

Тема лекції

Синтез і властивості наночастинкового золота

План лекції:

1. Методи синтезу наночастинкового Au.
 - 1.1. Синтез сферичних наночастинок відновленням катіонів Au³⁺ органічними і неорганічними реагентами.
 - 1.2. Явище плазмонного резонансу на поверхні наночастинок Au.
 - 1.3. Синтез наностержнів Au в жорстких і м'яких матрицях.
 2. Біомедичне використання наночастинкового Au.
- Висновки
Література
Контрольні запитання

Зміст лекції

1. Методи синтезу наночастинкового Au

Наночастинки шляхетних металів – Au, Pt, Pd, Ag володіють унікальними фізико-хімічними властивостями і знаходять широке використання в різних галузях науки і техніки.

Наночастинка це ізольований твердофазний об'єкт, що має чітко виражену границю з оточуючим середовищем, в якій характерні лінійні розміри є одного масштабу і в усіх трьох вимірах становлять від 1 до 100 нм. Наночастинки з упорядкованим розташуванням атомів (або йонів) називаються *нанокристалітами*.

Методи одержання металічних наночастинок умовно розділяють на дві групи в залежності від механізму їх утворення:

- а) дисперсійні методи, що базуються на подрібненні металу;
- б) конденсаційні методи, в яких наночастинки металу утворюються з парової фази або внаслідок відновлення його катіонів в електролітному середовищі.

Отож конденсаційні методи розділяють на фізичну конденсацію (випаровування металу і конденсація його пари) і хімічну конденсацію (передбачає відновлення катіонів металу в розчинах електролітів або в мікроемульсіях).

У методі фізичної конденсації пари металу потоком інертного газу подають у конденсаційну камеру в якій, внаслідок пересичення атомарного металу, формуються ізольовані частинки, що осаджуються на стінках камери.

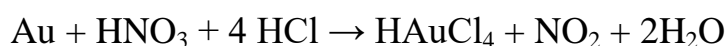
Хімічне відновлення катіонів металів в розчинах здійснюються за участю різних відновників та стабілізуючих компонентів. На розмір частинок металу впливає природа розчинника і стабілізатора, його концентрація, температура середовища та тривалість синтезу, а також ступінь пересичення реакційного середовища відновленими атомами металу. Для регулювання розмірів частинок використовують уповільнювачі конденсаційного процесу. Вони сприяють пересиченню середовища атомами металу і безпосередньо обмежують швидкість зростання частинок.

В останній час для синтезу наночастинок металів широко використовують реакційне середовище у вигляді мікроемульсій типу «вода в маслі». Мікроемульсії містять каплі водних розчинів нанометрового розміру диспергованих у масляній (органічній) фазі. У складі цих розчинів присутні поверхнево активні речовини (ПАР), які розміщені на міжфазній межі і виконують стабілізуючу функцію.

Каплі водних розчинів є ідеальними мікрореакторами для одержання малих частинок металу, оскільки їх розміри обмежуються власне розмірами капель [5].

Золото – один із перших відкритих людиною металів, якого вона використовує понад шість тисячоліть. В епоху залізної доби (I тис. до н.е.) в Індії та Китаї вміли отримувати порошок золота, яке використовували в лікувальних цілях. Розчини колоїдного золота були добре відомі алхімікам (3-16 ст. н.е.). Зокрема Парацельс використовував препарати колоїдного золота, одержаного відновленням солей золота настоями трав, як медичний препарат у своїй лікарській практиці.

Прекурсором для одержання наночастинок золота служить переважно аурадна кислота, яку отримують розчиненням золота царською горілкою:



Відновниками в реакції утворення золю золота можуть бути різноманітні реагенти: цитрат натрію $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, тетрагідроборат натрію NaBH_4 , фосфор, дихлорид олова SnCl_2 , гідразин N_2H_4 , глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, цитратна кислота $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, пероксид водню H_2O_2 тощо.

Утворення наночастинок золота, за участю, як відновника, пероксиду водню здійснюється за реакцією:

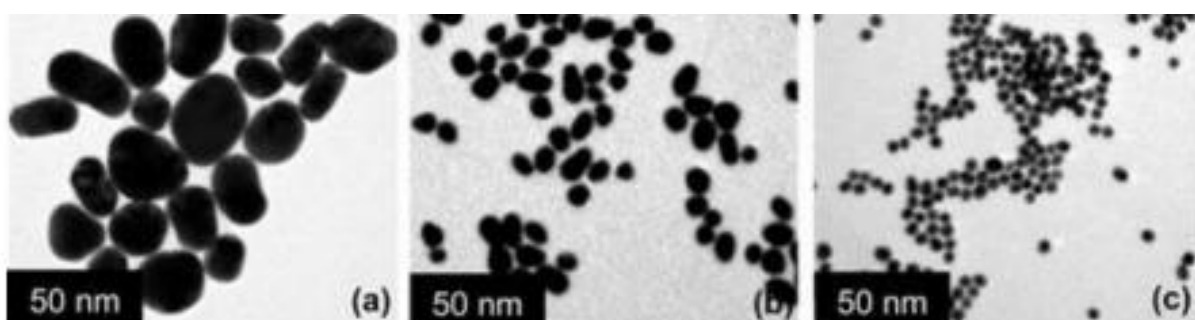
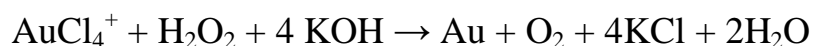


Рис. 1. Зображення наночастинок золота, синтезованих в середовищах із різним співвідношенням цитрату натрію $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ і тетрагідроборату натрію NaBH_4

Жигмонді Р. і Сведберг Т. дослідили перебіг цієї реакції і сформулювали уявлення про механізм утворення наночастинок золота. На початковому етапі в реакцію залучається близько 30% ауратної кислоти, що приводить до утворення пересиченого розчину атомарного золота. Потім відновлення уповільнюється і відбувається процес конденсації атомів золота з утворенням дуже дрібних зародків нової фази розміром $\sim 2\text{nm}$.

На третьому етапі процес відновлення прискорюється і після його завершення дисперсія набуває яскраво червоного забарвлення.

При використанні як відновника цитратної кислоти утворення наночастинок золота відбувається за реакцією:



Особливістю даного способу є те, що цитрат – аніон одночасно виконує роль відновника і стабілізатора в конденсаційному процесі. Зміна його концентрації в розчині впливає на швидкість відновлення і зростання частинок.

Продуктом окиснення цитрат – аніону є метиленбурштинова кислота $\text{HOOC}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$. Під час синтезу змінюється колір реакційного середовища.

При змішуванні реагентів зникає слабо жовте забарвлення аніонів AuCl_4^- , розчин стає темно синім, потім фіолетовим і в кінці процесу – яскраво червоним. Зміна кольору реакційного середовища вказує, що в процесі синтезу змінюється морфологічний стан наночастинок золота. Дослідження з використанням трансмісійної мікроскопії виявили, що безколірний розчин утворюється зразу ж після додавання в реакційне середовище цитратної кислоти. На даному етапі в розчині формуються дуже малі частинки Au діаметром $\sim 3\text{nm}$. У темно синьому реакційному середовищі утворюються стержневидні наночастинки діаметром $\sim 5\text{nm}$, а в фіолетовому розчині – сферичні наночастинки діаметром 10-13 nm. У кінці процесу радіус глобул золота зростає до 60-100 nm і розчин набуває яскраво червоного кольору.

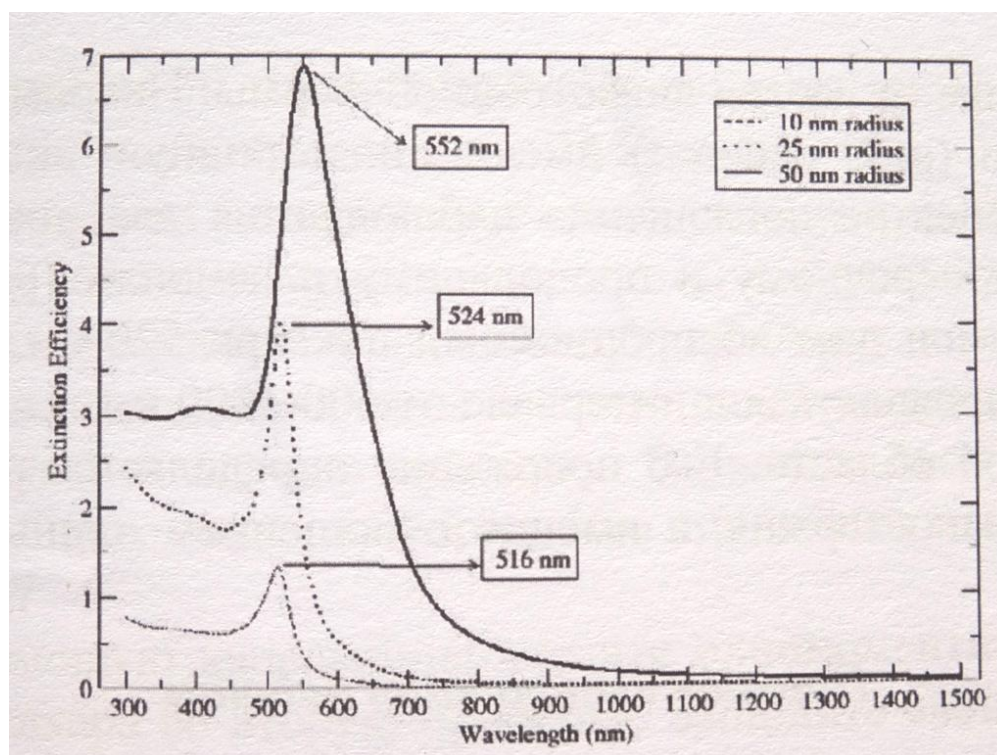


Рис. 2. Спектри поглинання наночастинок золота сферичної форми

Для наночастинок Au, Ag, Pt, Cu притаманне явище плазмонного резонансу. Якщо розмір наночастинок Au значно менший довжини хвилі

видимого світлового випромінювання і частота спадаючого світла співпадає з власною частотою коливань вільних електронів поблизу поверхні металічної частинки, спостерігається різке зростання амплітуди коливань «електронної плазми».

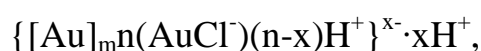
Це явище отримало назву поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Внаслідок ППР у видимій області спектру поглинання реєструються смуги в інтервалі довжин хвиль 516-552 нм (рис. 2). Простежується чітка залежність довжини хвилі максимуму поглинання λ_{\max} від розміру наночастинок. Максимуми поглинання для золю золота з різними розмірами наночастинок приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Максимуми поглинання для золю золота з різними розмірами наночастинок

Середній діаметр частинок, нм	5	10	15	20	25	30	40
λ_{\max} , нм	513	516	519	522	524	526	536

Наночастинки золота в розчині мають міцелярну будову. Надлишок аніонів AuCl_4^- в розчині адсорбується поверхнею частинок. Від'ємний заряд шару адсорбованих аніонів компенсується шарами адсорбованих катіонів H^+ . Аніони AuCl_4^- формують внутрішній шар подвійного електричного шару (ПЕШ) і визначають величину потенціалу адсорбції. Протийони H^+ знаходяться в інтерміцелярному розчині – одна частина розміщена в зовнішній частині ПЕШ, а друга – в дифузійній області. Будову міцели золота можна виразити формулою:



де $[\text{Au}]$ – агрегат міцели; m – число атомів золота в агрегаті; n – кількість адсорбованих аніонів AuCl_4^- .

Для одержання стержневидних наночастинок Au створюють штучні анізотропні умови їх росту. Для створення таких умов розроблений синтез Au в пористих жорстких матрицях (SiO_2 , Al_2O_3). Відновлення золота за цим

способом здійснюють електрохімічним або сонохімічним методами. Масив наностержнів Au вирощених електроосадженням в циліндричних порах глиноземної матриці, модифікованої поліетиленіміном, показані на рис. 3.

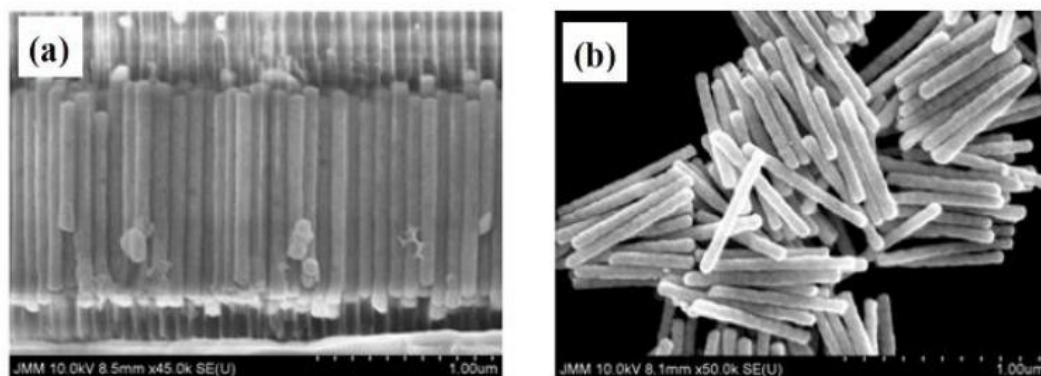


Рис. 3. Зображення масиву наностержнів Au в мембрані анодованого оксиду алюмінію (а) та після вивільнення від матриці (в)

Другий варіант одержання наностержнів Au передбачає відновлення катіонів Au^{3+} в так званих «м'яких матрицях», які являються міцелярними розчинами ПАР. За певних умов водні розчини йонних ПАР здатні утворювати сферичні, циліндричні або пластинчасті міцели. Переважно в якості ПАР в методі «м'якої матриці» використовують цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ). Структурна формула ЦТАБ показана на рис. 4.

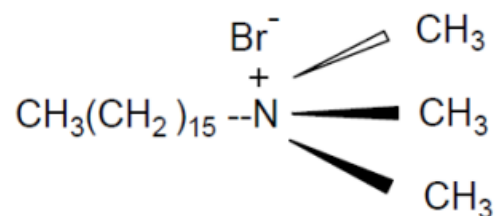


Рис. 4. Структурна формула ЦТАБ

Основна ідея методу «м'якої матриці» полягає у використанні циліндричних міцел, стінки якої виконують роль фазового бар'єра.

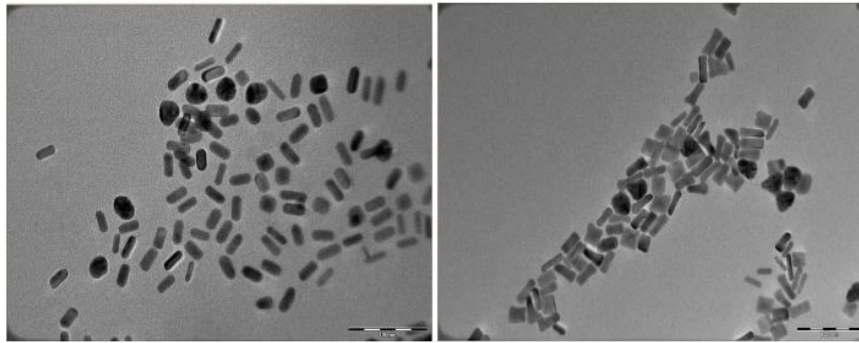


Рис. 5. Зображення наностержнів Au вирощених методом «м'якої матриці»

У спектрі поглинання наностержнів Au реєструється два максимуми, які відповідають поперечному і повздовжньому плазмонним резонансам. Поперечний плазмон дає адсорбційний максимум при 520 нм, а повздовжній плазмон може проявитися в інтервалі від 600 до 1000 нм.

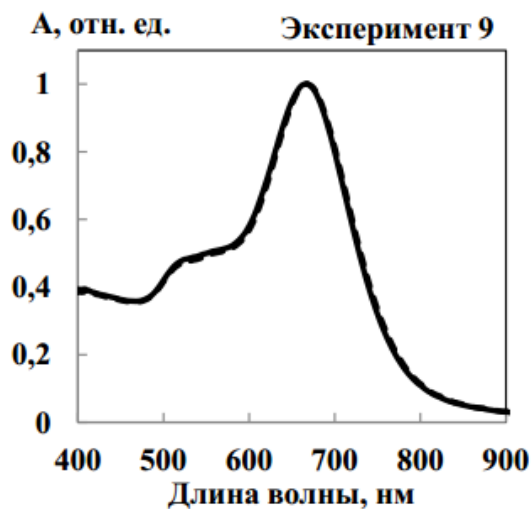


Рис. 6. Спектр поглинання наностержнів Au діаметром 30 нм і довжиною 50000 нм. Експеримент у двох повтореннях

2. Біомедичне використання наночастинок Au

Широке використання колоїдного золота в біології і медицині було започатковане в 70-х роках минулого століття, коли вперше колоїдне золото з іммобілізованими імуноглобулінами було використане як імунохімічний маркер. Із цього часу почалось активне використання біомаркерів – кон'югантів

колоїдного золота в біохімії, фізіології рослин, мікробіології, імунології, цитології тощо.

Крім традиційної області використання – просвічуючої мікроскопії, колоїдне золото стало широко використовуватись в скануючій електронній мікроскопії, протічній цитометрії, кількісному аналізі білків.

На здатності золота змінювати неспецифічні імунні реакції організму базуються способи лікування ряду аутоімунних захворювань, зокрема ревматоїдного артриту. Дослідження показали, що наночастинки Au є нецитотоксичним, неімуногенним і біосумісним матеріалом і може використовуватись в імунології, біотехнології і різних галузях медицини.

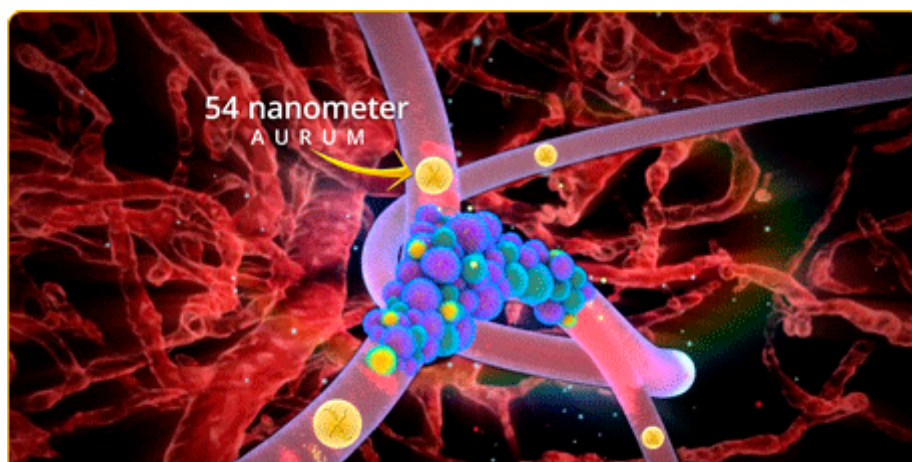


Рис. 7. Транспортування кровоносною системою організму наночастинок Au до хворих клітин

Нові властивості наночастинки Au набувають внаслідок іммобілізації на їх поверхні біомолекул, зокрема антитіл. В організмі людини наночастинки Au з сорбованими антитілами зосереджуються в пухлині. Оскільки частота резонансних коливань електронів у наностержнів збуджується інфрачервоним світлом і ці промені достатньо вільно проходять крізь тіло людини, що під дією імпульсів ПЧ-лазера наностержні нагріваються і розширюються. Процес супроводжується появою ультразвуку, який легко зареєструвати. Таким чином, розроблений новий метод діагностики і терапії онкологічних захворювань, з допомогою якого можна виявляти місце пухлини з високою точністю.

Прикріплену антитілами до ракової клітини наночастинку Au можна нагріти до температури 100⁰С і знищити саму клітину.

Висновки

Хімічне відновлення катіонів Au в розчинах здійснюють органічними або неорганічними відновниками за участю стабілізуючих компонентів. На розмір частинок металу впливає природа розчинника і стабілізатора, їх концентрація, температура середовища, тривалість синтезу та ступінь пересичення реакційного середовища відновленими атомами Au.

Ауратну кислоту, як прекурсор для одержання колоїдного золота, отримують розчиненням золота царською горілкою. Доцільність використання цитратної кислоти при одержанні наночастинок Au полягає в тому, що цитрат – аніон одночасно виконує роль відновника і стабілізатора, який запобігає зрощення наночастинок. Для наночастинок Au притаманне явище поверхневого плазмонного резонансу.

Колоїдне золото з іммобілізованими імуноглобулінами широко використовується в біомедичній практиці як імунохімічний маркер. Наночастинки Au з іммобілізованими на їх поверхні біомолекулами застосовуються для діагностики і терапії онкологічних захворювань.

Література

1. Sau, T.K. Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution / T.K. Sau, C.J. Murphy // *Langmuir*. — 2004. — V. 20. — P. 6414-6420.
2. Nanoparticle [Электронный ресурс]. // Wikipedia, the free Encyclopedia. — Режим доступа: <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle>.
3. Дыкман, Л.А. Золотые наночастицы: Синтез, свойства, биомедицинское применение / Л.А. Дыкман, В.А. Богатырев, С.Ю. Щеголев, Н.Г. Хлебцов - М.: Наука, 2008. — 319 с.
4. Русанов, И.А. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных

веществ / И.А. Русанов. - СПб.: Химия, 1990. - 280 с.

5. Chen, F. Preparation and assembly of colloidal gold nanoparticles in CTAB stabilized reverse microemulsion / F. Chen, G.Q. Xu, T.S.A. Hor // Materials Lett. - 2003. - V. 4325. — P. 1-5.

6. Sharma, Vivek. Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly / Vivek. Sharma, Kyoungweon Park, Mohan Srinivasarao // Materials Science and Engineering. - 2009. - V. 65. - P. 1–38.

Контрольні запитання

1. Чому частинки металів нанометрового масштабу демонструють нові властивості, які не притаманні частинкам мікронного розміру?
2. Визначте кількість атомів у наночастинці Au діаметром 3 нм. Радіус атому Au становить 0,144 нм. Виберіть варіант відповіді:
а) 10^2 ; б) 10^3 ; в) 10^4 ; г) 10^5 .
3. Визначте долю атомів А (в %), що знаходиться на поверхні наночастинки Au діаметром 3 нм. Виберіть варіант відповіді:
а) 10-30; б) 40-50; в) 60-70; г) 80-90.
4. Які ви знаєте методи одержання наночастинок Au?
5. Які речовини використовуються для відновлення катіонів A^{3+} до Au^0 .
6. Дисперсії наночастинок Au мають червоне синє і фіолетове забарвлення. В якій дисперсії містяться частинки найбільшого розміру?
7. В чому полягає суть методів одержання наночастинок металів «знизу-вверх» (bottom-up method) і «зверху-вниз» (top-down method).
8. Укажіть інтервал довжин хвиль ультрафіолетової, інфрачервоної і видимої областей спектру.