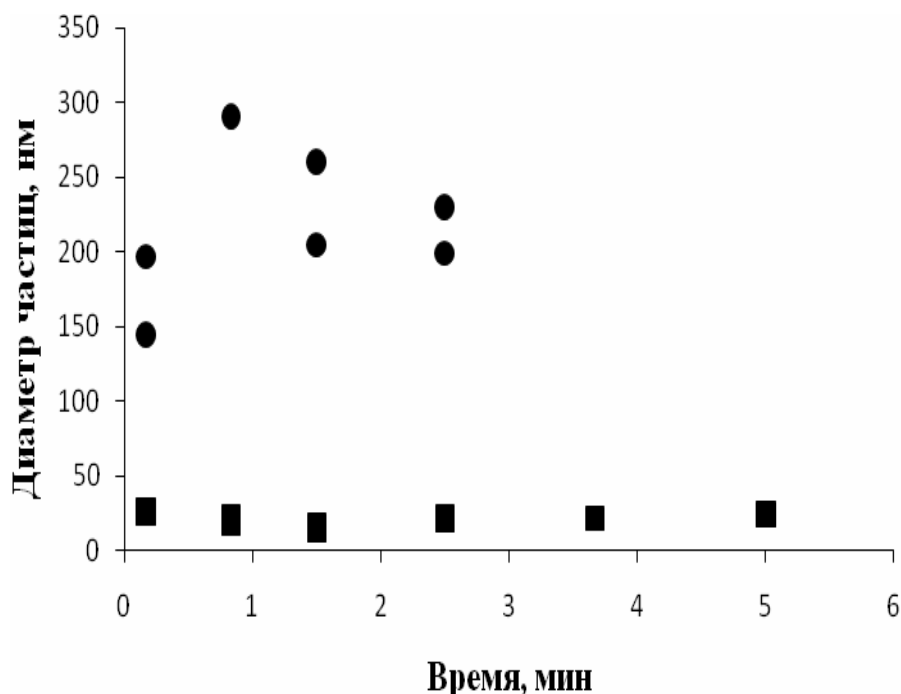


Рис. 1. Кинетика синтеза наночастиц золота.  
Концентрация  $\text{HAuCl}_4$  – 0,25 мМ, цитрата натрия – 0,0344 М.



Определение размеров наночастиц проводилось на приборе Zetasizer Nano. Микрофотографии наночастиц золота и серебра были получены с помощью сканирующего микроскопа в ГЕОХИ им. В.И. Вернадского.

При синтезе наночастиц металлов данным методом цитрат натрия является не только восстановителем, но и стабилизатором образующихся наночастиц.

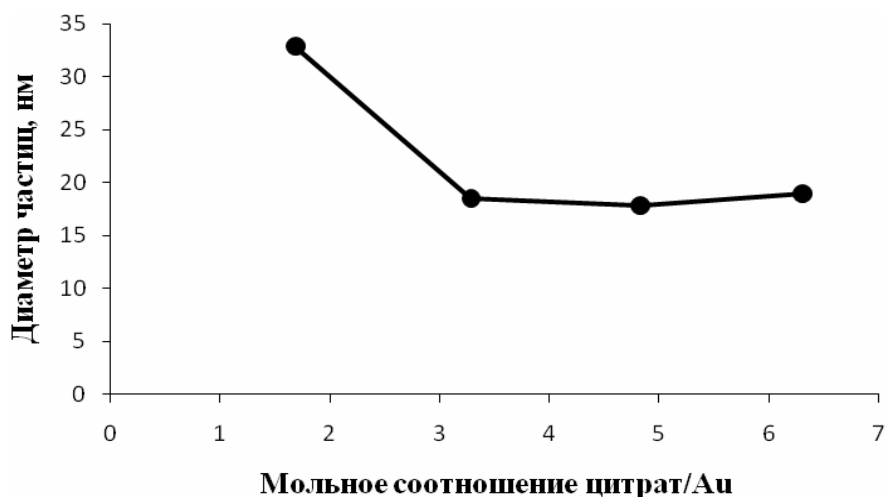


Рис. 2. Зависимость диаметра наночастиц золота от мольного соотношения цитрата натрия и золота. Концентрация  $\text{HAuCl}_4$  – 0,5 мМ.

Цитрат-ионы адсорбируются на поверхности наночастиц и препятствуют их агрегации.

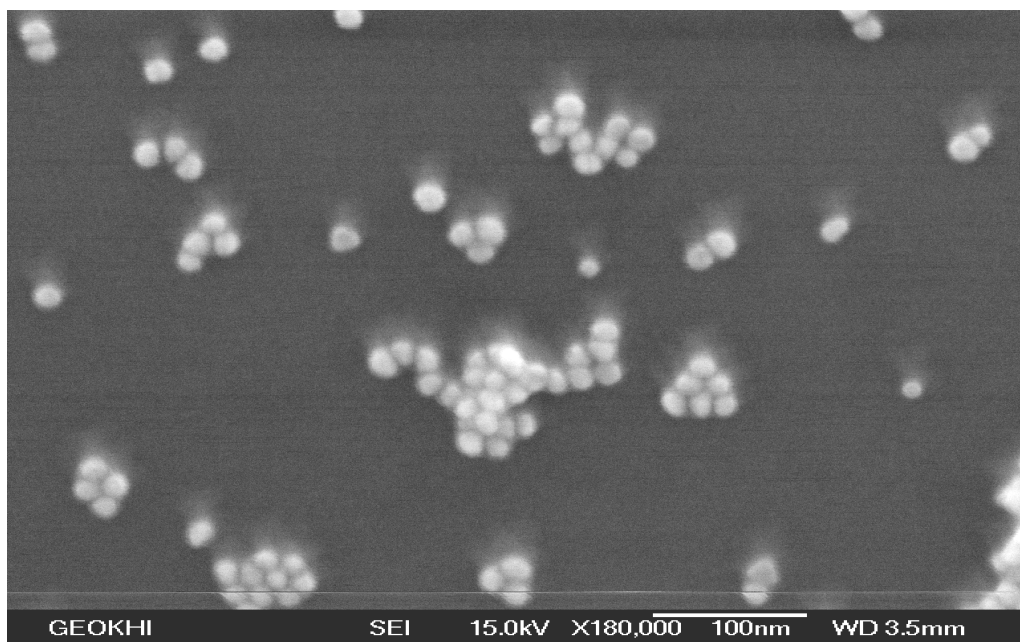


Рис. 3. Микрофотография наночастиц золота.



На рис. 1 представлена кинетика синтеза наночастиц золота. Практически сразу же после добавления в реакционную среду цитрата натрия образуются мелкие наночастицы диаметром  $\sim 15$  нм. При этом в системе присутствуют и крупные частицы или агрегаты наночастиц 150-300 нм. При дальнейшем проведении процесса крупные образования распадаются и формируются практически монодисперсные наночастицы золота диаметром  $\sim 15$  нм. Если время синтеза превышает 3 мин в растворе присутствуют только мелкие наночастицы золота. При синтезе наночастиц серебра наблюдается аналогичная зависимость.

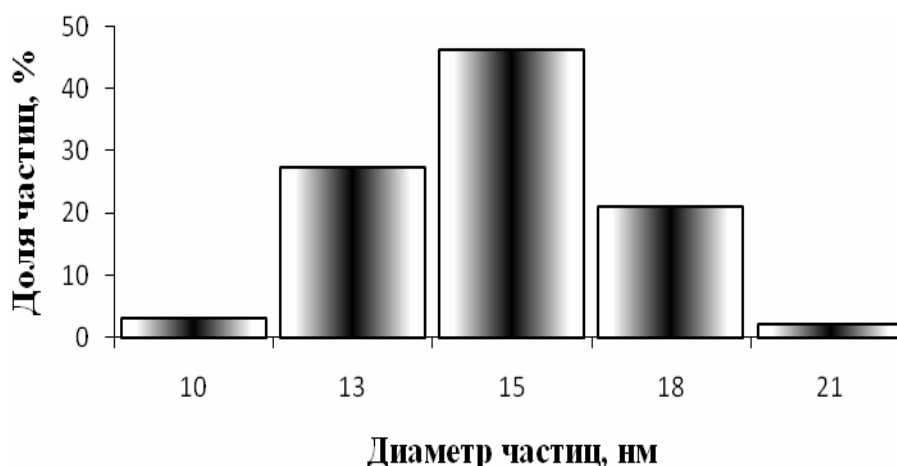


Рис. 4. Распределение наночастиц золота по размерам.

Размер синтезируемых наночастиц зависит от количества цитрат-ионов в реакционной среде. На рис. 2 представлена зависимость размеров наночастиц золота и серебра от соотношения цитрат-ионов и металла.

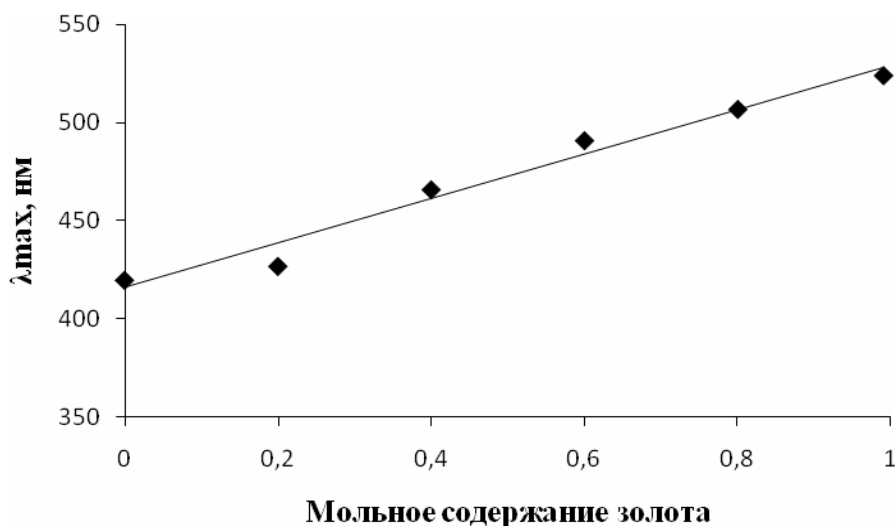


Рис. 5. Зависимость длины волны от мольного содержания золота в сплаве Au/Ag.



Таким образом, при увеличении концентрации цитрата натрия в реакционной среде размер синтезируемых наночастиц уменьшается до определенного предела и при более высоких соотношениях реагентов не изменяется. При мольных соотношениях цитрат/Au более 3 размер наночастиц золота составляет 17-18 нм, цитрат/Ag более 2 - 9-10 нм.

Микрофотографии наночастиц золота, синтезированных при мольном соотношении 12,6, представлены на рис. 3. Гистограмма распределения наночастиц Au по размерам приведена на рис. 4.

На основании проведенных экспериментов для синтеза наночастиц, состоящих из сплава Au и Ag, было выбрано время синтеза 6-7 мин и мольное соотношение цитрат ионов и ионов металла 6. Были синтезированы наночастицы с различным мольным соотношением Au/Ag. Цвет водных дисперсий изменялся красный → оранжевый → желтый при увеличении доли серебра в наночастицах. При этом максимум на спектрах поглощения смещался от 419 нм для наночастиц Ag до 524 нм для Au практически линейно в зависимости от мольного соотношения Au/Ag (рис. 5). Таким образом, были синтезированы наночастицы золота, серебра и состоящие из сплава Au-Ag, размером от 10 до 50 нм. Полученные водные дисперсии металлов устойчивы в течение длительного времени. В полученных системах не происходило укрупнения наночастиц в течение нескольких недель.

#### Библиографические ссылки

1. Mallin M.P. Solution-Phase Synthesis of Sub- 10 nm Au-Ag Alloy Nanoparticles./ Mallin M.P., Murphy C.J. // Nano Letters, 2002. V. 2. No 11. P. 1235-1237.
2. Nguyen D. Experimental measurements of gold nanoparticle nucleation and growth by citrate reduction of HAuCl<sub>4</sub>./ Nguyen D., Kim D.-J., Gi So M., Kim K.-S. // Advanced Powder Technology, 2009. V. 11. P. 8-15.

УДК 544.018.4:661.741:544.022.56

А.Г. Чопурова, Л.А. Прокопова, Е.В. Юртов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

#### **ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЛАУРАТА КАЛИЯ**

Electrical conductivity of lyotropic liquid crystals based on potassium laurate was investigated. These systems are anisotropic. The value of specific conductivity along of lamellar layers is ten times over the value of specific conductivity across of lamellar layers. Also it exceeds specific conductivity of typical liquid electrolytes.