

А. Б. ЩЕРБАКОВ

В. К. ИВАНОВ

ПРАКТИКУМ

ПО НАНОМАТЕРИАЛАМ
И НАНОТЕХНОЛОГИЯМ



А. Б. Щербаков, В. К. Иванов

ПРАКТИКУМ
ПО НАНОМАТЕРИАЛАМ
И НАНОТЕХНОЛОГИЯМ

2-е издание

Электронное издание

2022

Практикум по наноматериалам и нанотехнологиям. 2-е издание
А. Б. Щербаков, В. К. Иванов.

В книге систематизированы и изложены в научно-популярной форме наиболее интересные, по мнению авторов, методики получения наноматериалов. Большинство методик полностью авторские, остальные скрупулёзно отобраны, тщательно проверены, частью усовершенствованы. Книга включает перечень рекомендуемых реактивов с указанием пиктограмм опасности СГС. Практикум рассчитан на несложную экспериментальную базу; детальный анализ полученных наноматериалов требует современного оборудования, что предполагает сотрудничество с соответствующей лабораторией вуза или научно-исследовательского института.

Для школьников старших классов и студентов, а также преподавателей химии и материаловедения.

Practical Manual on Nanomaterials and Nanotechnologies. Second edition
A. B. Shcherbakov, V. K. Ivanov.

The book gives clear instructions for performing practical nanotechnological experiments in the laboratory; it is an early attempt to gather together the most interesting (in the opinion of the authors) procedures for synthesizing nanomaterials. Most of the well-designed procedures are completely original, others are meticulously selected, carefully checked and improved. Recommended reagents are listed, and each chapter presents the GHS hazard pictograms corresponding to the reagents used. The manual uses simple experimental equipment, although detailed analysis of nanomaterials will require modern equipment, implying cooperation with the relevant laboratory of a university or a research institute.

For high school students and university students, for teachers of chemistry and materials science.



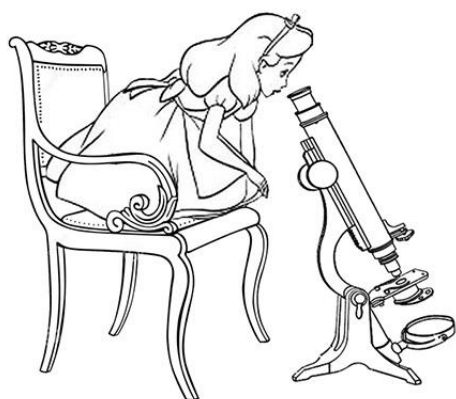
ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1
1. Зелёные наночастицы куркумина	3
2. Лабильные наночастицы (мицеллы) поверхностно-активных веществ	9
3. Холестерическое «кольцо настроения»	15
4. Берлинская лазурь	20
5. Наночастицы серебра: синтез боргидридным методом	26
6. Наночастицы серебра: синтез сонохимическим методом в присутствии полиглюкана	30
7. Одномерные наночастицы серебра	35
8. Наноструктурированные плёнки серебра	41
9. Наночастицы серебра на ткани: терапия ран и... «наносеребряные» носки	47
10. «Зелёное» красное нанозолото, или алхимия	53
11. Наночастицы золота как оптический сенсор	58
12. Сферические наночастицы золота контролируемого размера	65
13. Золотые нанозвёзды	74
14. Люминесцентные кластеры и разноцветные наночастицы серебра	81
15. Люминесцентные кластеры и наночастицы золота	88
16. Углеродные люминесцентные наночастицы. Получение методом «снизу-вверх»	94
17. Углеродные люминесцентные наночастицы. Получение методом «сверху-вниз»	101
18. Наночастицы сульфида меди	106
19. Разноцветные наночастицы оксида меди(І): квантово-размерный эффект	111
20. Наночастицы Fe_3O_4 в водном растворе	115
21. Биосовместимые наночастицы Fe_3O_4 : полиольный синтез	121

22. Наночастицы элементарного селена	126
23. Квантовые точки селенида кадмия. Качественный метод	130
24. Квантовые точки селенида кадмия. Количественный метод	136
25. Квантовые точки оксида цинка.....	140
26. Люминесцентные наночастицы сульфида цинка, допированного марганцем	146
27. Люминесцентные наночастицы фторида церия, допированного тербием	151
28. Люминесцентные наночастицы с повышающей конверсией	156
29. Люминесцентные наночастицы ванадата иттрия, допированного европием	165
30. Наночастицы диоксида церия, снабжённые люминесцентной меткой	171
31. Наночастицы диоксида церия – сенсор на активные формы кислорода ...	179
32. Наночастицы диоксида церия – защита от гидроксильного радикала	185
33. Наночастицы диоксида церия как УФ-фильтр в составе солнцезащитной косметики.....	190
34. Усиление/ослабление хемилюминесценции люминола наночастицами серебра и диоксида церия.....	196
35. Наноккомпозит золото-диоксид церия.....	200
36. Тест-полоски на антиоксиданты	205
37. Люминесцентные наночастицы фосфата церия, допированного тербием. Полиольный синтез	211
38. Наноккомпозит поливинилпирролидон-диоксид церия как аналог супероксиддисмутазы.....	217
39. Наноккомпозит полиакриловая кислота-диоксид церия как аналог фосфатазы	225
40. Синтез нанокристаллических твёрдых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$. (R = Eu, Nd, Gd) методом гомогенного гидролиза	231
41. Концентрированные золи диоксида церия, стабилизированные электростатически	235
42. Наночастицы сульфида висмута	244
43. Органо-неорганические гибридные наноматериалы.....	249
44. Наночастицы диоксида марганца	253

45. Слоистый гидроксонитрат гадолиния	257
46. Псевдоморфозы и золи триоксида вольфрама.....	262
47. Фотохромный золь триоксида вольфрама	266
48. Полиоксометаллаты	272
49. Наноккомпозит триоксид вольфрама поливинилпирролидон-золото.....	279
50. Термохромное покрытие из наночастиц диоксида ванадия	283
51. Наночастицы диоксида кремния.....	288
52. Люминесцентные наночастицы диоксида кремния	293
53. Золотые нанооболочки	298
54. Получение золотых нанооболочек методом гальванопластики.....	303
55. Дендриты меди: наночастицы и фракталы	309
56. Наночастицы йодида серебра	316
57. Многослойные микрокапсулы полиэлектролитов.....	322
58. Нанотехнологии + цифровые технологии = лаборатория на листе.....	328
59. Твёрдые золи меди: рубин, гематинон, авантюрин	334
60. Структуры лизеганга	341
Термины и определения	349
Реактивы, рекомендуемые для синтезов	366
Пиктограммы опасности СГС	378

Введение



I wonder what's down there?

– asked Alice, peering down the rabbit-hole.

There's plenty of room at the bottom,

– answered Richard Feynman from the abyss.

Дорогие друзья!

Ещё в прошлом веке обладатель самой престижной награды Национальной академии наук США Public Welfare Medal физик Нил Лейн сказал: «Если бы меня спросили, какая область науки может обеспечить нам прорыв в будущее, я бы назвал нанотехнологии». В наши дни общий экономический эффект от внедрения нанотехнологий достигает сотен миллиардов долларов, а сфера применения наноматериалов охватывает самые разные области.

Развитие новых направлений в науке и технике требует притока высококвалифицированных кадров, и сегодня элементы курса нанотехнологий вводятся в школьную программу, а многие вузы готовят профильных специалистов. При этом учебной литературы в области постановки нанотехнологического эксперимента выпускается явно недостаточно. Настоящая книга – одна из первых попыток систематизации наиболее интересных, по мнению авторов, и изложенных в научно-популярной форме методик получения наноматериалов (от самых простых до имеющих реальное прикладное значение).

Большинство методик полностью авторские, остальные скрупулёзно отобраны, тщательно проверены, частью усовершенствованы. Они не требуют длительного времени и соблюдения особо жёстких условий. При этом подразумевается, что читатели обладают опытом в проведении химического эксперимента и определенными знаниями в области химии и физики. Не огорчайтесь, если эксперимент не удаётся с первого раза: в материаловедении поведение систем бывает непредсказуемым; возможно, надо уточнить

параметры процесса или запастись более качественными реактивами; кроме того, крайне важна чистота лабораторной посуды.

Все методики неоднократно испытаны авторами и их коллегами, аспирантами и студентами; особая благодарность – к. х. н. А. Е. Баранчикову, к. х. н. О. С. Ивановой, Т. О. Шекуновой, М. А. Теплоноговой. Рекомендуемые реактивы перечислены в Приложении; в каждой главе приведены пиктограммы опасности СГС, соответствующие используемым реактивам. Специфические термины и пояснения к ним приведены в Глоссарии.

«Практикум» рассчитан на несложную экспериментальную базу, но для детального анализа наноматериалов потребуется современное оборудование, что предполагает сотрудничество с соответствующей лабораторией вуза или научно-исследовательского института. Отметим, что помимо перечисленной лабораторной посуды вам могут понадобиться вспомогательные ёмкости из базового набора, имеющегося в каждой химической лаборатории.

Авторы с благодарностью рассмотрят предложения по новым задачам и объектам исследования, будут признательны за указание на возможные неточности и опечатки: seroform@gmail.com (А. Б. Щербаков), vk.ivanov@gmail.com (В. К. Иванов).

Книга предназначена для школьников старших классов и студентов, а также преподавателей химии и материаловедения.

Представленное издание является электронной расширенной версией книги: Щербаков А.Б., Иванов В.К. Практикум по наноматериалам и нанотехнологиям. М.: Издательство Московского университета, 2019. - 368 с. ISBN 978-5-19-011353-2.

1

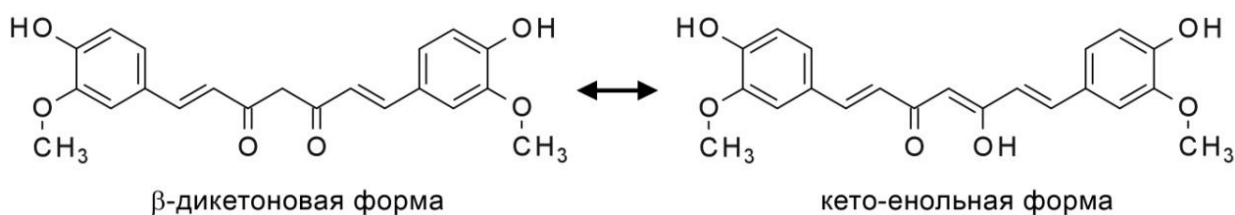
ЗЕЛЁНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КУРКУМИНА

Описание объекта исследований



Куркумин – биологически активный компонент корневища куркумы (*Curcuma longa* L.), растения семейства имбирных [1]. Куркумин представляет собой липофильный полифенол, он практически нерастворим в воде при кислых и нейтральных значениях pH. Куркумин – β-дикетон, который находится в равновесном состоянии со своей енольной формой, его соли в водных щелочных растворах растворимы, но быстро (в течение нескольких часов) разрушаются. Наличие в молекуле двух фенольных колец с гидроксильными группами и

сопряжённой системы двойных связей придаёт куркумину мощные антиоксидантные свойства [2]. Куркумин обладает противовоспалительным действием, угнетает развитие грибов, амёб, бактерий и вирусов. Современные исследования подтверждают терапевтический эффект куркумина против некоторых форм рака [3]. Однако клинический результат лимитируется низкой растворимостью и биодоступностью куркумина. Таким образом, куркумин – перспективный объект для исследований с целью создания наноразмерных готовых лекарственных форм и нанофармацевтических препаратов [4, 5].



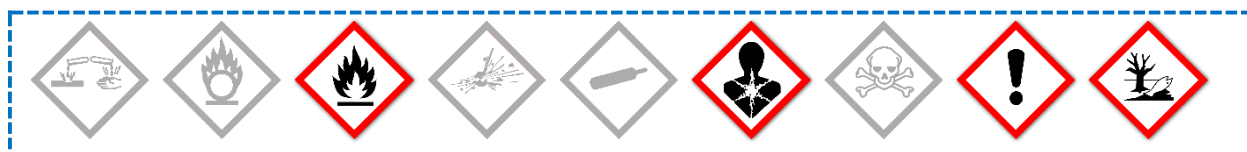
Описание задачи

Получение золя наночастиц куркумина методом замены растворителя. Использование в качестве основного вещества и вспомогательных реактивов натуральных продуктов («зелёные» объект и метод синтеза). Оценка влияния стабилизаторов на размер частиц и внешний вид получаемого золя (опционально).

Реактивы, необходимые для работы*:

1. Куркума порошок (можно приобрести в отделе специй гастрономии);
2. Этиловый спирт;
3. Вода дистиллированная
4. Гексан (опционально);
5. Поливинилпирролидон ПВП 10...40 (опционально);
6. Мальтодекстрин DE 10-12 (опционально).

* подробнее см. раздел «Реактивы, рекомендуемые для синтезов»



Оборудование, необходимое для работы*

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.
2. Стекланная палочка – 1 шт.
3. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
4. Стекланная воронка – 1 шт.
5. Чашка Петри (опционально) – 1 шт.
6. Фильтр «синяя лента».
7. Весы электронные лабораторные.
8. Магнитная мешалка (опционально).

*Посуда для дозирования (мерные цилиндры) и для приготовления исходных растворов в перечнях, как правило, не указана.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр (например, Perkin Elmer Lambda).
2. Анализатор размеров частиц методом динамического светорассеяния (например, Malvern Instruments Zetasizer Nano).

3. Ультрафиолетовая лампа «чёрного света» (лампа Вуда).

Описание эксперимента

1. Получение экстракта куркумина

30 г порошкообразной куркумы заливают 100 мл гексана, тщательно перемешивают, выдерживают 10–15 минут и фильтруют (промывка от жирорастворимых примесей, опционально). Остаток на фильтре сушат, порошок заливают 100 мл спирта, выдерживают при периодическом перемешивании 24 часа, экстракт отделяют фильтрованием. Осадок снова заливают 50 мл спирта, выдерживают 12 часов, фильтруют. Для полноты экстракции процесс повторяют четыре раза, до соломенно-жёлтого цвета фильтрата. Отфильтрованные растворы объединяют, в результате получается 200 мл спиртового раствора куркумина. Спиртовой экстракт куркумина желательно хранить в тёмном прохладном месте.

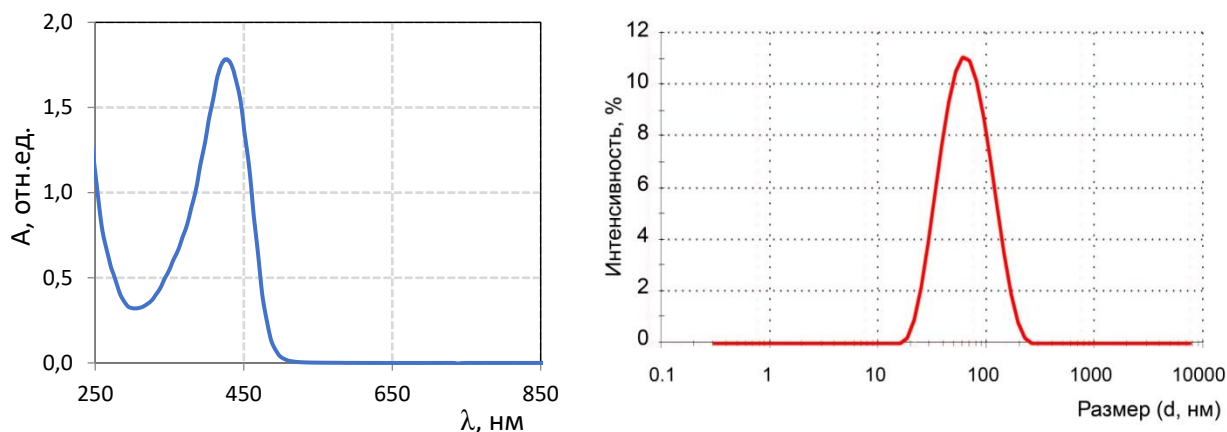
Анализируют раствор куркумина в спирте (опционально). Отбирают 0.1 мл полученного спиртового экстракта и разводят в 10 мл спирта. Снимают спектр поглощения раствора (или измеряют оптическую плотность на длине волны 430 нм) в кювете толщиной 1 см. Концентрация куркумина в спиртовом экстракте рассчитывается по формуле: $C = D/\varepsilon \cdot M \cdot 100$, где C – концентрация куркумина в экстракте, мг/мл; D – оптическая плотность спиртового раствора при 430 нм; ε – молярный коэффициент экстинкции спиртового раствора куркумина, $\varepsilon = 27470 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [6]; M – молекулярная масса куркумина, $M = 368.4 \text{ г/моль}$. Как правило, коммерческая куркума содержит не более 1–2% куркумина. Следовательно, полученный раствор будет содержать примерно 2 мг/мл куркумина.

2. Получение золя наночастиц куркумина

Метод замены растворителя состоит в том, что истинный раствор какого-либо вещества добавляют в большой объём другой жидкости, которая является для этого вещества плохим растворителем, но хорошо смешивается с исходным растворителем.

В стакан наливают 50 мл дистиллированной воды и приливают 1 мл спиртового раствора куркумина при быстром перемешивании с помощью магнитной мешалки или стеклянной палочки. Образуется прозрачный опалесцирующий раствор наночастиц (золь). Раствор можно

проанализировать на содержание куркумина, размер и дзета-потенциал (заряд) коллоидных частиц (опционально). Содержание куркумина лучше определять спектрофотометрически, а размер частиц и дзета-потенциал – методом динамического светорассеяния. На рисунках приведены спектр поглощения и распределение по размеру частиц куркумина в золе с концентрацией 25 мг/л (размер частиц в среднем 70 нм, дзета-потенциал около -10 мВ).



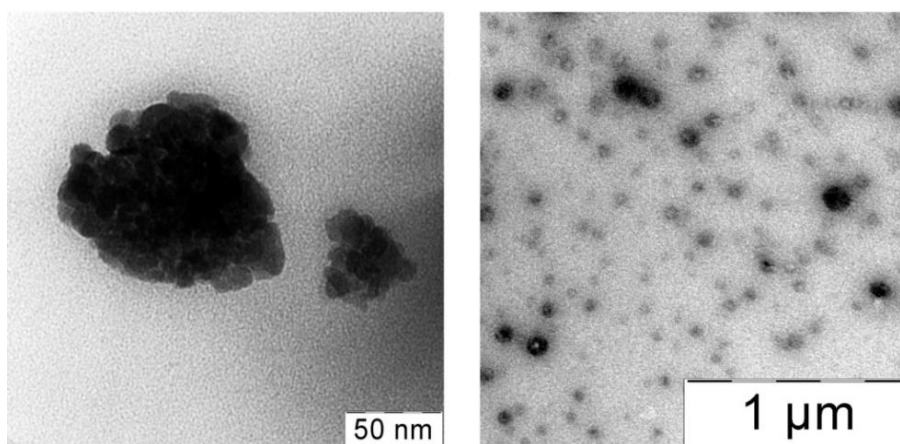
При повышении концентрации куркумина (например, при добавлении ещё 9 мл исходного спиртового раствора) водный золь мутнеет из-за роста наночастиц и увеличения степени их агрегированности.

Чтобы ограничить размер частиц в золе при смене растворителя и уменьшить их агрегированность, в раствор можно ввести стабилизатор (опционально). Хорошим «экологическим» стабилизатором куркумина являются природные полисахариды, например мальтодекстрин (патока) – низкомолекулярный продукт ферментативного расщепления крахмала. Введение в полученный раствор 200 мг мальтодекстрина стабилизирует частицы куркумина, и раствор становится более прозрачным. Ещё более эффективным стабилизатором является поливинилпирролидон.

Добавление 200 мг ПВП позволяет сделать золь куркумина совершенно прозрачным. На фотографии показаны соответствующие системы (слева направо): без стабилизатора, с добавлением мальтодекстрина, с добавлением ПВП.



Используя ПВП, можно получить готовую препаративную форму куркумина в виде сухого порошка (опционально). К 10 мл исходного спиртового раствора куркумина, содержащего примерно 20 мг основного вещества, добавляют 400 мг ПВП, перемешивают до растворения, выливают в чашку Петри и высушивают при нормальных условиях в тёмном месте. Полученный коричневый порошок может храниться длительное время без разложения в тёмном прохладном месте и легко релативизируется в воде с образованием прозрачного золя наночастиц куркумина. На микрофотографиях с разным увеличением показаны агрегаты наночастиц куркумина, стабилизированных ПВП.



Дальнейший текст рекомендуется к прочтению только совершеннолетним нанотехнологам, поскольку речь в нём идёт о слабоалкогольном напитке.

Вот его возможные компоненты:

- сок красного яблока (сладкий) – 150 мл;
- долька лайма;
- кружок апельсина;
- спиртовой экстракт куркумина – 10 мл;
- лёд.

Вам также потребуются ложка и трубочка.

Как приготовить:

- наполнить стакан (хайбол) кубиками льда доверху;
- налить яблочный сок;
- выдавить дольку лайма;
- добавить спиртовой экстракт куркумина;
- размешать коктейльной ложкой;
- вставить трубочку, украсить стакан кружком апельсина.

В яблочном соке содержатся пектины – полисахариды, которые, так же как мальтодекстрин, стабилизируют наночастицы куркумина, а лайм создаёт кислую среду, в которой куркумин длительное время устойчив. Внимание! Куркумин имеет жгучий привкус, из-за чего крепость напитка кажется выше, чем есть на самом деле. В качестве рабочего названия предлагается вариант «нанококтейль» – а разве нет?

Примечание

Специально для тех, кто уже понял, что речь в этой главе идёт о «съедобных» наночастицах и экологически чистом («зелёном») способе их синтеза, но задаётся вопросом, почему в заглавии слово «зелёный» не взято в кавычки. Посмотрите на полученный куркуминовый золь (или стакан с коктейлем) в свете УФ-лампы. Наночастицы куркумина действительно зелёные – им присуща люминесценция (правда, не очень яркая: квантовый выход в спирте меньше 10%) на длине волны $\lambda = 549$ нм [6]. Так что с точки зрения знаков препинания здесь всё правильно, наночастицы зелёные во всех смыслах.

Дополнительные факты

Помимо фармацевтики и медицины куркумин применяется в пищевой промышленности в качестве красителя, его номер в международном классификаторе пищевых добавок E100.

Полезная литература

- 1 Chainani-Wu N. Safety and anti-inflammatory activity of curcumin: a component of tumeric (*Curcuma longa*) // *Journal of Alternative & Complementary Medicine*. 2003. V. 9 (1). P. 161–168.
2. Menon V. P., Sudheer A. R. Antioxidant and anti-inflammatory properties of curcumin // *The molecular targets and therapeutic uses of curcumin in health and disease*. Springer US, 2007. P. 105–125.
3. Kuttan R., Bhanumathy P., Nirmala K., George M. C. Potential anticancer activity of turmeric (*Curcuma longa*) // *Cancer Letters*. 1985. V. 29 (2). P. 197–202.
4. Tsai Y. M., Chien C. F., Lin L. C., Tsai T. H. Curcumin and its nano-formulation: the kinetics of tissue distribution and blood-brain barrier penetration // *International Journal of Pharmaceutics*. 2011. V. 416 (1). P. 331–338.
5. Yallapu M. M., Jaggi M., Chauhan S. C. Curcumin nanoformulations: a future nanomedicine for cancer // *Drug Discovery Today*. 2012. V. 17 (1). P. 71–80.
6. Chignell C. F., Bilski P., Reszka K. J. et al. Spectral and photochemical properties of curcumin // *Photochemistry and Photobiology*. 1994. V. 59 (3). P. 295–302.

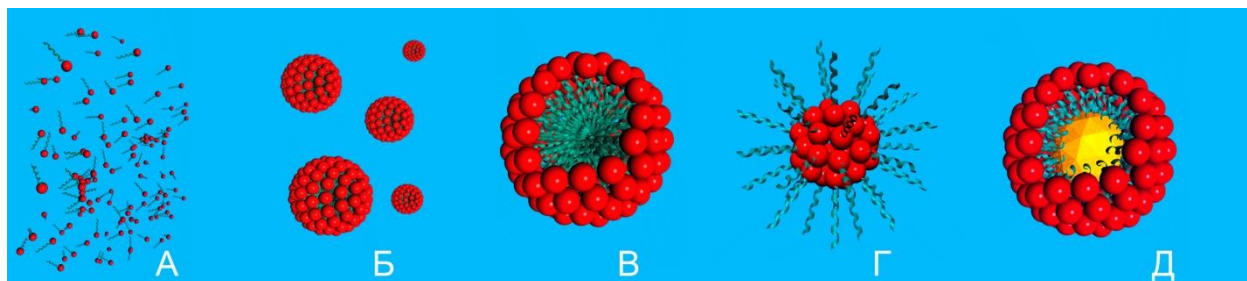
Глава

2

ЛАБИЛЬНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ
(МИЦЕЛЛЫ) ПОВЕРХНОСТНО-
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Описание объекта исследований

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – химические соединения, способные накапливаться на межфазных границах (например, масло–вода или вода–воздух) и снижать поверхностное натяжение [1]. Наиболее важные в практическом отношении ПАВ дифильны – состоят из полярной группы и неполярного (липофильного) углеводородного радикала. Полярные группы могут быть неионогенными (НПАВ), катионными (КПАВ), анионными (АПАВ) или амфотерными (АмПАВ). Помимо заряда полярной части, ПАВ различаются значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Данное значение – числовая мера того, в какой степени ПАВ является гидрофильным либо липофильным. ПАВ с высоким ГЛБ лучше растворяются в воде и образуют «прямые» эмульсии (масло-в-воде), ПАВ с низким ГЛБ лучше растворяются в масле и образуют «обратные» эмульсии (вода-в-масле).

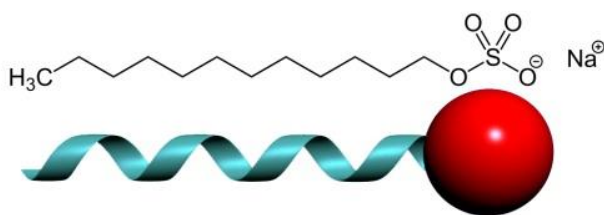


Все ПАВ способны образовывать истинные растворы (рисунок, А), при этом большая их часть (коллоидные ПАВ) при достижении определённой концентрации (критическая концентрация мицеллообразования, ККМ) самоорганизуется в лабильные наночастицы – мицеллы (рисунок, Б). Мицеллы могут иметь различную форму: сферическую, цилиндрическую, дисковую и пр. Сферические мицеллы (мицеллы Гартли) при достижении ККМ образуются, как правило, первыми. Если мицеллы дифильных ПАВ формируются в полярных растворителях (в воде), то они ориентированы неполярной частью внутрь, это так называемые «прямые мицеллы» (рисунок, Б, В); в неполярных растворителях, наоборот, образуются «обратные мицеллы» (рисунок, Г). Важнейшим свойством мицелл является способность к солюбилизации неполярных веществ в полярных жидкостях и наоборот.

Например, в воде неполярное вещество располагается внутри неполярной части мицелл ПАВ (рисунок, Д).

Мицеллы способны выполнять функцию «нанореакторов» для проведения реакций и «наноконтейнеров» для переноса веществ. Мицеллы как «нанореакторы» используют для проведения синтеза наночастиц методом «сверху вниз» (диспергирование) или «снизу вверх» (конденсация). Наиболее распространён метод конденсации в мицеллах в неполярных растворителях (метод обратных эмульсий). Мицеллы как «наноконтейнеры» используют, например, для доставки липофильных (и других нерастворимых в воде) соединений и для удаления жировых загрязнений при очистке или стирке.

Так, тот же неполярный и нерастворимый в воде куркумин (см. главу [1](#)) может быть переведён в водный раствор путём солюбилизации с помощью ПАВ при достижении ККМ.



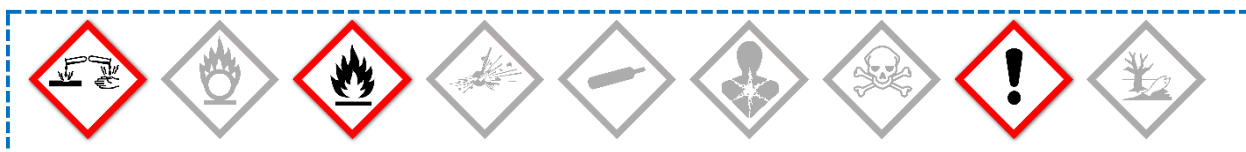
Додецилсульфат натрия (ДДС-Na) – типичное АПАВ, имеющее при 25°C в чистой воде ККМ = 8.2 мМ [\[2\]](#); при достижении ККМ образует сферические мицеллы диаметром 3.5–4 нм [\[3\]](#).

Описание задачи

Исследование образования лабильных наночастиц поверхностно-активных веществ на примере солюбилизации куркумина в воде с помощью додецилсульфата натрия.

Реактивы, необходимые для работы:

1. Спиртовой раствор куркумина (см. главу [1](#)).
2. Вода дистиллированная.
3. Додецилсульфат натрия, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$.



Оборудование, необходимое для работы:

1. Стекланный стакан объёмом 150 мл – 1 шт.

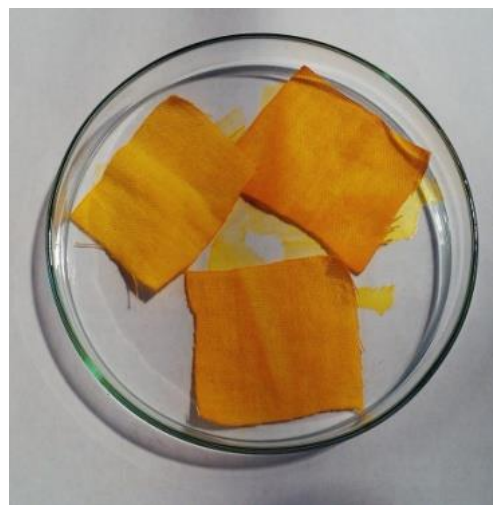
2. Стеклянный стакан объёмом 50 мл – 1 шт.
3. Чашка Петри – 1 шт.
4. Стеклянная палочка – 1 шт.
5. Пипетка объёмом 2 мл – 2 шт.
6. Несколько кусочков белой хлопчатобумажной ткани ~3х3 см.
7. Весы электронные лабораторные 2-го класса или точнее.
8. Магнитная мешалка.
9. Сушильный шкаф (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально):

1. Спектрофотометр.
2. Анализатор размеров частиц методом динамического светорассеяния (например, Malvern Instruments Zetasizer Nano).
3. Лазерная указка.

Описание эксперимента

Кусочки чистой сухой белой ткани раскладывают в чашке Петри и полностью пропитывают спиртовым раствором куркумина (см. главу [1](#)). Чашку устанавливают в сушильный шкаф (опционально) при 60–70°C или сушат на воздухе. Готовят базовый ~14.5% (0.5 М) раствор додецилсульфата. В стеклянном стакане ёмкостью 50 мл взвешивают 1.5 г ДДС-Na и растворяют в 10 мл воды.



В стеклянный стакан ёмкостью 150 мл наливают ~100 мл воды, помещают якорь магнитной мешалки и кусочек высушенной ткани, пропитанной куркумином. Устанавливают стакан на магнитную мешалку и включают перемешивание без нагрева.

В пипетку набирают 2 мл базового раствора ДДС-Na и при интенсивном перемешивании по каплям добавляют в стакан с тканью. После добавления каждой капли в диапазоне концентраций ПАВ 0–10 мМ наблюдают изменения, происходящие в растворе (см. рисунок):



Примечания

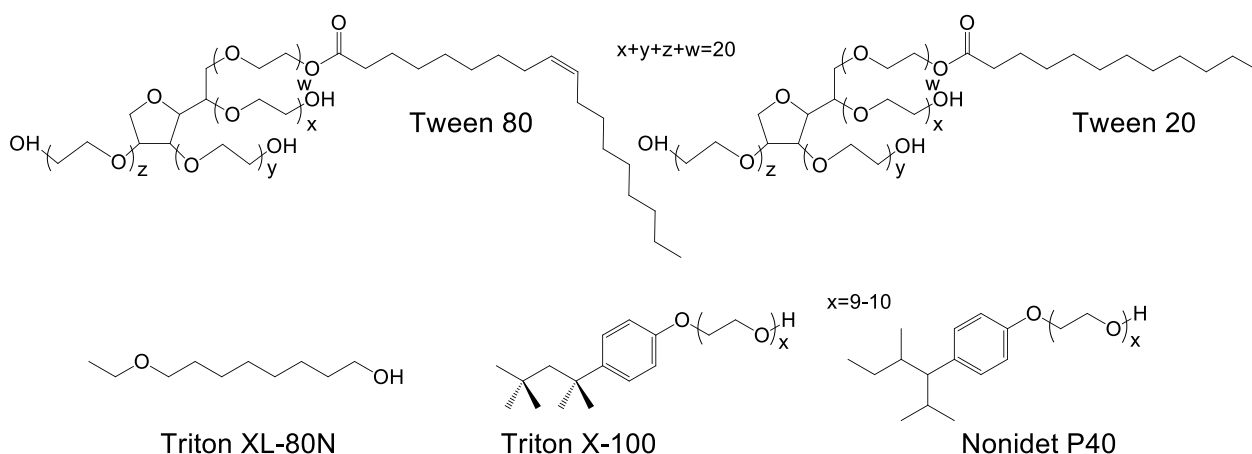
1. Вместо куркумина можно использовать любой другой липофильный краситель, например пирен.
2. Природный куркумин, полученный спиртовой экстракцией (см. главу [1](#)), содержит незначительную примесь водорастворимых куркуминоидов. Если после погружения ткани с куркумином в дистиллированную воду и включения мешалки (до того, как был добавлен додецилсульфат) вода приобрела желтоватый оттенок, воду необходимо сменить и повторять процедуру до тех пор, пока вода не перестанет окрашиваться.
3. Необходимо проверить pH исходного раствора ПАВ и в случае необходимости откорректировать до нейтральной реакции. Если ДДС-На недостаточно чистый (имеет сильнощелочную реакцию), куркумин образует водорастворимую соль (кирпично-красного цвета) и опыт по солюбилизации будет некорректным.
4. Процесс диспергирования твёрдого вещества (куркумина) в мицеллах ПАВ требует некоторого времени (происходит не мгновенно), поэтому после добавления каждой капли раствора ДДС-На нужна пауза в 2–3 минуты.
5. Параллельно с наблюдением изменения окраски раствора можно с помощью лазерной указки отслеживать агрегатное состояние раствора. Появление в объёме раствора отчётливого светящегося следа (эффект Тиндаля) свидетельствует об образовании в растворе дисперсной фазы (наночастиц).

Дополнительные факты

■ Додecilсульфат натрия является одним из наиболее распространённых ПАВ в бытовой химии, он используется в средствах для обезжиривания твёрдых поверхностей, для стирки тканей (в стиральных порошках) и пр. На этикетке в составе средства его обычно обозначают аббревиатурой SLS (от англ. Sodium Lauryl Sulfate). По сути, обрабатывая окрашенный куркумином кусочек ткани в растворе додецилсульфата на магнитной мешалке, мы воспроизводим процесс стирки белья в стиральной машине (диспергирование загрязнений). Совершенно очевидно, что даже такой тривиальный процесс идёт с участием наночастиц – в данном случае мицелл поверхностно-активных веществ.

■ Многие поверхностно-активные вещества при достижении критической концентрации образуют сферические мицеллы известного диаметра с достаточно узким распределением по размеру (с низким индексом полидисперсности); такие мицеллярные растворы могут быть использованы в качестве стандарта для метода динамического светорассеяния. В качестве примера параметры мицелл некоторых неионогенных (содержащих группы окиси этилена) ПАВ, измеренные на приборе Zetasizer Nano S, приведены в таблице [4].

ПАВ	Критическая концентрация мицеллообразования, мМ	Средний диаметр мицеллы, нм	Индекс полидисперсности
Triton XL-80N	0.195	7.0	0.062
Triton X-100	0.3	7.5	0.055
Tween 20	0.059	8.5	0.211
Tween 80	0.012	10.7	0.167
Nonidet P40	0.25	15.4	0.207



■ Липосомы – многослойные (чаще двуслойные) мицеллы, состоящие преимущественно из ПАВ с низким значением ГЛБ. Их липофильная структура позволяет сливаться с клеточными мембранами и переносить своё содержимое внутрь клетки. В 1989 г группа учёных из университета Сан-Диего (США, Калифорния) под руководством Роберта Мелоуна впервые показала возможность доставки молекул РНК в клетку с помощью липосом, состоящих из двух липофильных ПАВ – катионного N-[1-(2,3-диолеилокси)пропил]-n,n,n-триметиламмония хлорида (DOTMA) и амфотерного 1,2-диолеил-sn-глицеро-3-фосфоэтаноламина (DOPE) (комплекс Lipofectin®) [5]. В 2019 г компании Pfizer и Moderna использовали данную технологию для производства РНК-вакцин против коронавирусной инфекции COVID-19.

Полезная литература

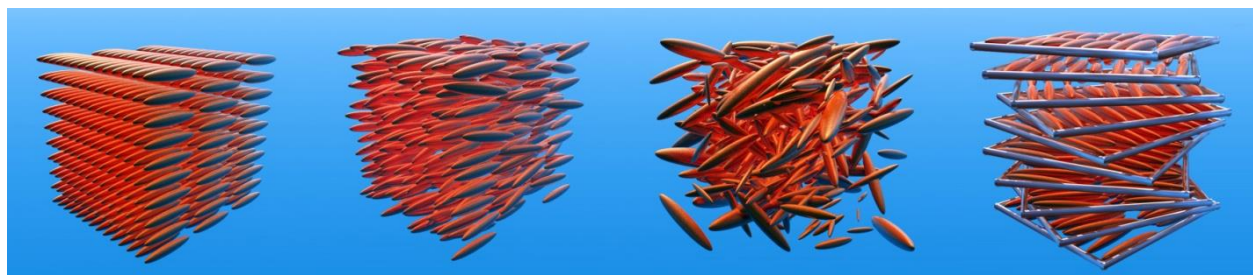
1. Шиц Л. А. Поверхностно-активные вещества // Большая российская энциклопедия. Том 26. Москва, 2014, стр. 487.
2. Mukerjee P., Mysels K. J. // Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems. V. NSRDS-NBS36 (National Standard Reference Datasystem (1971). Washington D. C. USA: NIST – National Institute of Standards and Technology, 1971.
3. Duplâtre G., Ferreira Marques M. F., da Graca Miguel M. Size of sodium dodecyl sulfate micelles in aqueous solutions as studied by positron annihilation lifetime spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry. 1996. V. 100 (41). P. 16608–16612.
4. Nakahara Y., Kida T., Nakatsuji Y., Akashi M. Surfactant micelle characterization using dynamic light scattering. Zetasizer Nano application note MRK809-01 // Langmuir. 2005. V. 21. P. 66–88.
5. Malone R. W., Felgner P. L., Verma I. M. Cationic liposome-mediated RNA transfection // Proceedings of the National Academy of Sciences. 1989. V. 86(16). P. 6077-6081.

Глава

3

ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОЕ «КОЛЬЦО НАСТРОЕНИЯ»

Описание объекта исследований

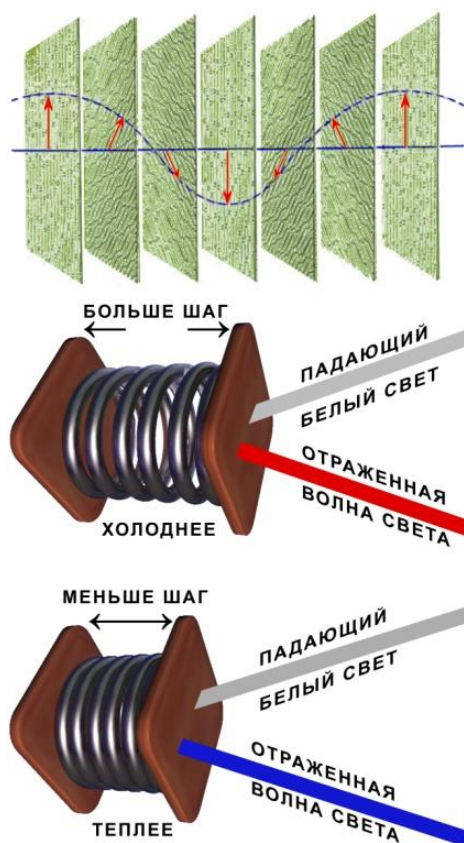


Твердый кристалл

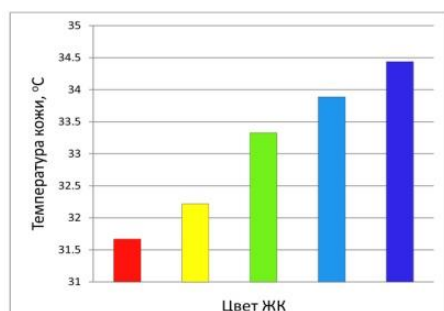
Жидкий кристалл

Жидкость

Холестерическая спираль



Жидкие кристаллы (ЖК) – ещё один пример материалов, свойства которых определяются структурой на нанометровом уровне. На фазовой диаграмме ЖК между твёрдым кристаллическим и изотропным жидким состояниями существует область промежуточного (так называемого мезоморфного) состояния [1], при котором молекулы ЖК самоорганизуются в квазикристаллические наноструктуры, обладающие множеством любопытных физико-химических свойств. Термотропные ЖК – это вещества, для которых мезоморфное состояние возникает в определённом интервале температур. Ниже этого интервала вещество является твёрдым кристаллом, выше – обычной жидкостью.



ЖК на основе производных холестерина имеют форму продолговатых пластинок, расположенных параллельно друг другу. В мезоморфном состоянии они образуют холестерическую спираль – слоистую винтовую структуру с шагом ~300 нм, причём шаг

спирали меняется в зависимости от температуры. Такая фаза ведёт себя по отношению к падающему излучению подобно дифракционной решётке. За счёт нанометрового размера периода спирали диапазон излучения соответствует видимой области спектра, при этом окраска кристалла (длина волны отражённого света) зависит от шага спирали, а следовательно, и от температуры [2].

При небольшом изменении температуры в мезоморфной области цвет ЖК холестерического типа способен изменяться в широком диапазоне. Термохромные свойства холестерических жидких кристаллов нашли множество применений; самое забавное (и коммерческое) – так называемые «кольца настроения» (mood rings) – популярные украшения, которые якобы способны «улавливать» настроение человека и выражать его цветом. На самом деле данное украшение – не что иное, как примитивный (но весьма декоративный) жидкокристаллический термометр. Известно, что температура кожи здорового человека определённым образом изменяется в зависимости от его эмоционального состояния. Этого изменения достаточно, чтобы шаг холестерической спирали изменился и, соответственно, поменялся цвет жидкого кристалла.



Чтобы получить аналог «кольца настроения», надо изготовить термохромный материал, меняющий окраску в диапазоне физиологических температур. Известно, что разные эфиры холестерина и их смеси имеют разный температурный диапазон мезоморфного состояния [3]:

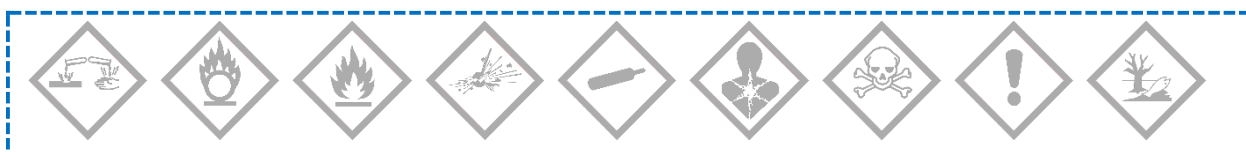
Холестерил олеилкарбонат, г	Холестерил пеларгонат, г	Холестерил бензоат, г	Диапазон температур, °C
0.65	0.25	0.10	17–23
0.70	0.10	0.20	20–25
0.45	0.45	0.10	26.5–30.5
0.43	0.47	0.10	29–32
0.44	0.46	0.10	30–33
0.42	0.48	0.10	31–34
0.40	0.50	0.10	32–35
0.38	0.52	0.10	33–36
0.36	0.54	0.10	34–37
0.34	0.56	0.10	35–38
0.32	0.58	0.10	36–39
0.30	0.60	0.10	37–40

Описание задачи

Получение термохромных композиций жидких кристаллов с температурой фазового перехода в диапазоне физиологических температур кожи человека и наблюдение их свойств.

Реактивы, необходимые для работы:

1. Холестерил олеат карбонат.
2. Холестерил пеларгонат.
3. Холестерил бензоат (опционально).



Оборудование, необходимое для работы:

1. Часовое стекло для взвешивания – 3 шт.
2. Стеклянная палочка – 1 шт.
3. Баночка с крышкой объемом ~10-20 мл – 1 шт.
4. Весы электронные лабораторные 2-го класса или точнее.
5. Листок черного пластика размером ~50x50 мм – 1 шт.
6. Листок прозрачного пластика размером ~50x50 мм – 1 шт.
7. Скотч прозрачный ~150x100 мм – 1 шт.
8. Электроплита с закрытой спиралью – 1 шт.

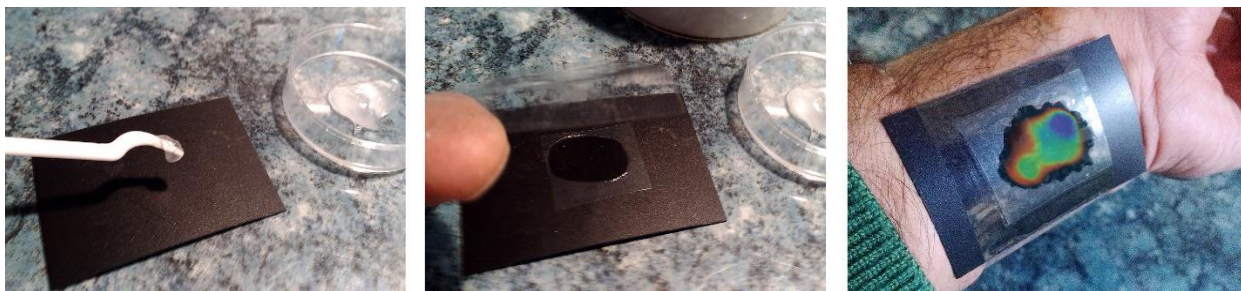
Оборудование, необходимое для анализа (опционально):

1. Термометр.

Описание эксперимента

На часовых стёклах взвешивают холестерил олеил карбонат (420 мг), холестерил пеларгонат (480 мг) и холестерил бензоат (100 мг). Смешивают навески на одном из стёкол, нагревают на тёплой поверхности плитки до плавления и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. (Внимание! Избегайте перегрева смеси!) Готовый ЖК может храниться в баночке с плотно закрытой крышкой.

Изготовление термохромного «жидкокристаллического пластыря»: на листок чёрного пластика нанесите небольшое количество смеси эфиров холестерина; накройте листом прозрачного пластика; скрепите скотчем; с помощью выступающей части скотча закрепите пластырь на теле. Наблюдайте изменение цвета ЖК в зависимости от вашего эмоционального состояния и физической нагрузки.

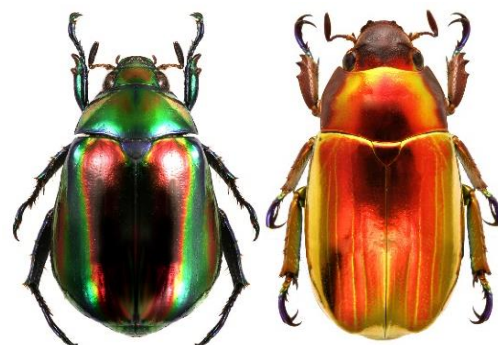


Примечания

1. Композицию можно приготовить и без использования холестерил бензоата, в этом случае образующийся ЖК будет чуть менее ярким. Рекомендуемый состав 1 г ЖК: холестерил олеил карбонат – 500 мг, холестерил пеларгонат – 500 мг.
2. Следует отметить, что на разных участках тела человека температура кожи разная: среднее значение температуры кожи лба – 33.2°C, груди – 33.5°C, кистей рук – 30.4°C, стоп – 26.5–27.0°C. Более того, у разных людей температура кожи может существенно различаться. Соотношение исходных компонентов следует выбирать в зависимости от индивидуальных особенностей человека и от того, где предполагается закрепить «жидкокристаллический пластырь».
3. Изменение окраски жидких кристаллов особенно отчётливо видно на чёрном фоне, поэтому в опытах лучше использовать чёрную пластиковую подложку.
4. Изменение окраски жидких кристаллов лучше видно в тонком слое, поэтому не берите большую навеску смеси эфиров холестерина, достаточно одной капли.
5. В качестве основы для жидкого кристалла можно использовать простое кольцо со стеклом, имеющим форму кабошона. Поверхность под стеклом следует покрыть чёрной эмалью, затем нанести ЖК, поставить стекло на место и загерметизировать (закрепить) подходящим клеем. Состав, соответствующий температуре пальца, подберите самостоятельно.

Дополнительные факты

■ Любопытно, что многие насекомые (например, пластинчатоусые жуки [4, 5]) своей яркой окраской обязаны структурам, напоминающим холестерические жидкие кристаллы.



■ Именно жидкие кристаллы (англ. – liquid crystals) положили основу «индикаторной революции»; жидкокристаллический дисплей (Liquid Crystal Display, LCD) определил развитие систем отображения цифровой информации [6].

Полезная литература

1. Rosevear F. B. Liquid crystals: the mesomorphic phases of surfactant compositions // Journal of the Society of Cosmetic Chemists. 1968. V. 19. P. 581–594.
2. Tamaoki N. Cholesteric liquid crystals for color information technology // Advanced Materials. 2001. V. 13 (15). P. 1135–1147.
3. Procedure based on: Brown G. H., Wolken J. J. Liquid crystals and biological systems. N. Y.: Academic Press, 1979. P. 165–167; Elser W., Ennulat R. D. Selective reflection of cholesteric liquid crystal // Advanced in liquid crystals. V. 2 / Ed. Brown G. H. N. Y.: Academic Press, 1976. P. 73.
4. Neville A. C., Caveney S. Scarabaeid beetle exocuticle as an optical analogue of cholesteric liquid crystals // Biological Reviews. 1969. V. 44 (4). P. 531–562.
5. Thomas D. B., Seago A., Robacker D. C. Reflections on golden scarabs // American Entomologist. 2007. V. 53 (4). P. 224–230.
6. Tilton M. // Liquid crystals: applications and uses. V. 3 / Ed. Bahadur B. Singapore: World Scientific, 1992. P. 68–199.

Глава 4

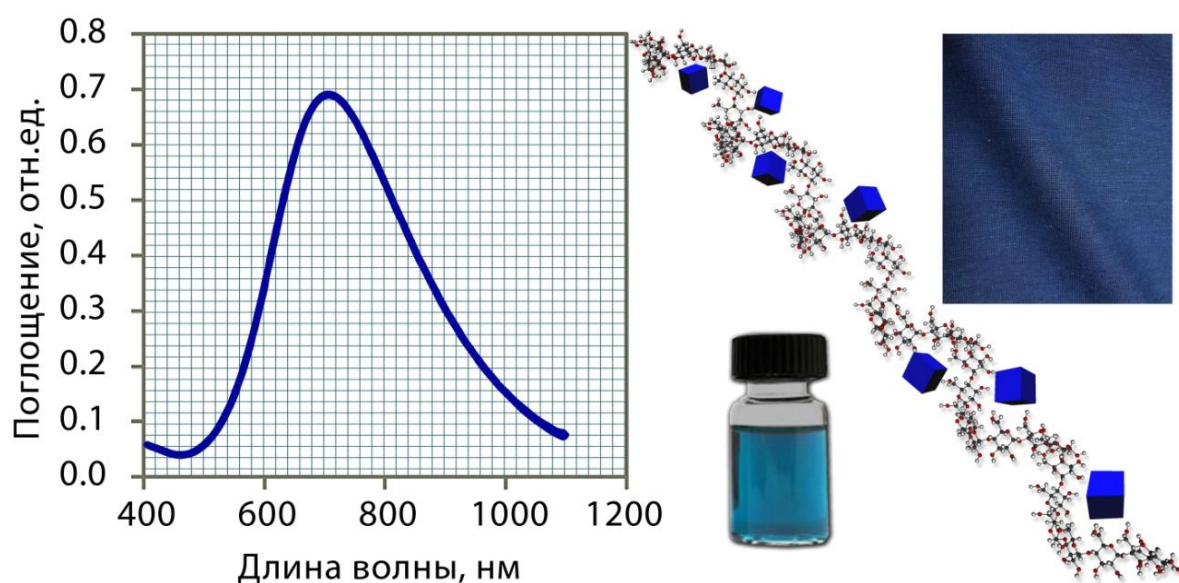
БЕРЛИНСКАЯ ЛАЗУРЬ

Описание объекта исследований

Берлинская лазурь, или гексацианоферрат железа ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), – неорганический пигмент, наночастицы которого более трёхсот лет применяются для окраски тканей. Способ промышленного получения берлинской лазури был предложен в 1704 г. в Берлине фабрикантом красок Дисбахом и держался в секрете двадцать лет. Сплавлением полученной со скотобоев крови с поташом (K_2CO_3) и железными опилками Дисбах получал «жёлтую кровяную соль» (гексацианоферрат калия), которая при смешении с раствором трёхвалентного железа давала ярко-синюю суспензию. Сегодня «кровяную соль» синтезируют химическими методами, а благодаря простоте получения и яркости окраски реакция образования берлинской лазури до сих пор широко применяется в аналитической химии для качественного определения железа в составе проб и в коллоидной химии для демонстрации образования и коагуляции золей.

Описание задачи

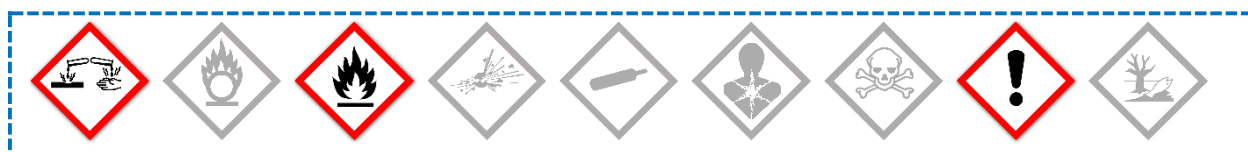
Получение наночастиц берлинской лазури в виде коллоидного раствора и на поверхности ткани.



Реактивы, необходимые для работы

1. Хлорид железа(III), FeCl_3^* .
2. Гексацианоферрат калия, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
3. Сульфат натрия, Na_2SO_4 , насыщенный раствор (~250 г/л).
4. Лимонная кислота моногидрат, $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
5. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ (опционально).
6. Ацетон, CH_3COCH_3 (опционально).

*Здесь и далее: можно использовать безводные соли или кристаллогидраты; при этом необходимо соответствующим образом пересчитать количество исходного реактива.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 100 мл – 4 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.
3. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
4. Стеклянная палочка – 1 шт.
5. Пипетка объёмом 5 мл – 2 шт.
6. Стеклянный фильтр – 1 шт.
7. Фильтровальная бумага.
8. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
9. Магнитная мешалка.
10. Лоскут хлопчатобумажной (100%) белой ткани размером ~10×10 см.
11. Центрифуга (опционально).
12. Ультразвуковая ванна (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

1. Синтез золя берлинской лазури

Простой способ синтеза золя берлинской лазури без использования стабилизатора приведён в журнале «Химия и жизнь» [1]. В 10 мл воды

растворяют 1 г FeCl_3 , смешивают с 20 мл насыщенного раствора Na_2SO_4 и прибавляют эту смесь к раствору 2 г $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жёлтая кровяная соль) в 10 мл воды. Сульфат натрия в реакции не участвует, но препятствует пептизации наночастиц берлинской лазури. Осадок промывают на фильтре водой до тех пор, пока фильтрат не посинеет. Синий порошок можно высушить, а можно растворить в достаточном количестве холодной воды; особенно легко берлинская лазурь растворяется в воде в присутствии щавелевой кислоты.

Использование стабилизатора (например, лимонной кислоты) при синтезе позволяет получить более монодисперсные и мелкие наночастицы в золе. Готовят 0.01 М раствор гексацианоферрата калия и 0.02 М раствор хлорида железа. В стакан наливают 20 мл воды, растворяют 100 мг (0.5 ммоль) лимонной кислоты и добавляют 2 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.02 ммоль). В другой стакан наливают 20 мл воды, растворяют 100 мг (0.5 ммоль) лимонной кислоты и добавляют 1 мл раствора FeCl_3 (0.02 ммоль). Первый стакан устанавливают на магнитную мешалку и при перемешивании вливают в него содержимое второго стакана. Немедленно образуется золь наночастиц берлинской лазури. Опционально: золь может быть очищен от примесей, прежде всего хлорида калия. Для этого в него добавляют ацетон до выпадения осадка (коагуляции), частицы отделяют центрифугированием и высушивают. Полученный порошок редиспергируют в воде. Для стабилизации золя и регулирования размера частиц вместо лимонной кислоты может быть использован поливинилпирролидон.

2. Синтез наночастиц берлинской лазури на поверхности ткани

Готовят растворы гексацианоферрата калия (0.01 М) и хлорида железа(III) (0.02 М) (или используют растворы из предыдущего примера). В стакан наливают 100 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.01 М) и погружают в него кусочек х/б ткани. Выдерживают 2–3 часа (опционально: помещают в ультразвуковую ванну), затем ткань извлекают, расправляют, не отжимая, дают стечь избытку раствора и сушат при комнатной температуре. В другой стакан наливают 100 мл раствора FeCl_3 (0.02 М) и погружают в него высушенную ткань, хорошо промачивая её. Извлекают ткань из раствора и несколько раз споласкивают в чистой воде до тех пор, пока вода не перестанет окрашиваться. Высушивают ткань в расправленном состоянии. Опционально: исследуют под электронным микроскопом форму и размер наночастиц берлинской лазури на целлюлозном волокне.

Примечания

1. Калий железистосинеродистый $K_4[Fe^{2+}(CN)_6]$ (жёлтая кровяная соль, ферроцианид, или гексацианоферроат калия) – комплексное соединение двухвалентного железа, при взаимодействии с солями трёхвалентного железа образует берлинскую лазурь. Калий железосинеродистый $K_3[Fe^{3+}(CN)_6]$ (красная кровяная соль, феррицианид, или гексацианоферрат калия) – комплексное соединение трёхвалентного железа, с солями двухвалентного железа образует турнбулеву синь. Долгое время считали, что берлинская лазурь и турнбулева синь совершенно разные продукты; на самом деле это одно соединение состава $Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3$ [1]. Использование при синтезе только двухвалентного железа даёт неокрашенное соединение (соль Эверитта), которое окисляется на воздухе до берлинской лазури и синеет.

2. В качестве «пятновыводителя» от следов берлинской лазури можно использовать раствор гидроксида натрия: берлинская лазурь устойчива в нейтральных и кислых растворах, но быстро разлагается при подщелачивании.

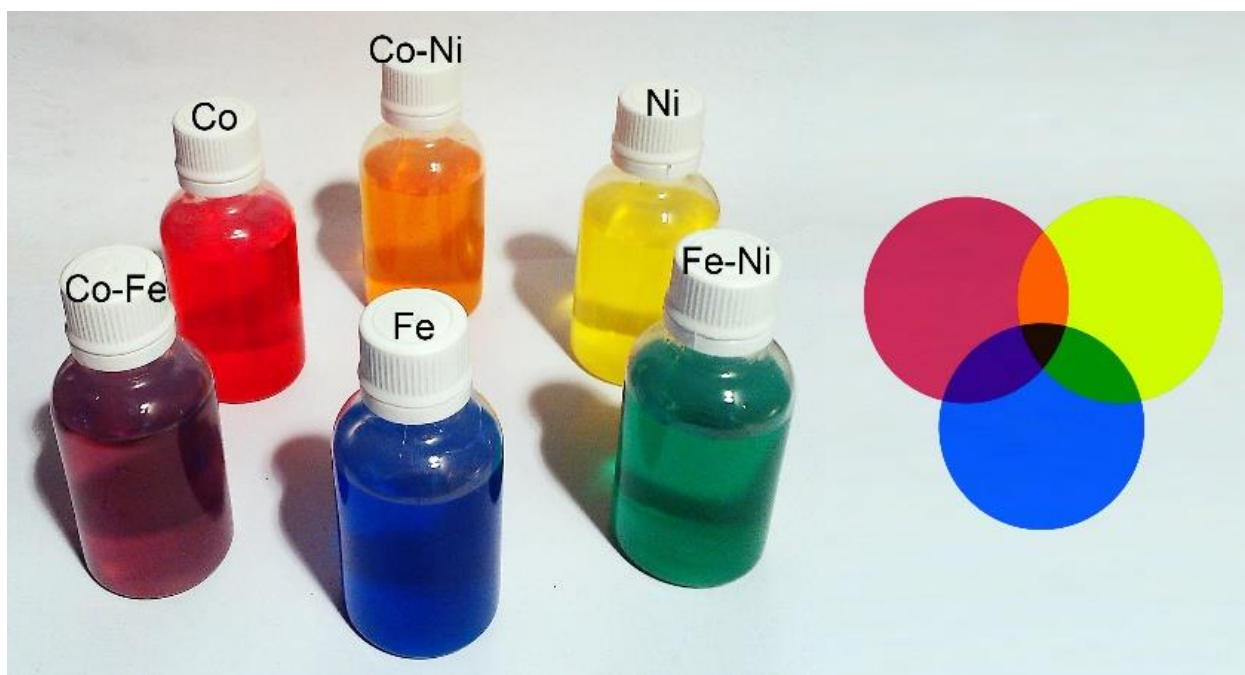
Дополнительные факты

■ Авария на Чернобыльской АЭС 26 апреля 1986 г. привела к выбросу в окружающую среду большого количества радиоактивных веществ, прежде всего изотопов цезия Cs-134 и Cs-137. Эти изотопы имеют сравнительно большой период полураспада (более 30 лет), по пищевой цепочке попадают в организм человека и вызывают лучевую болезнь. Сразу после аварии во многих странах учёные занялись разработкой сорбентов, которые могли бы связывать и выводить цезий из организма животных и человека. Исследования показали, что одним из лучших сорбентов цезия являются наночастицы берлинской лазури. При этом связывание цезия наночастицами берлинской лазури происходит в пределах физиологического диапазона pH желудка и в жидких средах с ионным составом, характерным для процесса пищеварения человека и животных [2]. Внедрение в ветеринарную практику коллоидных препаратов Ферроцин® (наночастицы берлинской лазури с небольшой примесью гексацианоферрата калия) и БИФЕЖ® (наночастицы берлинской лазури на целлюлозном носителе) значительно снизило содержание радиоактивного цезия (а также стронция и таллия) в продуктах



питания на заражённой территории. В 2008 г. препарат на основе берлинской лазури был одобрен Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (FDA) для использования при отравлении радиоактивным цезием для людей [3]. После аварии на АЭС в городе Фукусима (Япония), произошедшей в результате сильнейшего землетрясения и цунами 11 марта 2011 г., японские учёные нанесли наночастицы берлинской лазури на ткань и создали фильтровальный материал для очистки воды от радиоактивного цезия [4]. Методика нанесения наночастиц на ткань при изготовлении фильтров [5] по сути ничем не отличается от описанной в данной главе. Также для удаления радиоактивного цезия из сточных вод Фукусимы корейские учёные с помощью катионного полимера поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) соединили наночастицы берлинской лазури и оксида железа, получив сорбент, который после очистки воды может быть удалён с помощью магнита [6].

■ Минеральные пигменты положительно отличаются от органических красителей высокой стабильностью и стойкостью к выгоранию, даже в наноразмерном состоянии. Ярко-синий золь берлинской лазури издавна используют в качестве чернил. Если в процессе синтеза заменить соль железа на соль никеля или кобальта, полученные золи будут окрашены, соответственно, в жёлтый и красный цвет. Комбинируя эти растворы, можно получить всю цветовую гамму, необходимую для печати – например, на струйных принтерах [7].



Полезная литература

1. Леенсон Е. А. Берлинская лазурь или турнбулева синь? // Химия и жизнь. 1986. № 11. С. 56–59.
2. Использование берлинской лазури для снижения уровня загрязнения радиоактивным цезием молока и мяса, производимых на территориях, пострадавших от Чернобыльской аварии: Проект ООН E11. ISSN 1011–4289. Вена, МАГАТЭ (IAEA), 1997. 27 с.
3. http://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/label/2008/021626s007lbl.pdf
4. Kim, H., Kim, M., Lee, W., & Kim, S. (2018). Rapid removal of radioactive cesium by polyacrylonitrile nanofibers containing Prussian blue. *Journal of hazardous materials*, 347, 106-113.
5. Ishii K., Obi M., Kudo K. et al. Radioactive cesium adsorbent, method for producing the same, and method for removing radioactive cesium in environment with said adsorbent. Pat. US 20140194665 A1. Publ. 10.07.2014.
6. Jang S. C., Hong S.-B., Yang H.-M. et al. Removal of radioactive cesium using Prussian blue magnetic nanoparticles // *Nanomaterials*. 2014. V. 4 (4). P. 894–901.
7. Gotoh A., Uchida H., Ishizaki M. et al. Simple synthesis of three primary colour nanoparticle inks of Prussian blue and its analogues // *Nanotechnology*. 2007. V. 18 (34). 345609 (6 p.).

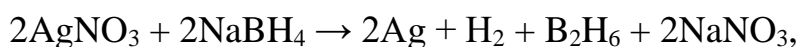
Глава 5

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА: СИНТЕЗ БОРГИДРИДНЫМ МЕТОДОМ

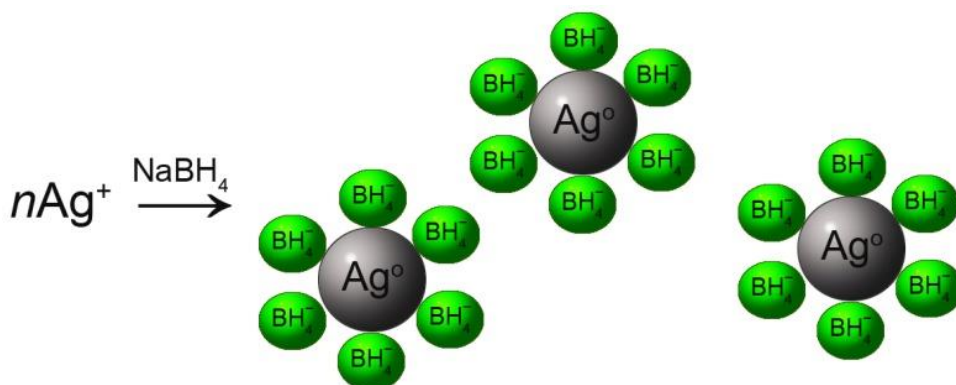
Описание объекта исследований

Наночастицы серебра (наряду с золотом) являются сегодня одним из самых исследуемых нанообъектов. Поиск на сайте Google Scholar по ключевой фразе «silver nanoparticles» даёт более 600 тысяч ссылок на научные работы и книги (результаты 2022 г). Наиболее изучены водные золи, содержащие сферические наночастицы серебра размером 10–80 нм. Методы получения таких зольей описаны во многих источниках [1, 2, 3, 4]; самыми распространёнными являются методы восстановления ионов Ag^+ боргидридом или органическими соединениями (в том числе цитратный метод и многочисленные «зелёные» подходы).

Реакция химического восстановления ионов серебра легко протекает в присутствии боргидрида натрия [5]:



при этом образуются металлические наночастицы размером 12 ± 2 нм. Максимум полосы плазмонного поглощения таких наночастиц расположен около 400 нм, полная ширина полосы на уровне половинной амплитуды составляет 50–70 нм. При этом боргидрид выступает в роли и восстановителя, и стабилизатора наночастиц.



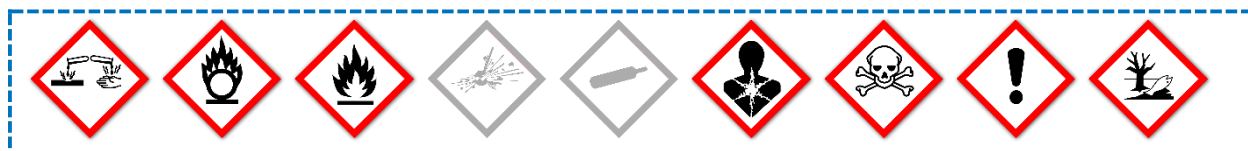
Если боргидрид взят в недостатке, это приводит не только к неполному восстановлению ионов серебра, но и к снижению стабильности золя. Боргидрид-ион сорбируется на поверхности наночастиц непрочно, стабильность золя серебра, полученного восстановлением NaBH_4 , можно нарушить даже механическим воздействием.

Описание задачи

Освоение методики синтеза ультрамалых наночастиц серебра боргидридным способом и изучение свойств золя.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Серебро азотнокислое, AgNO_3 .
3. Боргидрид натрия, NaBH_4 .
4. Моющее средство для посуды.
5. Хромовая смесь.
6. Спирт (или спиртовой раствор KOH) для промывки.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 2 шт.
2. Стекланная пипетка объёмом 10 мл – 1 шт.
3. Стекланный кристаллизатор (или низкий широкий стакан) – 1 шт.
4. Лёд колотый (или кубиками).
5. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
6. Магнитная мешалка.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

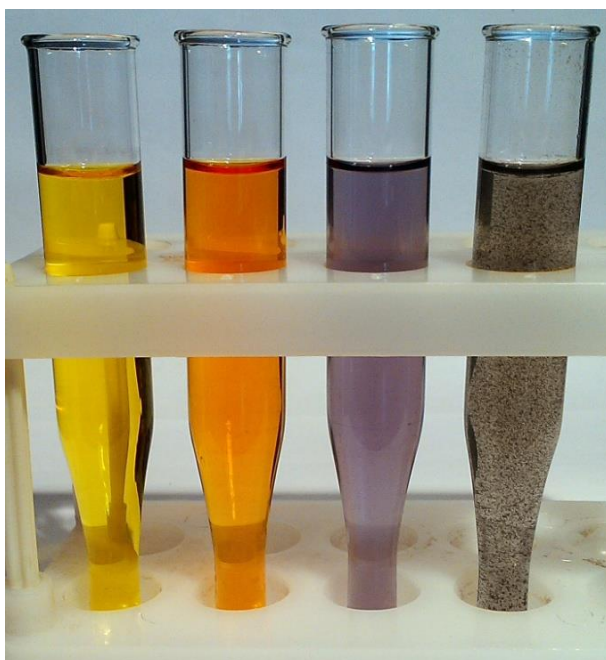
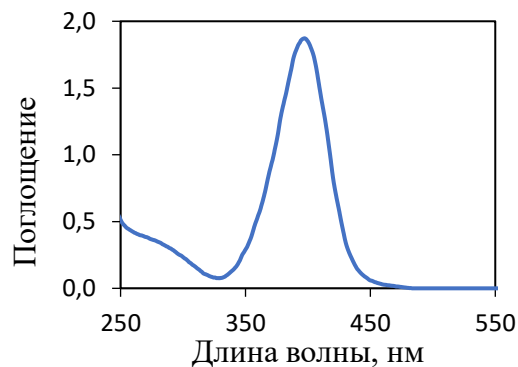
1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

Тщательно промывают всю стеклянную посуду любым моющим средством, затем хромовой смесью, спиртом (лучше спиртовым раствором KOH) и дистиллированной водой. Готовят базовые растворы боргидрида натрия (2.0 мМ) и нитрата серебра (1.0 мМ). В стекляннй стаканчик объёмом 50 мл наливают 30 мл раствора NaBH_4 и охлаждают на ледяной бане (в стеклянном кристаллизаторе, наполненном смесью колотого льда и воды). Стаканчик устанавливают на магнитную мешалку и при интенсивном перемешивании по

каплям добавляют в него 10 мл раствора AgNO_3 (примерно 1 капля в секунду). Процесс прикапывания должен закончиться приблизительно за 3 минуты, после добавления всего количества соли серебра раствор приобретает ярко-жёлтую окраску; мешалку останавливают. Данный раствор достаточно устойчив – в соответствующих условиях может храниться многие месяцы без признаков седиментации.

Изучают полученный золь серебра с помощью доступного аналитического оборудования (электронный микроскоп, спектрофотометр).



Сразу после завершения синтеза (остановки мешалки) отбирают аликвоту в пробирку, затем снова включают мешалку и продолжают перемешивание жёлтого раствора, отбирая последующие аликвоты. При перемешивании наблюдаются агрегация наночастиц серебра и изменение цвета: сначала золь становится оранжевым, затем грязно-фиолетовым и, наконец, в нём образуются чёрные хлопья, выпадающие в осадок (см. фотографию).

Примечания

1. Боргидрид натрия в растворе неустойчив и быстро теряет активность; используйте только свежеприготовленные растворы. Раствор нитрата серебра нельзя держать на свету; если не предполагается его немедленно использовать, храните в склянке из тёмного стекла в прохладном месте в стороне от солнечных лучей.

2. В базовых растворах молярная концентрация боргидрида натрия превосходит концентрацию нитрата серебра ровно в два раза, получаемый при этом золь стабилен при хранении. Если исходная концентрация NaBH_4 больше или

(особенно) меньше удвоенной концентрации серебра (1.0 мМ), образующийся золь серебра неустойчив [5]:

[NaBH ₄] / [AgNO ₃]	Время до разрушения коллоидного раствора, мин
2.0	Стабилен
2.1	~30
1.9	~20
1.8	~5

3. Наночастицы серебра являются светочувствительными и способны испытывать трансформации при освещении. Так, если жёлтый золь экспонировать под яркой натриевой лампой (OSRAM NAV-T70-W, $\lambda = 589$ нм) в течение нескольких часов, его окраска станет синей за счёт изменения габитуса частиц – сферы превратятся в треугольники [6].

4. Хромовая смесь представляет собой 5% раствор триоксида хрома CrO₃ в концентрированной серной кислоте (по массе). Растирают в фарфоровой чашке ~10 г дихромата калия K₂Cr₂O₇ до состояния порошка, приливают 100 мл концентрированной H₂SO₄ и нагревают на водяной бане при помешивании стеклянной палочкой до полного растворения K₂Cr₂O₇. Хромовой смесью обрабатывают посуду на протяжении 2–3 минут.

Полезная литература

1. El-Nour K. M. A., Eftaiha A. A., Al-Warthan A., Ammar R. A. Synthesis and applications of silver nanoparticles // Arabian Journal of Chemistry. 2010. V. 3 (3). P. 135–140.
2. Panáček A., Kvítek L., Prucek R. et al. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity // The Journal of Physical Chemistry B. 2006. V. 110 (33). P. 16248–16253.
3. Nair L. S., Laurencin C. T. Silver nanoparticles: synthesis and therapeutic applications // Journal of Biomedical Nanotechnology. 2007. V. 3 (4). P. 301–316.
4. Tran Q. H., Le A. T. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 4 (3). P. 033001.
5. Mulfinger L., Solomon S. D., Bahadory M. et al. Synthesis and study of silver nanoparticles // Journal of Chemical Education. 2007. V. 84 (2). P. 322–325.
6. Jia H., Xu W., An J. et al. A simple method to synthesize triangular silver nanoparticles by light irradiation // Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2006. V. 64 (4). P. 956–960.

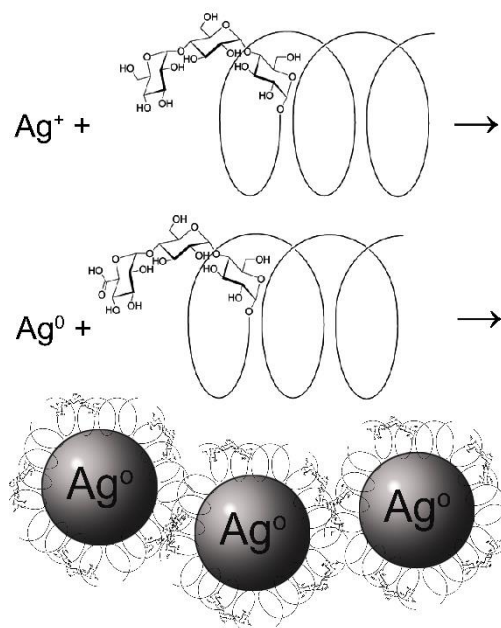
Глава 6

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА: СИНТЕЗ СОНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИГЛЮКАНА

Описание объекта исследований

Для получения стабильных золей серебра помимо боргидридного метода используют так называемые «зелёные» методы, в которых в качестве восстановителей выступают всевозможные продукты природного (растительного и животного) происхождения [1, 2, 3, 4]. К недостаткам подобных методов следует отнести переменный состав и большое число компонентов, входящих в состав природного сырья, что приводит к плохой воспроизводимости синтеза и полидисперсности получаемых золей. Вместе с тем использование индивидуальных веществ, выделенных из природного сырья, позволяет устранить эти недостатки и получить добротные золи относительно «зелёным» методом. В этом отношении перспективными представляются полисахариды, а именно полиглюканы – полимеры глюкозы (например, мальтодекстрин). Они могут одновременно выступать в качестве и восстановителя, и стабилизатора наночастиц металлов. В отличие от низкомолекулярных соединений (боргидрида или цитрата), которые стабилизируют золи металлов за счёт электростатических сил (стабильность таких золей чувствительна ко многим параметрам, например, температуре, ионной силе и присутствию посторонних электролитов), полиглюканы – полимеры, стабилизирующие золи за счёт стерических факторов (такие золи гораздо менее чувствительны к составу раствора и температуре).

Если в случае электростатической стабилизации наночастиц серебра механическое воздействие ухудшает добротность золя (см. главу 5), то в случае стерической стабилизации, наоборот, качество золя возрастает. В частности, ультразвуковое воздействие в процессе восстановления ионов серебра полиглюканами не только существенно ускоряет процесс, но и позволяет получить более монодисперсные золи.



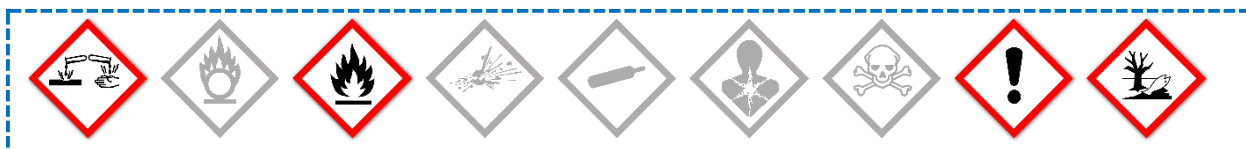
Также в присутствии полиглюкана легко протекает химическое восстановление ионов серебра.

Описание задачи

Синтез наночастиц серебра сонохимическим методом в присутствии полиглюкана.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Серебро азотнокислород, AgNO_3 .
3. Гидроксид натрия, NaOH .
4. Мальтодекстрин, декстрозный эквивалент DE 4.0–7.0.



Оборудование, необходимое для работы

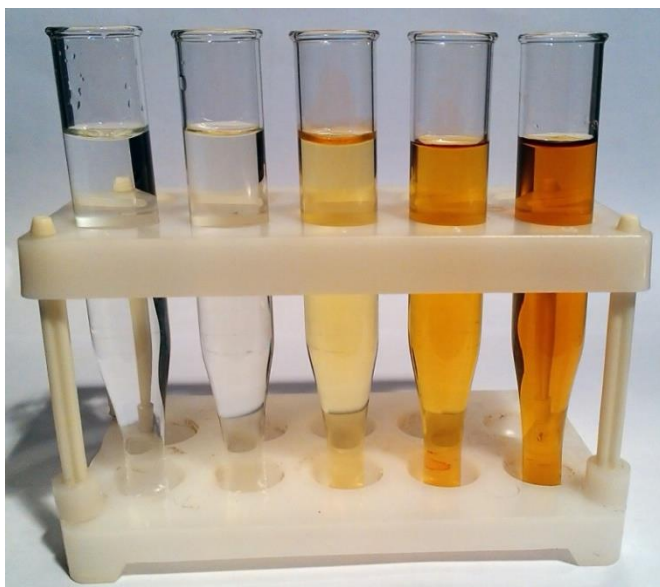
1. Стеклянный стакан объемом 100 мл – 2 шт.
2. Стеклянная пипетка объемом 2 мл – 1 шт.
3. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
4. Магнитная мешалка.
5. Ультразвуковая ванна мощностью 70–150 Вт.
6. pH-метр или лакмусовая бумага.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

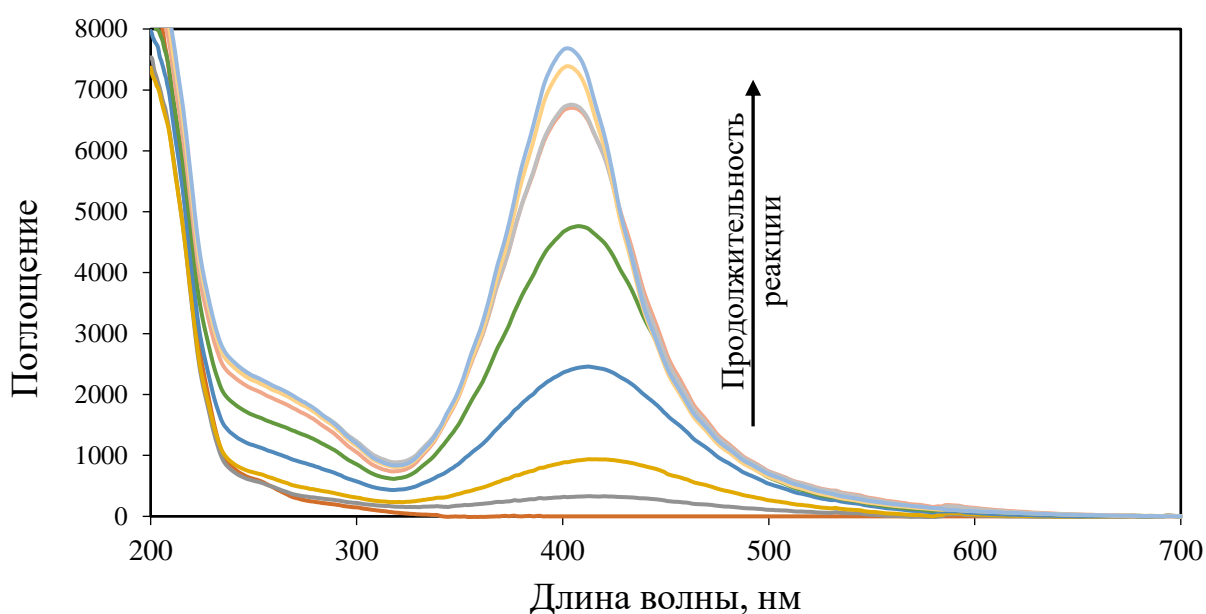
Готовят базовый раствор нитрата серебра (5.0 мМ). В стеклянный стакан наливают 50 мл воды и помещают 1 г мальтодекстрина. Стакан устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают до растворения полиглюкана. Подщелачивают содержимое стакана 0.5 М раствором NaOH до pH ~9.5 и при интенсивном перемешивании добавляют в него 1.9 мл раствора AgNO_3 (~1 мг Ag).



Стакан устанавливают в ультразвуковую ванну. Почти сразу раствор в стакане начинает окрашиваться, и через 5–10 минут (в зависимости от мощности излучателя) процесс образования наночастиц заканчивается.

За ходом процесса можно следить, периодически отбирая аликвоты содержимого стакана для спектрофотометрического анализа.

Когда в двух последовательных замерах высота пика плазмонного резонанса серебра будет различаться не более чем на 1–2%, процесс можно считать завершённым.



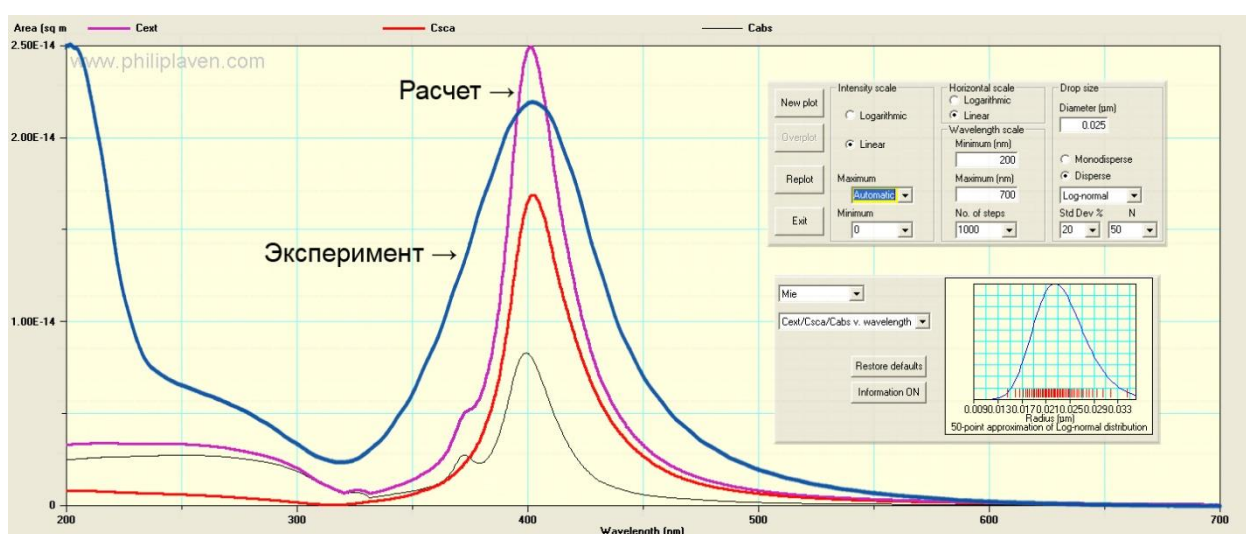
Примечания

1. Процесс восстановления ионов серебра мальтодекстрином будет проходить и без УЗ-воздействия. При этом он займёт больше времени, частицы серебра получатся более крупными и полидисперсность золя будет выше.
2. Для синтеза можно использовать и другие полиглюканы (например, декстран или водорастворимый крахмал).
3. Полученный золь серебра имеет хорошие оптические характеристики: положение плазмонной полосы при 410 нм, полная ширина полосы на уровне

половинной амплитуды около 70 нм (сравните с параметрами боргидридного золя серебра, см. главу 5).

Дополнительные факты

Оптические свойства сферических частиц описываются теорией Ми [5]. Для расчёта свойств зольей (в том числе плазмонных наночастиц) рекомендуем изучить интерфейс бесплатной программы MiePlot [6]. В этой программе можно выполнить моделирование золя (в данном случае серебра в воде), спектр поглощения которого совпадает со спектром, полученным в практическом эксперименте, и сопоставить характеристики наночастиц.



Эмпирическим путём авторы [7] вывели соотношение между линейным размером (d , нм) наночастиц серебра и положением максимума полосы поглощения золя (λ_{\max} , нм):

$$\lambda_{\max} = 378.25 + 1.3927 \cdot d.$$

Исходя из спектра поглощения мальтодекстринового золя ($\lambda_{\max} \approx 410$ нм) можно рассчитать размер частиц серебра; полученное значение $d \approx 23$ нм хорошо совпадает с расчётом по теории Ми ($d \approx 25$ нм).

Полезная литература

1. Sharma V.K., Yngard R.A., Lin Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. V. 145(1). P. 83–96.
2. Vigneshwaran N., Nachane R.P., Balasubramanya R.H., Varadarajan P.V. A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch // *Carbohydrate Research*. 2006. V. 341(12). P. 2012–2018.

3. Bar H., Bhui D.K., Sahoo G.P. et al. Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Jatropha curcas* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. V. 348(1). P. 212–216.
4. Raveendran P., Fu J., Wallen S.L. Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. V. 125(46). P. 13940–13941.
5. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // *Annalen der Physik (Leipzig)*. 1908. B. 330. S. 377–445.
6. <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>
7. Zhang Q., Li W., Wen L.P. et al. Facile synthesis of Ag nanocubes of 30 to 70 nm in edge length with CF_3COOAg as a precursor // *Chemistry – A European Journal*. 2010. V. 16(33). P. 10234–10239.

Глава

7

ОДНОМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ
СЕРЕБРА

Описание объекта исследований

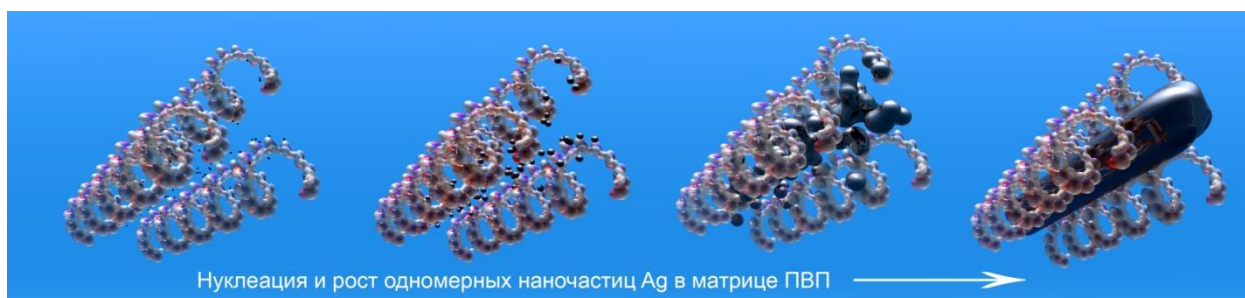
Восстановление ионов серебра в присутствии поверхностно-неактивных низкомолекулярных соединений и полимеров приводит преимущественно к образованию изотропных частиц сферической формы (см. главы [5](#), [6](#)). Если низкомолекулярные соединения специфически адсорбируются на отдельных гранях растущего кристалла, частицы могут иметь несферическую форму (треугольники, пятиугольники и пр.), оставаясь преимущественно трёхмерными (длина, ширина и высота соизмеримы). Однако при использовании поверхностно-активных соединений, которые при образовании и росте кристалла способны играть роль структурообразующего агента или темплата (template), могут формироваться двумерные (толщина намного меньше длины и ширины) или даже одномерные (толщина и ширина намного меньше длины) частицы серебра [[1](#), [2](#), [3](#)]. В зависимости от соотношения длины и диаметра для наименования одномерных наночастиц обычно используют термины «наностержни» (nanorods, сравнительно короткие), «наноусы» (nanowhiskers, длинные) и «нанопровода» (nanowires, ещё более длинные). Одномерные (1D) наночастицы металлов, особенно серебряные нанопровода, привлекают особое внимание исследователей благодаря уникальным оптическим [[4](#), [5](#)], плазмонным [[6](#), [7](#)], механическим [[8](#), [9](#), [10](#)] и электрофизическим [[11](#), [12](#)] свойствам. Существует большое количество способов синтеза таких нанообъектов; с точки зрения технологии наиболее удобными являются «растворные» методы: например, с использованием в качестве темплата поверхностно-активных веществ или полимеров [[3](#)]. В качестве ПАВ в водном растворе чаще всего используют цетилтриметиламмоний (СТАВ) [[13](#)], алкилсульфаты, алкилсульфонаты [[14](#)] или алкилбензолсульфонаты [[2](#)]. В случае полимеров наиболее распространено использование растворов поливинилпирролидона (ПВП) в гликолях [[15](#), [16](#), [17](#), [18](#)]. Как правило, анизотропные наночастицы синтезируют в два приёма: сначала, используя сильный восстановитель (боргидрид) и цитрат натрия в качестве стабилизатора, получают золь ультрамалых «зародышей»; затем в присутствии темплата, формирующего габитус частицы (ПАВ, полимеры), с использованием слабого восстановителя

(аскорбиновая кислота) зародыш дорастивают до одномерного нанобъекта [1]:



Одностадийные методы синтеза (при которых нуклеация, рост зародыша и формирование одномерной наночастицы объединены в одном процессе) дают менее однородные золи (выше полидисперсность и отклонения по форме частиц), но более просты в исполнении. Самым простым и наглядным является высокотемпературный синтез нанопроводов серебра с использованием ПВП в этиленгликоле: при этом гликоль служит растворителем, мягким восстановителем и со-стабилизатором частиц, а ПВП играет роль основного стабилизатора и темплата, определяющего форму нанокристалла.

В системе гликоль–соль серебра–ПВП поливинилпирролидон формирует мицеллоподобные коллоидные структуры, в которых происходят нуклеация и рост одномерных наночастиц:

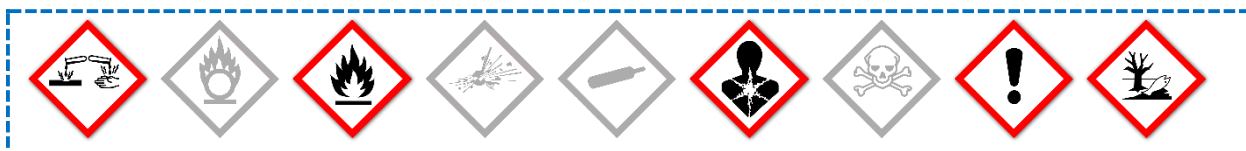


Описание задачи

Синтез одномерных наночастиц серебра восстановлением ионов серебра в этиленгликоле в присутствии поливинилпирролидона при повышенной температуре.

Реактивы, необходимые для работы

1. Этиленгликоль, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
2. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$.
3. Серебро азотнокислородное, AgNO_3 .
4. Ацетон, CH_3COCH_3 (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

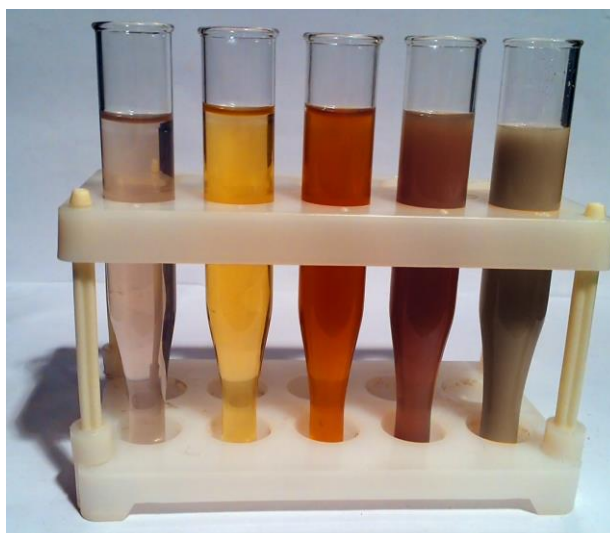
1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 1 шт.
2. Стекланная пипетка объёмом 2 мл – 1 шт.
3. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
4. Магнитная мешалка с нагревом.
5. Термометр до 200–250°C.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

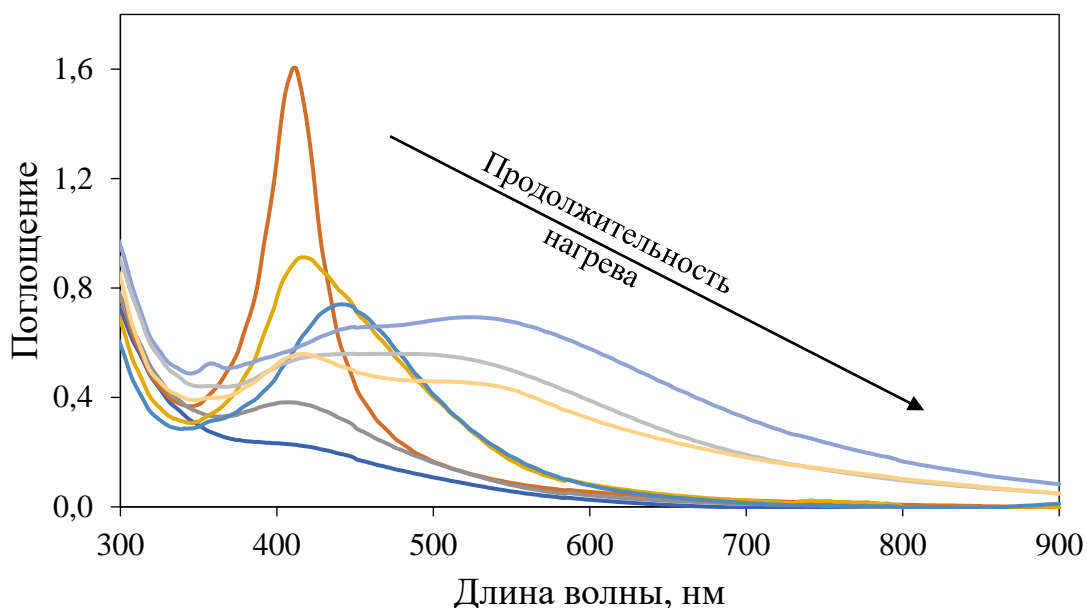
1. Центрифуга.
2. Спектрофотометр.
3. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

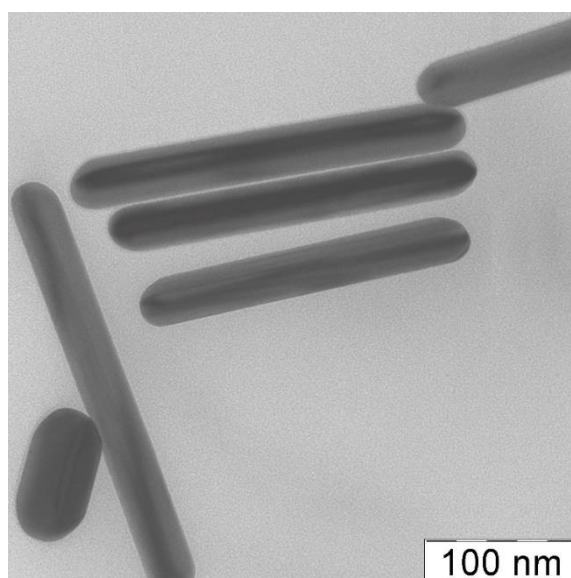
В стекланный стакан объёмом 200 мл наливают 100 мл этиленгликоля, добавляют 85 мг азотнокислого серебра (0.5 ммоль) и помещают 340 мг (3 ммоль) ПВП. Стакан устанавливают на магнитную мешалку и ведут перемешивание до растворения компонентов. Включают нагрев и продолжают перемешивание при $\sim 180^{\circ}\text{C}$ в течение 80–120 минут. При этом содержимое стакана последовательно становится жёлтым, опалесцирующим красно-оранжевым и, наконец, цвета кофе с молоком, оставаясь прозрачным в тонком слое (см. фотографию).



За ходом процесса можно следить, периодически отбирая аликвоты содержимого стакана для спектрофотометрического анализа.



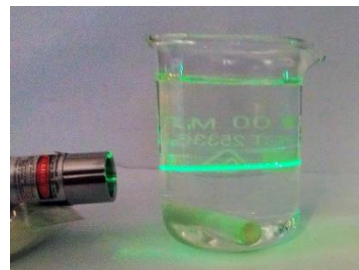
Очистка серебряных наностержней от побочных продуктов (опционально). 10 мл золя переносят в стакан и приливают 50 мл ацетона. После отстаивания верхний слой сливают (лучше воспользоваться центрифугой), осадок ресуспендируют в воде или этиленгликоле. Изучают наночастицы при помощи электронного микроскопа (опционально).



Наностержни серебра в процессе роста (просвечивающая электронная микроскопия)

Примечания

1. Необходимо учитывать, что ПВП, который хранится при обычных условиях, содержит ~10% влаги.
2. Помните, что этиленгликоль ядовит.
3. Коллоидное (мицеллярное) состояние ПВП в исходной системе этиленгликоль– AgNO_3 можно пронаблюдать с помощью лазерной указки (эффект Тиндаля).
4. Если к серебряным нанопроводам добавить золотохлористоводородную кислоту, хлораурат восстановится (а серебро растворится), при этом в результате образуются золотые нанотрубки (см. главу [54](#)).



Полезная литература

1. Murphy C. J., Jana N. R. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires // *Advanced Materials*. 2002. V. 14 (1). P. 80.
2. Zhou G., Lu M., Yang Z. et al. Surfactant-assisted synthesis and characterization of silver nanorods and nanowires by an aqueous solution approach // *Journal of Crystal Growth*. 2006. V. 289 (1). P. 255–259.
3. Li X., Wang L., Yan G. Review: Recent research progress on preparation of silver nanowires by soft solution method and their applications // *Crystal Research and Technology*. 2011. V. 46 (5). P. 427–438.
4. Netzer N. L., Gunawidjaja R., Hiemstra M. et al. Formation and optical properties of compression-induced nanoscale buckles on silver nanowires // *ACS Nano*. 2009. V. 3 (7). P. 1795–1802.
5. Pan H., Chen W., Feng Y. P. et al. Optical limiting properties of metal nanowires // *Applied Physics Letters*. 2006. V. 88 (22). P. 223106.
6. Sanders A. W., Routenberg D. A., Wiley B. J. et al. Observation of plasmon propagation, redirection, and fan-out in silver nanowires // *Nano Letters*. 2006. V. 6 (8). P. 1822–1826.
7. Chu H. S., Ewe W. B., Koh W. S. et al. Remarkable influence of the number of nanowires on plasmonic behaviors of the coupled metallic nanowire chain // *Applied Physics Letters*. 2008. V. 92 (10). P. 103103-1–103103-3.
8. Chen Y., Dorgan B. L., Jr., McIlroy D. N., Aston D. E. On the importance of boundary conditions on nanomechanical bending behavior and elastic modulus determination of silver nanowires // *Journal of Applied Physics*. 2006. V. 100 (10). P. 104301.
9. Tao C. G., Cullen W. G., Williams E. D. et al. Surface morphology and step fluctuations on Ag nanowires // *Surface Science*. 2007. V. 601 (21). P. 4939–4943.
10. Leach A. M., McDowell M., Gall K. Deformation of top.down and bottom.up silver nanowires // *Advanced Functional Materials*. 2007. V. 17 (1). P. 43–53.

11. Liu X., Zhu J., Jin C. et al. In situ electrical measurements of polytypic silver nanowires // *Nanotechnology*. 2008. V. 19 (8). P. 085711.
12. Cheng D., Kim W. Y., Min S. K. et al. Magic structures and quantum conductance of [110] silver nanowires // *Physical Review Letters*. 2006. V. 96 (9). P. 096104.
13. Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio // *Chemical Communications*. 2001. V. 7. P. 617–618.
14. Hu J. Q., Chen Q., Xie Z. X. et al. A simple and effective route for the synthesis of crystalline silver nanorods and nanowires // *Advanced Functional Materials*. 2004. V. 14 (2). P. 183–189.
15. Sun Y., Yin Y., Mayers B. T. et al. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO_3 with ethylene glycol in the presence of seeds and poly (vinyl pyrrolidone) // *Chemistry of Materials*. 2002. V. 14 (11). P. 4736–4745.
16. Sun Y., Mayers B., Herricks T., Xia Y. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence // *Nano Letters*. 2003. V. 3 (7). P. 955–960.
17. Sun Y., Gates B., Mayers B., Xia Y. Crystalline silver nanowires by soft solution processing // *Nano Letters*. 2002. V. 2 (2). P. 165–168.
18. Sun Y., Xia Y. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process // *Advanced Materials*. 2002. V. 14(11). P. 833-837.

Глава

8

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЁНКИ
СЕРЕБРА

Описание объекта исследований

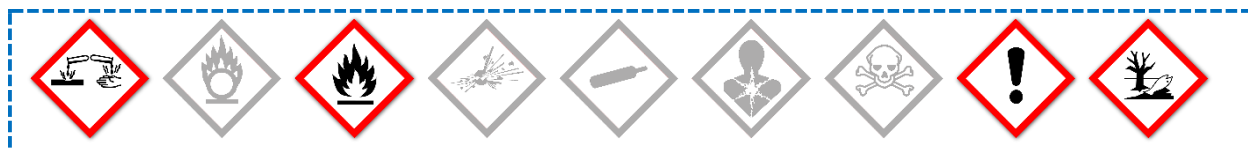
Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР-спектроскопия) с использованием наноструктурированных материалов находит применение в самых разных областях, связанных с обнаружением биологических молекул в наномолярных концентрациях [1, 2, 3, 4]. Наночастицы благородных металлов эффективно рассеивают и поглощают свет и, обладая плазмонным резонансом, позволяют наиболее эффективно усиливать сигнал КР и регистрировать ГКР-спектры. Самым востребованным металлом для плазмоники является серебро, имеющее наибольшую интенсивность полосы плазмонного резонанса и обладающее высоким коэффициентом экстинкции в максимуме этой полосы [5, 6]. На практике для реализации метода ГКР перспективными являются планарные наноструктуры Ag – тонкие плёнки и частицы, закреплённые на твёрдой поверхности, например, покрытия в виде микроколец серебра [7].

Описание задачи

Нанесение наноструктурированных плёнок серебра на твёрдую поверхность.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Серебро азотнокислородное, AgNO_3 .
3. Аммиак водный, NH_4OH .
4. Гидроксид натрия, NaOH .
5. Хромовая смесь.
6. Этиловый спирт, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянная колба объёмом 150 мл с притёртой пробкой – 1 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 50 мл – 1 шт.
3. Стеклянная пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
4. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
5. Электроплитка с закрытой спиралью.
6. Несколько пластинок из закалённого стекла или кварца.
7. Микрораспылитель (ультразвуковой атомайзер или пульверизатор для духов).
8. Фильтр Millipore 0.45 мкм (опционально).

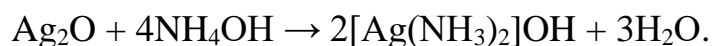
Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

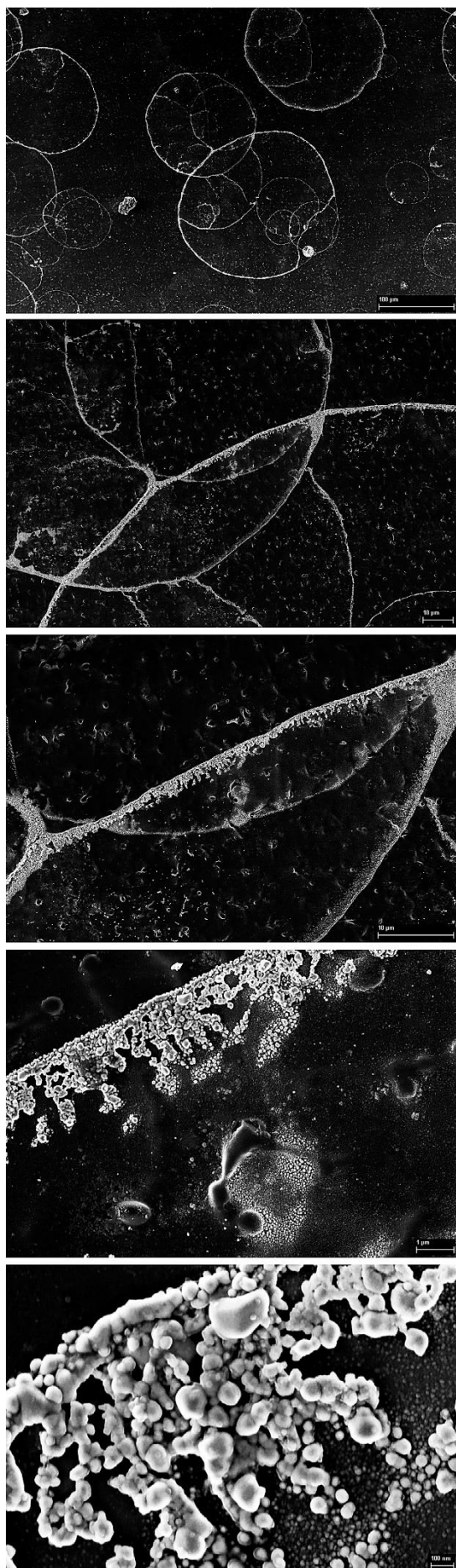
1. Получение раствора аммиаката серебра (реактив Толленса)

Готовят водные растворы гидроксида натрия (0.1 М) и нитрата серебра (0.01 М). В стакан наливают 20 мл раствора AgNO_3 и по каплям добавляют раствор NaOH до полного осаждения чёрно-коричневого оксида серебра(I). Осадок (содержание серебра 0.2 ммоль) тщательно отмывают дистиллированной водой и растворяют в 10 мл водного раствора аммиака (10%) с образованием прозрачного бесцветного раствора. Объём раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой, переливают в колбу с притёртой пробкой, плотно закрывают во избежание улетучивания аммиака (иначе гидроксид серебра выпадет в осадок) и хранят в тёмном прохладном месте.



2. Нанесение наноструктурированного покрытия серебра [7]

Раствор аммиаката серебра фильтруют через 0.45 мкм фильтр Millipore (опционально). Распылитель тщательно промывают (если это флакончик, в котором раньше держали духи, его необходимо промыть последовательно спиртом, хромовой смесью (Осторожно!) и водой). Столь же тщательно



очищают стеклянные пластинки. Укладывают пластинки на поверхность холодной электроплитки, включают нагрев и устанавливают терморегулятор на 250°C. Заливают раствор во флакончик. Когда температура поверхности стекла достигнет установленного значения, с расстояния 10–15 см двумя-тремя нажатиями на диспенсер распыляют раствор на поверхность пластинок (наносите немного раствора, в противном случае эффект не будет достигнут). При этом аммиачный комплекс серебра разлагается с образованием оксида серебра, который, в свою очередь, формирует наночастицы металлического серебра:



Немедленно выключают нагрев электроплитки и, когда температура поверхности сравняется с комнатной, пластинки снимают и исследуют визуально и/или с помощью микроскопа. Микроструктуру серебряного покрытия можно увидеть даже с помощью светлопольного (обычного просвечивающего) оптического микроскопа или электронного микроскопа низкого разрешения. Применение растровой или просвечивающей микроскопии позволит рассмотреть наночастицы серебра, слагающие поверхность колец. Ободки серебряных колец состоят из сообщающихся друг с другом пористых агрегатов серебра

микронного размера, на поверхности которых расположены округлые наночастицы серебра размером 2–100 нм.

Примечания

1. Не используйте для опытов обычное стекло: от резкого перепада температур (при попадании холодного раствора на горячую поверхность) стекло может лопнуть с микровзрывом и поранить вас осколками!
2. Применение метода ультразвукового распыления позволяет получить более однородные и меньшие по размеру наноструктурированные кольца металлического серебра. Для таких колец авторы [8] предложили название «ультразвуковой серебряный дождь» (Ultrasonic Silver Rain): наноструктурированные серебряные кольца пересекаются, как круги от капель дождя на воде.
3. Авторы изобретения «Способ анализа мембраносвязанного гемоглобина в эритроцитах с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния на наноструктурированных покрытиях» [9] показали, что такие подложки с успехом можно применять для анализа гемоглобина в живых эритроцитах без разрушения клеток.
4. На основе наноструктурированной плёнки серебра можно получить супергидрофобное покрытие («эффект лотоса»). Данный эффект возникает благодаря двум факторам: микрорельефу поверхности и воскообразным веществам на ней. Микрорельеф в нашем случае обеспечивают серебряные круги, а в качестве неполярного воскообразного вещества лучше всего использовать жирные тиоспирты, которые специфически адсорбируются на серебре. Например, на половину стеклянной пластины, покрытой плёнкой серебра, следует нанести несколько капель 1% раствора декантиола в спирте, дать высохнуть, смыть избыток декантиола чистым спиртом и снова дать высохнуть. После этого капнуть на исходную и обработанную поверхности по капле дистиллированной воды и пронаблюдать за поведением капель.

5. Используя полученный раствор аммиаката серебра, на поверхность можно нанести сплошное металлическое покрытие (серебряное зеркало). Для этого в хорошо вымытую стеклянную пробирку (или пластиковый флакончик) наливают немного исходного 4 мМ раствора аммиаката серебра



и такой же объём 50 мМ раствора глюкозы. При необходимости рН смеси доводят до значения ~ 11 аммиаком. Для ускорения реакции и равномерного осаждения металла флакончик подогревают на водяной бане, при этом в зоне нагрева на стенках флакончика образуется зеркальное серебряное покрытие. Толщина и прозрачность образующегося покрытия зависят от концентрации серебра в растворе и продолжительности нагрева (см. фотографию).

Дополнительные факты

Определить толщину плёнки металла у очень тонкого серебряного зеркала – непростая задача. Известен такой метод: на поверхность плёнки металла помещают маленький кристаллик йода. Йод реагирует с серебром с образованием йодида серебра. Образуется прозрачное пятнышко (йодид в тонком слое прозрачен), по краям которого (где плёнка серебра не исчезает, но становится тоньше) появляются радужные круги (по аналогии с радужными пятнами бензина в лужах). Возникает так называемая интерференция света в тонких плёнках. По числу кругов можно примерно оценить толщину плёнки: чем больше кругов, тем толще плёнка. Если кругов два, плёнка имеет толщину 30 нм, три – 60 нм, четыре – 90 нм, пять – 120 нм, шесть – 150 нм, семь – 210 нм [10].

Полезная литература

1. Kneipp J., Wittig B., Bohr H., Kneipp K. Surface-enhanced Raman scattering: a new optical probe in molecular biophysics and biomedicine // Theoretical Chemistry Accounts. 2009. V. 125 (3/6). P. 319–327.
2. Huh Y. S., Chung A. J., Erickson D. Surface enhanced Raman spectroscopy and its application to molecular and cellular analysis // Microfluidics and Nanofluidics. 2009. V. 6 (3). P. 285–297.
3. Bantz K. C., Meyer A. F., Wittenberg N. J. et al. Recent progress in SERS biosensing // Physical Chemistry Chemical Physics. 2011. V. 13 (24). P. 11551–11567.

4. Wustholz K. L., Brosseau C. L., Casadio F., Van Duyne R. P. Surface-enhanced Raman spectroscopy of dyes: from single molecules to the artists' canvas // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. V. 11 (34). P. 7350–7359.
5. Крутяков Ю. А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. 2008. Т. 77 (3). С. 242–269.
6. Rycenga M., Cogley C. M., Zeng J. et al. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications // *Chemical Reviews*. 2011. V. 111 (6). P. 3669–3712.
7. Semenova A. A., Ivanov V. K., Savilov S. V., Goodilin E. A. Unusual silver nanostructures prepared by aerosol spray pyrolysis // *CrystEngComm*. 2013. V. 15 (39). P. 7863–7871.
8. Sarycheva A. S., Semenova A. A., Parshina E. Y. et al. Ultrasonic-silver-rain preparation of SERS substrates // *Materials Letters*. 2014. V. 121. P. 66–69.
9. Гудилин Е. А., Семенова А. А., Браже Н. А. и др. Способ анализа мембраносвязанного гемоглобина в эритроцитах с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния на наноструктурированных покрытиях. Пат. РФ 201312364. Оpubл. 18.09.2014.
10. Ольгин О. Опыты без взрывов. М.: Химия, 1986. 192 с.

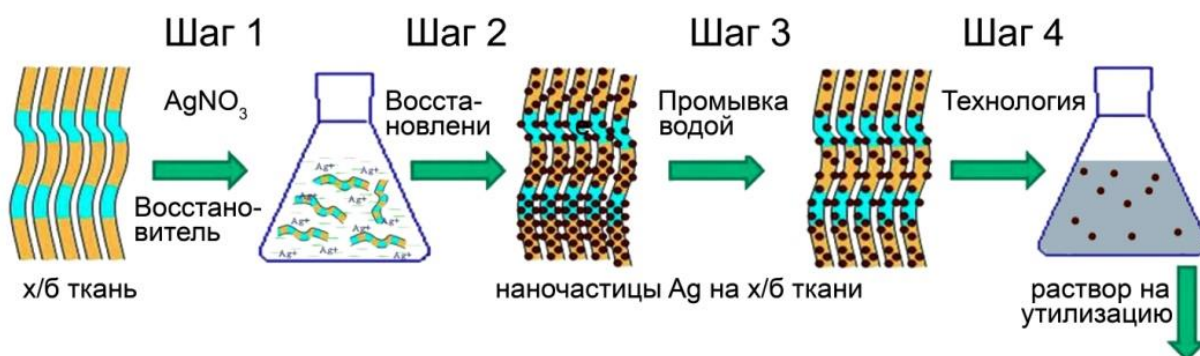
Глава

9

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА НА ТКАНИ: ТЕРАПИЯ РАН И... «НАНОСЕРЕБРЯНЫЕ» НОСКИ

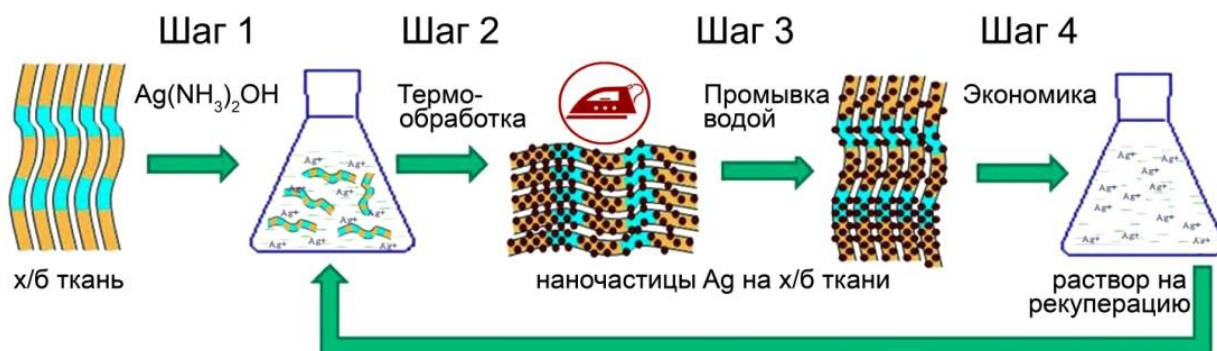
Описание объекта исследований

В последнее время всё больший интерес привлекает использование наночастиц серебра в качестве антимикробного компонента перевязочных материалов для лечения ран (wound dressing) [1, 2, 3, 4, 5]. Известно много способов нанесения наночастиц серебра на различные натуральные и синтетические ткани – от простой пропитки до использования ионной пушки. Первоначально чаще всего использовали метод вымачивания ткани в готовом коллоидном растворе серебра; сегодня наиболее распространёнными являются методы восстановления серебра непосредственно на поверхности ткани в растворе (водном или органическом). Полученные таким образом наночастицы Ag гораздо прочнее держатся на волокне, чем нанесённые пропиткой. В состав ванны входят разнообразные восстановители, в том числе и «зелёные» реагенты (например, в работе [6] в этом качестве используют экстракт листьев эвкалипта и фикуса):



Для усиления адгезии частиц применяют дополнительные связующие или используют механические приёмы: например, хлопчатобумажную ткань в растворе нитрата серебра в смеси вода/этиленгликоль подвергают ультразвуковому воздействию [7]. К недостаткам методов нанесения из раствора относится то, что часть серебра восстанавливается не на ткани (в объёме раствора) и теряется. В то же время восстановление ионов серебра можно проводить непосредственно на ткани – в том объёме растворителя (воды), который она может впитать. Таким образом, регулируя концентрацию раствора и степень влажности ткани (отжим), можно регулировать количество наночастиц на поверхности. В этом случае исходный раствор соли серебра

можно использовать многократно – до полной выработки. Для восстановления на поверхности ткани лучше всего подходит аммиачный комплекс серебра, изготовленный способом, описанным в главе 8; такой комплекс легко подвергается термодеструкции при умеренных температурах, например, в термошкафу или при локальном нагреве (при проглаживании обработанной ткани утюгом):

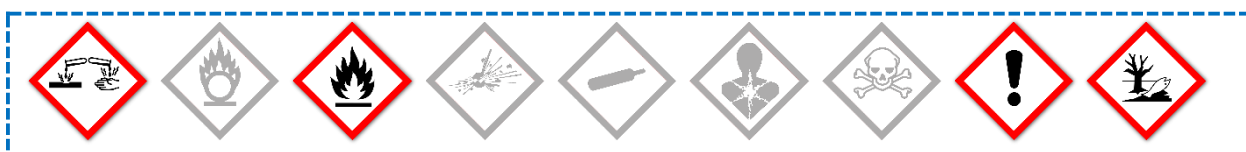


Описание задачи

Освоение методики нанесения наночастиц серебра на поверхность ткани.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Серебро азотнокислое, AgNO_3 .
3. Аммиак водный, NH_4OH .
4. Гидроксид натрия, NaOH .



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклоанная колба с притёртой крышкой объёмом 150 мл – 1 шт.
2. Стеклоанный стакан объёмом 50 мл – 1 шт.
3. Стеклоанная пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
4. Стеклоанная палочка – 1 шт.
5. Лакмусовая бумага.
6. Весы электроанные лабораторные 3-го класса или точнее.
7. Электроутюг с отпаривателем.
8. Лоскут белой хлопчатобумажной ткани.
9. Моющее средство для белья (стиральный порошок).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

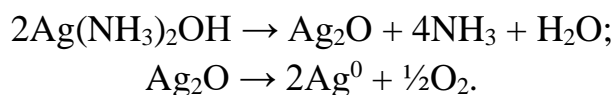
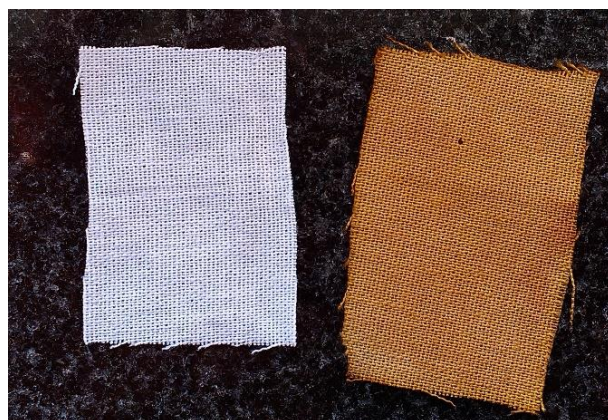
1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

1. Получение раствора аммиаката серебра – см. главу 8

2. Нанесение наноструктурированного покрытия серебра

Лоскут белой х/б ткани тщательно стирают моющим средством для белья, прополаскивают несколько раз в проточной воде, затем в 0.1 М растворе гидроксида натрия и несколько раз в дистиллированной воде (пока лакмус не перестанет окрашиваться на щёлочь). Тщательно отжимают ткань и полностью погружают в раствор аммиаката серебра. Перемешивают стеклянной палочкой 3–5 минут, следя, чтобы вся ткань находилась ниже уровня жидкости. Извлекают ткань из раствора, слегка отжимают (чтобы не капало) и раскладывают на горизонтальной поверхности (стекле, пластике, полиэтиленовой плёнке). Когда ткань немного подсохнет, её переносят на гладильную доску. Проглаживают горячим утюгом при температуре 160–200°C (режим «шерсть, хлопок, лён») в течение 5–7 минут. За счёт образования наночастиц металла ткань должна изменить окраску (см. фотографию: слева – ткань до обработки, справа – после нанесения наночастиц серебра):



Опционально: затем ткань прополаскивают в проточной воде для удаления остатков продуктов реакции и не связанных с волокнами наночастиц, сушат и проглаживают в обычном режиме. Исследуют полученную ткань визуально или с помощью вспомогательного оборудования (микроскоп, спектрофотометр). На выполненных с различным увеличением микрофотографиях видно, что наночастицы серебра распределены равномерно по волокнам (светлые точки).



Постановку антибактериальных опытов продумайте самостоятельно.

Примечания

1. Хлопок, обработанный аммиаком серебра, начинает темнеть уже при сушке (ещё до термообработки). Это связано с тем, что целлюлоза (как высокомолекулярный $\beta[1\rightarrow4]$ полиглюкан) является восстановителем для солей и оксидов серебра (см. главу 6).
2. Во избежание неравномерного нанесения наночастиц серебра на ткань (появления пятен и разводов) (см. п. 1) не допускайте полного высыхания ткани перед началом термообработки (проглаживайте утюгом ещё влажную ткань).
3. Во избежание окрашивания кожи рук все работы с аммиаком серебра необходимо проводить в резиновых перчатках.
4. При проглаживании ткани выделяется аммиак, поэтому работы необходимо проводить в хорошо проветриваемом помещении.
5. Следует помнить, что при проглаживании обработанной ткани тёмные следы могут остаться на гладильной поверхности и на подошве утюга.
6. В раствор аммиаката серебра можно добавить немного аммиаката меди. Тогда при замачивании хлопчатобумажное волокно немного размягчится (целлюлоза растворяется в медноаммиачном растворе), а затем, после термообработки, вновь затвердеет – это обеспечит дополнительную фиксацию

наночастиц. Более того, медь повысит противогрибковую (фунгицидную) активность наночастиц серебра.

7. Ткань (даже синтетическая), содержащая наночастицы серебра, никогда не будет электризоваться. Почему? Подсказка: измерьте электропроводность сухой и слегка влажной ткани до и после обработки наночастицами.

Дополнительные факты

■ Для количественной оценки антимикробной активности текстиля широко распространён метод, разработанный American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC 100 method) [8]; обычно в тестах используют золотистый стафилококк (*Staphylococcus aureus*) и клебсиеллу пневмонии (*Klebsiella pneumonia*).

■ Осаждение коллоидного серебра из аммиачного комплекса на ткань известно уже давно, этот приём использовали для нанесения на ткань несмываемых меток. Например, в словаре Брокгауза и Ефрона читаем: «Для метки белья требуются невыводимые чернила. Надёжнее других содержащие серебро: 1 грамм ляписа* растворяют в малом количестве воды, прибавляют нашатырного спирта понемногу, пока образовавшийся осадок не растворится. В другом сосуде растворяют 2 грамма соды и 2,5 грамма гуммиарабика в небольшом количестве воды, смешивают оба раствора и нагревают в водяной бане, пока образовавшийся осадок растворится и получится бурая жидкость... Для закрепления надо держать на солнце или прогладить горячим утюгом» [9] (*ляпис – устаревшее название нитрата серебра).

■ Любая потенциально полезная для практического применения научная разработка быстро становится коммерческой. Не является исключением и сфера перевязочных материалов: сегодня изделия из ткани, содержащей наночастицы серебра, активно продвигаются на массовый рынок. В ряде случаев применение подобных изделий вполне оправданно: например, «наносеребряные» носки актуальны там, где велик риск кожных инфекций, особенно грибковой этиологии (например, в условиях казармы). Освоив методику нанесения наночастиц серебра на ткань, самостоятельно изготовить такие носки не составит труда.

■ Кроме серебра для улучшения функциональных свойств одежды используют также и другие наночастицы. Например, оксиды цинка, титана или церия защищают красители и материал ткани от выгорания под действием ультрафиолета (УФ-фильтр). Модифицированные силоксанами наночастицы

диоксида кремния повышают водостойкость тканей. Электропроводящие наночастицы оксида олова, допированного сурьмой, используют для антистатической обработки (устранения «эффекта прилипания»). Наночастицы оксидов переходных металлов вводят в качестве



Ag Дезинфекция

ZnO/TiO₂ УФ-защита

SiO₂ Влагостойкость

SnO₂:Sb Антистатика

MeO/MeO₂ Цвет (пигмент)

C₁₀H₁₈O Запах (капсулы)

пигмента для окраски синтетических волокон. В ополаскивателях для белья используют нано- и микрокапсулированные душистые вещества, которые оседают на волокнах при стирке и затем медленно высвобождают содержимое, что придаёт тканям длительный аромат. В одежде специального назначения (например, в бронежилетах военных или в защитных перчатках рабочих) используют углеродные нанотрубки – этот материал в сто раз прочнее стали и в шесть раз легче её по весу.

Полезная литература

1. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials // *Biotechnology Advances*. 2009. V. 27 (1). P. 76–83.
2. Cooper R. A review of the evidence for the use of topical antimicrobial agents in wound care // *World Wide Wounds*. 2004. February: 1–11.
3. Leaper D. Appropriate use of silver dressings in wounds: international consensus document // *International Wound Journal*. 2012. V. 9 (5). P. 461–464.
4. Leaper D. J. Silver dressings: their role in wound management // *International Wound Journal*. 2006. V. 3 (4). P. 282–294.
5. Bergin S., Wraight P. Silver based wound dressings and topical agents for treating diabetic foot ulcers. The Cochrane Library, 2006.
6. Ravindra S., Mohan Y. M., Reddy N. N., Raju K. M. Fabrication of antibacterial cotton fibres loaded with silver nanoparticles via “Green Approach” // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. V. 367 (1). P. 31–40.
7. Perelshtein I., Applerot G., Perkas N. et al. Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity // *Nanotechnology*. 2008. V. 19 (24). P. 245705.
8. <https://www.aatcc.org>
9. Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона. В 82 т. и 4 доп. т. М.: Терра, 2001. 40726 стр.

Глава 10

«ЗЕЛЁНОЕ» КРАСНОЕ НАНОЗОЛОТО, ИЛИ АЛХИМИЯ

Описание объекта исследований

Согласно данным Института зелёной химии Американского химического общества (The American Chemical Society Green Chemistry Institute, ACS-GCI), концепция «зелёной химии» (дизайн химических продуктов и процессов, в котором минимизировано или отсутствует использование опасных веществ) становится основополагающей в химической промышленности, научно-исследовательских и учебных лабораториях [1, 2, 3].

Использование наночастиц в биомедицине, науке о материалах и электронике – одна из наиболее интенсивно развивающихся областей нанотехнологии [4], при этом особая роль принадлежит металлическим наночастицам, имеющим характерные свойства, существенно отличающие их от объёмных материалов [5]. Процесс производства таких наночастиц может представлять опасность для окружающей среды и человека: для получения наночастиц методом осаждения металлов из солей часто применяют токсичные и агрессивные химические восстановители, например боргидрид натрия и гидразин. Именно поэтому многие учёные, работающие в данной области, одну из своих главных задач видят в том, чтобы найти безопасные методы синтеза объектов нанотехнологий, в том числе с использованием природных восстановителей – экстрактов растений. Например, авторы [6, 7] показали, что в качестве сырья для «зелёного» синтеза наночастиц металлов можно использовать обычный чай.

Чай (*Camellia sinensis*) содержит большое количество биофлавоноидов – природных полифенолов [8], в частности катехины, наиболее распространённым из которых является галлат эпигаллокатехина (EGCG). Все полифенолы, в том числе EGCG, – сильные антиоксиданты и восстановители, а также способны образовывать комплексы с ионами металлов, что облегчает формирование наночастиц и их дальнейшую стабилизацию в золе.

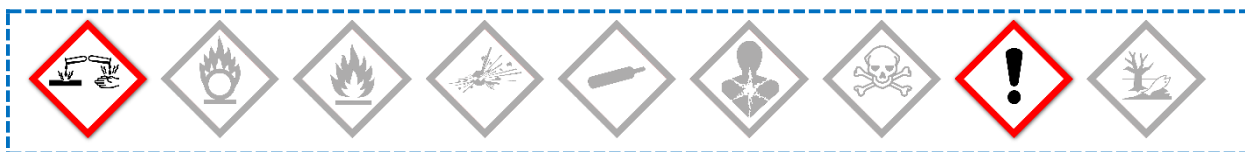


Описание задачи

«Зелёный» синтез красных зольей золота с использованием чая – напиток из сухих листьев растения *Camellia sinensis*.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Чай высшего сорта.
3. Золотохлористоводородная кислота, $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 250 мл – 2 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 50 мл – 5 шт.
3. Стеклянная колба для фильтрования объёмом 250 мл – 1 шт.
4. Стеклянный фильтр – 1 шт.
5. Фильтровальная бумага «синяя лента».
6. Стеклянная палочка – 1 шт.
7. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
8. Электроплитка с закрытой спиралью.
9. Магнитная мешалка (опционально).
10. Сушильный шкаф.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

1. «Стакан чая»

2–3 г чая (или один пакетик фасованного чая) помещают в стеклянный стаканчик, заливают 200 мл холодной воды, ставят на плитку и доводят до кипения (не кипятить!). Раствор в горячем виде фильтруют через фильтр «синяя лента».

2. «Зелёный» синтез

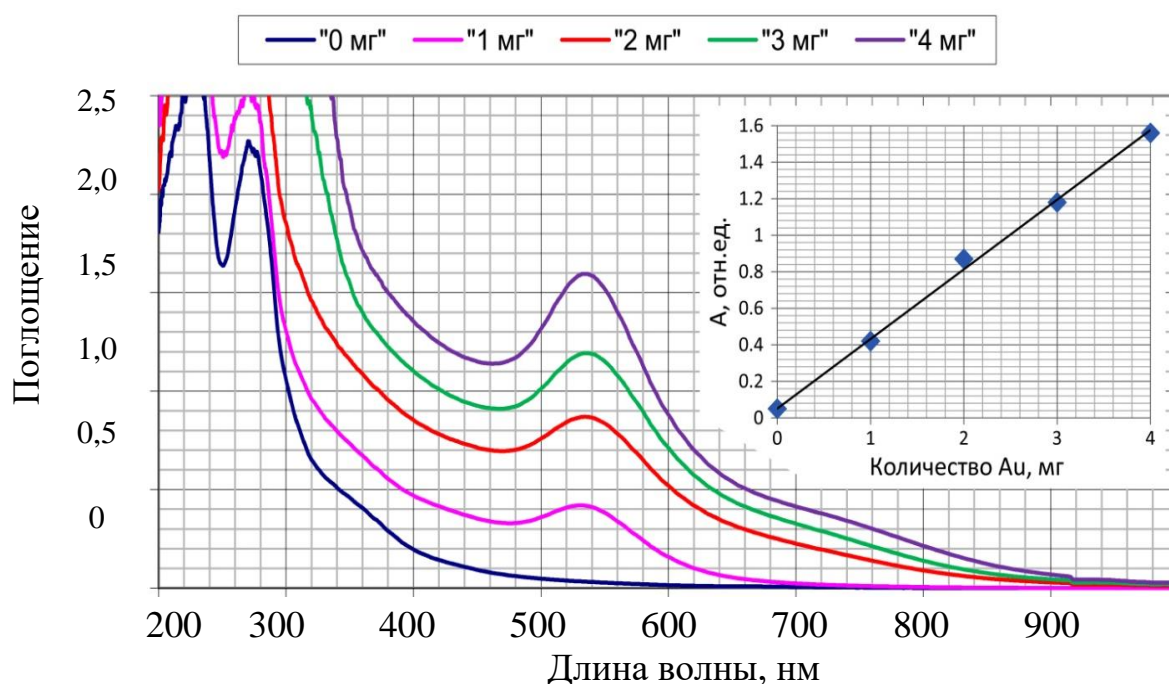
Отбирают 10 мл полученного раствора, переносят в другой стаканчик и доводят водой до 200 мл. Делят раствор на пять частей: по 40 мл в пять маленьких стеклянных стаканчиков. В стаканчики добавляют $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (например, водный раствор с содержанием золота 1 мг/мл) в количестве: в 1-й стаканчик – ничего, во 2-й стаканчик – 1 мг, в 3-й стаканчик – 2 мг, в 4-й стаканчик – 3 мг, в 5-й стаканчик – 4 мг. Быстро перемешивают содержимое стаканчиков и оставляют их стоять. Через несколько минут раствор (изначально желтоватый) в стаканчиках 2–5 начнёт менять окраску и, наконец, окрасится в оттенки от алого до кирпично-красного. Примерно через 3–4 часа при комнатных условиях (при нагревании быстрее) вся золотохлористоводородная кислота прореагирует и процесс образования золя золота завершится.



3. Наблюдение результатов «зелёного» синтеза

Сравните окраску растворов на просвет или спектрофотометрически (опционально).





Спектры поглощения золей золота, полученных «зелёным» способом из разного количества золотохлористоводородной кислоты

Примечания

1. Нелишне напомнить, что при выполнении химических опытов нельзя пить и принимать пищу. В данном случае это касается остатков неиспользованного чая. Его легко спутать по цвету с раствором золотохлористоводородной кислоты, а водорастворимые соединения золота ядовиты!
2. Аналогичным образом можно получить наночастицы других благородных металлов (серебра, платины, палладия).

Дополнительные факты

В индийской (аюрведической) и китайской народной медицине красное коллоидное золото известно очень давно, и получали его именно описанным способом – восстановлением солей с помощью экстрактов растений. В китайском языке название такого золя состояло из двух слов: *Kim* (золото) и *Yeh* (сок) [9, 10]. Слово «*kimyeh*» (золотой сок) вошло в арабский язык как «*kimīya*» и с определённым артиклем «*al*» стало использоваться для обозначения красного коллоидного золота – «*al kimīya*», позже слово «алхимия» пришло и в западный мир. Так что и древняя алхимия – это тоже нанотехнология.

Полезная литература

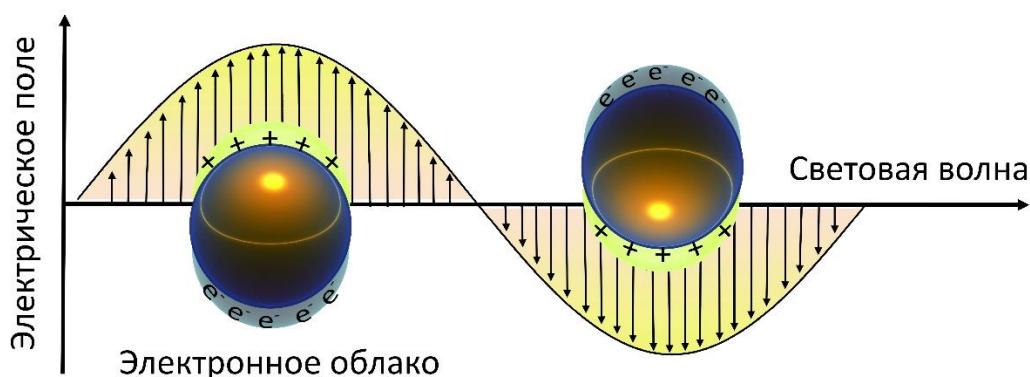
1. Anastas P. T., Warner J. C. Principles of green chemistry // Green chemistry: theory and practice, 1998. P. 29–56.
2. Matlack A. S. Introduction to green chemistry. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2001.
3. Lancaster M. Green chemistry: an introductory text. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2010.
4. Roco M. C. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine // Current Opinion in Biotechnology. 2003. V. 14 (3). P. 337–346.
5. Daniel M. C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology // Chemical Reviews. 2004. V. 104 (1). P. 293–346.
6. Nadagouda M. N., Varma R. S. Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract // Green Chemistry. 2008. V. 10 (8). P. 859–862.
7. Begum N. A., Mondal S., Basu S. et al. Biogenic synthesis of Au and Ag nanoparticles using aqueous solutions of Black Tea leaf extracts // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2009. V. 71 (1). P. 113–118.
8. Wang H., Provan G. J., Helliwell K. Tea flavonoids: their functions, utilisation and analysis // Trends in Food Science & Technology. 2000. V. 11 (4). P. 152–160.
9. Mahdihassan S. The sino-indian origin of chemeia and chumeia as synonyms in grek, signifying alchemy // Ancient Science of Life. 1984. V. 4 (2). P. 116.
10. Richards D. G., McMillin D. L., Mein E. A., Nelson C. D. Gold and its relationship to neurological/glandular conditions // International Journal of Neuroscience. 2002. V. 112 (1). P. 31–53.

Глава 11

НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА КАК ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР

Описание объекта исследований

Как уже отмечалось в главах [5](#), [6](#), [7](#), [8](#), [10](#), характерной особенностью оптических свойств наночастиц благородных металлов (в частности, золота и серебра) является наличие локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Явление ППР лежит в основе нового, быстро развивающегося направления в технологии наносистем, получившего название «наноплазмоника»; применительно к медицине и биологии данное направление перспективно для создания разного рода сенсоров [\[1, 2\]](#), диагностики и лечения опухолей и других заболеваний [\[3, 4\]](#), направленной доставки лекарств [\[5, 6\]](#) и т. д.



Качество оптического сенсора определяется его чувствительностью – тем, какое минимальное изменение концентрации в системе можно зарегистрировать по изменению его окраски, что, в свою очередь, зависит от молярного коэффициента экстинкции вещества. По этому показателю плазмонные частицы значительно превосходят органические красители.

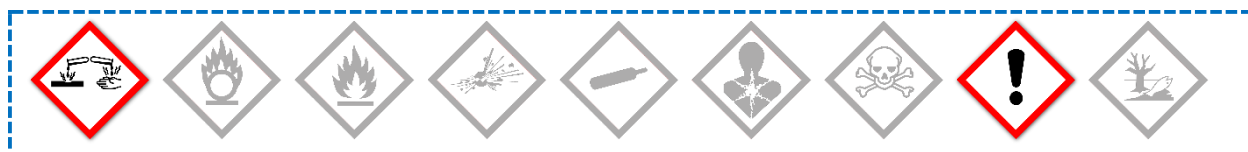
Так, для красителей максимальное значение коэффициента экстинкции находится в пределах $\sim 10^5$ – 10^6 моль⁻¹ см⁻¹ (например, кристаллический фиолетовый имеет $\epsilon = 8.7 \times 10^4$ моль⁻¹ см⁻¹, для Родамина Б $\epsilon \approx 10^5$ моль⁻¹ см⁻¹). При этом для наночастиц золота размером 10 нм коэффициент экстинкции составляет $\epsilon \approx 10^8$ моль⁻¹ см⁻¹, с увеличением размера частиц до 90 нм его значение возрастает до $\epsilon \approx 10^{11}$ моль⁻¹ см⁻¹. Соответственно, сенсоры на основе плазмонных наночастиц будут в 10^3 – 10^5 раз чувствительнее сенсоров на органических красителях!

Описание задачи

Синтез золей золота путём восстановления хлораурата по методу Туркевича и наблюдение поведения наночастиц золота при их использовании в качестве сенсора на электролиты.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Золотохлористоводородная кислота, $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
3. Цитрат натрия трёхзамещённый дигидрат, $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
4. Соль поваренная столовая.
5. Сахароза, сахар-песок столовый.
6. Хромовая смесь (опционально).
7. «Царская водка» (смесь концентрированных HCl и HNO_3 в объёмном соотношении 3:1) для промывки (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 50 мл – 4 шт.
2. Стеклянная пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
3. Набор стеклянных пробирок на штативе.
4. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
5. Магнитная мешалка с нагревом.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

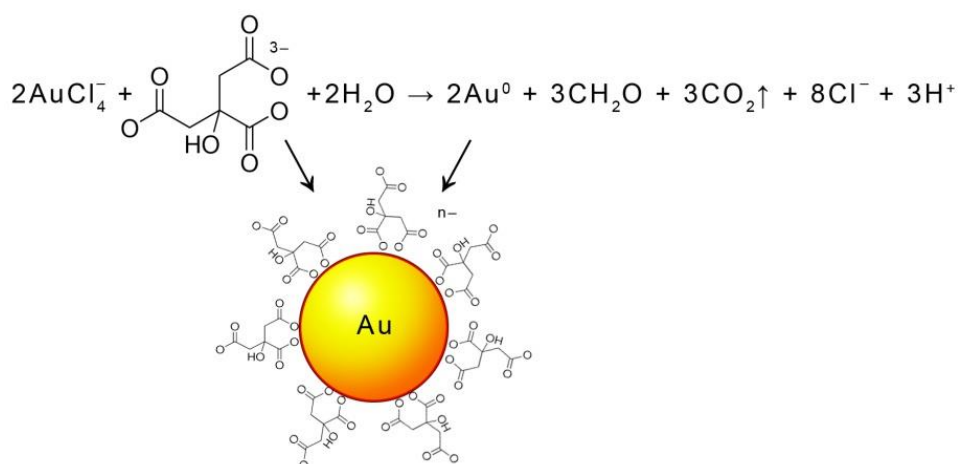
1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

1. Синтез золя наночастиц золота

Готовят исходные растворы золотохлористоводородной кислоты (1 мМ) и цитрата натрия (25 мМ). В стеклянный стаканчик объёмом 50 мл наливают 20

мл раствора $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, помещают в него перемешивающее устройство и устанавливают на магнитную мешалку. После того как содержимое стаканчика на мешалке закипит, в него быстро добавляют 3 мл раствора цитрата натрия. Продолжают нагрев (кипячение) и перемешивание около 10 минут, пока в стаканчике не разовьётся устойчивая рубиновая окраска (при выкипании раствора можно довести его объём до первоначального дистиллированной водой). Готовый золь снимают с мешалки и охлаждают. Согласно «классическому» методу Туркевича [7], синтез золя золота происходит в результате восстановления золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия, последний используется в небольшом избытке, поскольку выступает также в роли стабилизатора золя:



2. Оптический сенсор на электролиты

Готовят исходные растворы: 1 г поваренной (столовой) соли растворяют в 20 мл дистиллированной воды (~1 мМ), 4 г сахарозы (столового сахара) растворяют в 20 мл дистиллированной воды (~1 мМ).

В три пробирки наливают по 2 мл полученного золя золота и добавляют по 2 мл дистиллированной воды. Первую оставляют без изменений, во вторую добавляют 5–10 капель раствора поваренной соли, в третью – такое же количество раствора сахарозы. Сравнивают окраску пробирок на просвет или спектрофотометрически.

Налейте в четвёртую пробирку такое же количество золя золота.

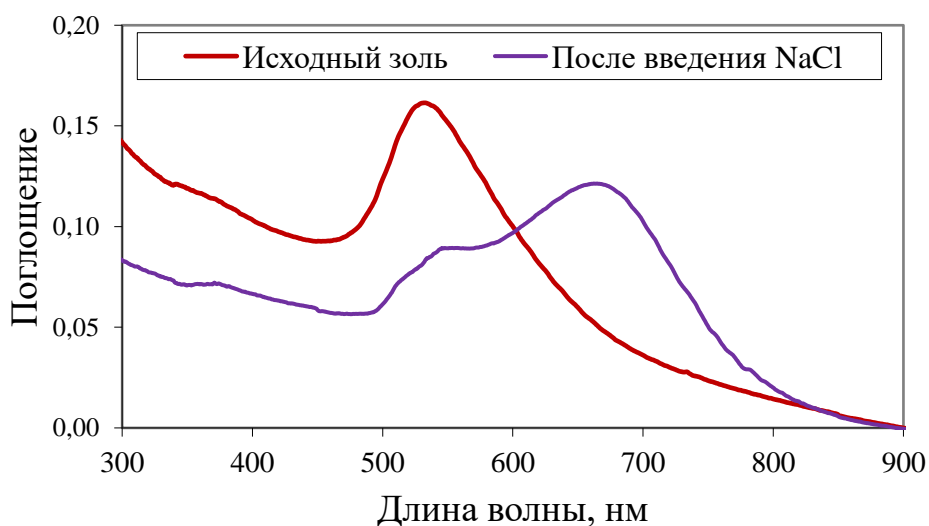


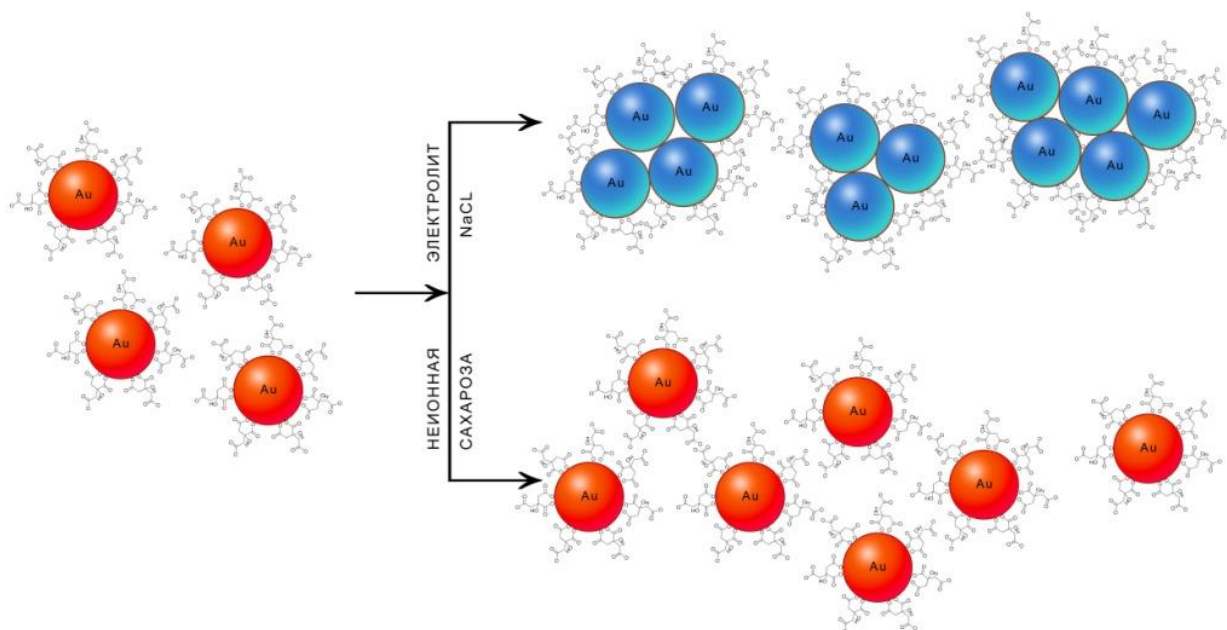
Поэкспериментируйте с золем самостоятельно – попробуйте добавить в него раствор другого ионного или неионного соединения.

Примечания

1. Сам по себе синтез несложен, но предъявляет повышенные требования к качеству реактивов и (особенно!) к чистоте лабораторной посуды. Иногда даже в практически идеальных условиях, при использовании качественных реактивов, синтез не удаётся из-за плохо помытых стаканчиков и перемешивающих устройств. Поэтому всё оборудование следует вымыть сначала любым моющим средством для посуды, затем хромовой смесью (Осторожно!) и несколько раз дистиллированной водой. Если в этой посуде ранее уже проводили синтез наночастиц золота или серебра, рекомендуется дополнительно промыть её «царской водкой» – смесью концентрированных соляной (32–35 мас. %) и азотной (65–68 мас. %) кислот, взятых в соотношении 3:1 по объёму (опционально). (Осторожно, едкое! Работать в перчатках и защитных очках!)

2. Золь золота, полученный по методу Туркевича, стабилизирован за счёт электростатического отталкивания цитратных групп, адсорбированных на поверхности частиц. В присутствии неионных соединений (сахароза) устойчивость коллоидной системы не изменяется (иногда даже повышается). Напротив, посторонние ионы в растворе уменьшают толщину двойного электрического слоя на поверхности частиц, и агрегативная устойчивость падает (частицы слипаются). При сближении частиц на расстояние менее 0.1 их диаметра красный цвет золя изменяется на пурпурный и синий, а полоса поглощения уширяется и сдвигается в длинноволновую область:





3. Коагулирующая способность электролита характеризуется порогом коагуляции, т. е. минимальной концентрацией электролита, добавленного к коллоидному раствору, вызывающей его коагуляцию. По эмпирическому правилу Шульце–Гарди, порог коагуляции определяется в основном зарядом противоионов: соотношение порогов коагуляции одно-, двух- и трёхзарядных противоионов приблизительно равно 1:0.016:0.0013 (соответственно, отношение обратных величин – коагулирующей способности – составляет 1:60:700).

4. Исходные растворы могут храниться в посуде из тёмного стекла в прохладных условиях: раствор цитрата натрия – не более полугода, раствор золотохлористоводородной кислоты – не более недели. А вот золь коллоидного золота достаточно устойчив: в Лондоне, в музее Королевского института Великобритании, хранятся две склянки с коллоидными растворами золота, полученными М. Фарадеем ещё в первой половине XIX в.

Дополнительные факты

■ Использование наночастиц золота в качестве оптического селективного сенсора в медицине основано на аналогичном подходе. В 1980 г. Дж. Лойверинг с соавторами [8] предложили новый метод, названный ими «иммуноанализ на частицах золя» (sol particle immunoassay, SPIA). Молекулы цитрата на поверхности наночастиц меняют на биологические молекулы, например антитела [9]. Коагуляцию (укрупнение частиц) такого золя будут вызывать не электролиты, а соответствующие биологические маркеры неблагоприятных процессов. Дальнейшая агрегация и изменение

плазмонной полосы золота аналогичны исследованным на примере цитрата и электролитов. С помощью таких экспресс-тестов можно регистрировать, например, наличие ряда заболеваний (рак, туберкулёз, ВИЧ и пр.) на самых ранних стадиях их развития [10]. Ряд особо опасных заболеваний имеют короткий инкубационный период и склонны к эпидемическому распространению. В этом случае очень важно уметь быстро распознать носителя болезни с целью его локализации и лечения. Так, экспресс-тест, основанный на агрегации наночастиц золота и изменении цвета пробы, был предложен для идентификации заболевших атипичной пневмонией при эпидемии в Юго-Восточной Азии [10].

■ Многие экспресс-тесты на беременность в основе диагностики используют описанный принцип [11]. Например, с помощью конъюгата наночастиц золота и соответствующих антител тест-полоски компании Ulti Med регистрируют уровень «гормона беременности» – хорионического гонадотропина человека (ХГЧ) в моче. ХГЧ состоит из двух субъединиц: α и β . В одном из участков бумажной тест-полоски в виде линии иммобилизованы α -субъединицы ХГЧ, а в другом – наночастицы золота с моноклональными антителами, специфичными к β -субъединице ХГЧ. Когда полоска погружена в мочу, наночастицы золота перемещаются вдоль полоски за счёт капиллярных сил. Если моча содержит ХГЧ (т. е. если женщина беременна), β -субъединицы ХГЧ связываются с мечеными золотыми наночастицами и при достижении места локализации α -субъединиц α - и β -субъединицы соединяются, образуя комплекс золота-ХГЧ. Если концентрация ХГЧ достаточно высока, комплекс проявляется в виде красной линии, это свидетельствует о том, что женщина беременна. Остальные частицы золота связываются со второй линией, что указывает на правильность выполнения теста (положительного или отрицательного).



Полезная литература

1. Willets K. A., Van Duyne R. P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing // *Annual Review of Physical Chemistry*. 2007. V. 58. P. 267–297.
2. Anker J. N., Hall W. P., Lyandres O. et al. Biosensing with plasmonic nanosensors // *Nature Materials*. 2008. V. 7 (6). P. 442–453.
3. Zharov V. P., Kim J. W., Curiel D. T., Everts M. Self-assembling nanoclusters in living systems: application for integrated photothermal nanodiagnostics and nanotherapy // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2005. V. 1 (4). P. 326–345.
4. Huang X., Jain P. K., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles // *Lasers in Medical Science*. 2008. V. 23 (3). P. 217–228.
5. Song J., Zhou J., Duan H. Self-assembled plasmonic vesicles of SERS-encoded amphiphilic gold nanoparticles for cancer cell targeting and traceable intracellular drug delivery // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. V. 134 (32). P. 13458–13469.
6. Han G., Ghosh P., Rotello V. M. Functionalized gold nanoparticles for drug delivery // *Nanomedicine*. 2007. V. 2 (1). P. 113–123.
7. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discussions of the Faraday Society*. 1951. V. 11. P. 55–75.
8. Leuvering J. H., Thal P. J. H. M., Waart M. V. D., Schuurs A. H. W. M. Sol particle immunoassay (SPIA) // *Journal of Immunoassay*. 1980. V. 1 (1). P. 77–91.
9. Wu S. H., Wu Y. S., Chen C. H. Colorimetric sensitivity of gold nanoparticles: minimizing interparticular repulsion as a general approach // *Analytical Chemistry*. 2008. V. 80 (17). P. 6560–6566.
10. Lin M., Pei H., Yang F. et al. Applications of gold nanoparticles in the detection and identification of infectious diseases and biothreats // *Advanced Materials*. 2013. V. 25 (25). P. 3490–3496.
11. Rojanathanes R., Sereemasapun A., Pimpha N. et al. Gold nanoparticle as an alternative tool for a urine pregnancy test // *Taiwanese Journal of Obstetrics and Gynecology*. 2008. V. 47(3). P. 296–299.

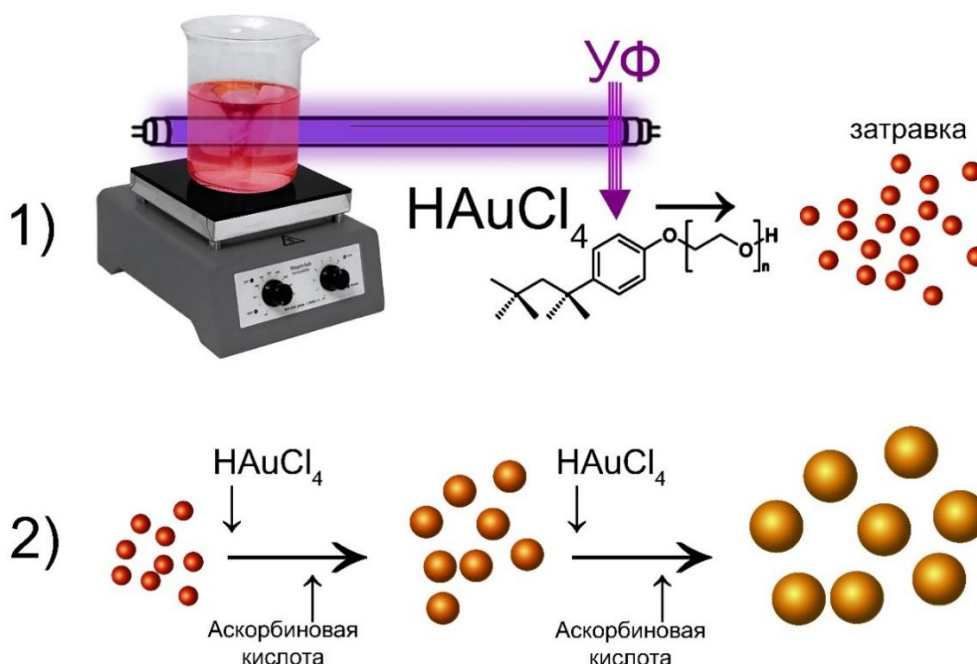
Глава
12**СФЕРИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ
ЗОЛОТА КОНТРОЛИРУЕМОГО
РАЗМЕРА****Описание объекта исследований**

Плазмонный резонанс в наночастицах металлов (см. главы [5](#), [6](#), [7](#), [8](#), [10](#), [11](#)) зависит от многих параметров; для однотипных частиц одинаковой формы (например, сферических) положение максимума полосы поглощения определяется прежде всего их размером. Следовательно, управляя ростом наночастиц в процессе синтеза, можно целенаправленно управлять их плазмонными свойствами и таким образом решать разнообразные задачи наноплазмоники.

Существует множество приёмов, позволяющих получать сферические наночастицы золота заданного диаметра. Основное требование для такого рода синтезов – в процессе роста частиц не должны образовываться новые центры нуклеации, а все ионы золота должны расходоваться на дорастивание уже существующих в растворе наночастиц. Поэтому синтез сферических наночастиц золота заданного размера обычно проводят в две стадии: на первой синтезируют мелкие наночастицы, которые являются зародышами, или затравками, для более крупных; на второй – дорастивают эти мелкие частицы. На разных стадиях должны быть использованы разные восстанавливающие агенты: более сильные для нуклеации и более слабые для роста. Так, для синтеза моодисперсных затравочных частиц достаточно часто используют цитратный метод Френса [\[1\]](#) (модифицированный метод Туркевича, см. главу [11](#)). Иногда этот метод используют и для дорастивания частиц [\[2\]](#), но чаще для этого применяют более мягкие восстанавливающие агенты, например гидрохлорид гидроксилamina [\[3\]](#). Использование сильного восстанавливающего агента на обеих стадиях или неполное расходование агента (часть его остаётся в системе после синтеза затравок) может привести к созданию новых центров нуклеации.

Для улучшения выхода наночастиц требуемого размера и снижения их полидисперсности предпочтительно применять в качестве восстановителя на первой стадии нестойкие вещества (боргидрид натрия) либо использовать физические факторы воздействия на систему (свет, нагрев, микроволновое излучение), которые можно исключить на второй стадии. Например, в водном

растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ) или полимеров, которые сами по себе не являются восстановителями, хлораурат-ион склонен к фотохимическому восстановлению под действием УФ-излучения [4, 5]. При дальнейшем доращивании частиц путём введения дополнительно хлораурат-ионов и «мягких» восстановителей ПАВ будут выступать в роли стабилизатора, не влияя на нуклеацию и рост частиц. Используя на стадии фотовосстановления в качестве ПАВ оксиэтилированный октилфенол (Triton X-100, см. главу 2) [5], после доращивания можно синтезировать добротные золи наночастиц золота фиксированного размера в диапазоне 20–100 нм [6, 7] и исследовать их свойства.



Принципиальная схема данного синтеза выглядит следующим образом (см. рисунок). На первой стадии хлораурат-ион в водном растворе Triton X-100 (ТХ-100) под действием ультрафиолетового излучения восстанавливается с образованием монодисперсного гидрозоль золота, содержащего мелкие частицы Au^0 . В качестве источника УФ-излучения можно использовать обычную кварцевую бактерицидную лампу, например DELUX T8 36W G13 (максимум излучения на длине волны 253.7 нм). На второй стадии в раствор полученных наночастиц дополнительно вводят хлораурат-ион (в виде золотохлористоводородной кислоты) и затем – аскорбиновую кислоту.

Размер (диаметр) образующихся наночастиц золота (d) можно целенаправленно регулировать, исходя из диаметра наночастиц исходной затравки (d_0) [7]:

$$d = d_0 \sqrt[3]{\frac{[Au^{3+}] + [Au^0]}{[Au^0]}}$$

В этом уравнении $[Au^0]$ – количество молей исходного золота в затравке, $[Au^{3+}]$ – количество молей добавленной золотохлористоводородной кислоты.

Описание задачи

Синтез золей, содержащих наночастицы золота заданного размера, и исследование их оптических свойств.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Золотохлористоводородная кислота, $HAuCl_4 \cdot xH_2O$.
3. Аскорбиновая кислота, $C_6H_8O_6$.
4. Triton X-100, t-Oct- $C_6H_4-(OCH_2CH_2)_xOH$, $x = 9-10$.
5. «Царская водка» (смесь концентрированных HCl и HNO_3 в объёмном соотношении 3:1) для промывки, см. примечание к главе [11](#) (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Кварцевый стакан или колба объёмом 100 мл – 1 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 50 мл – 5–6 шт.
3. Стеклянная пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
4. Набор стеклянных пробирок на штативе.
5. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
6. Магнитная мешалка.
7. Бактерицидная кварцевая УФ-лампа (например, DELUX T8 36W G13).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Прибор для анализа золей методом динамического светорассеяния.
3. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

1. Синтез затравочного золя золота

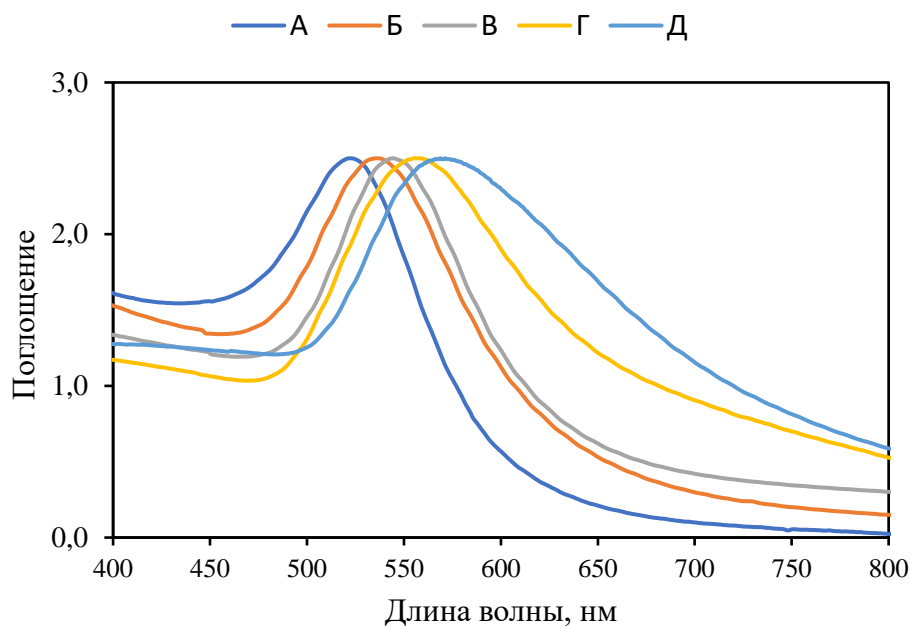
Готовят исходные растворы золотохлористоводородной кислоты (1 мМ) и Triton X-100 (11 мМ). В кварцевый стакан или кварцевую колбу объёмом 100 мл наливают 5 мл раствора золотохлористоводородной кислоты и доводят до 50 мл раствором TX-100. Таким образом получают раствор, содержащий примерно 10^{-4} М HAuCl_4 и 10^{-2} М TX-100. В стакан помещают перемешивающее устройство и устанавливают на магнитную мешалку, которую размещают в непосредственной близости от УФ-лампы (расстояние лампы от колбы 3–5 см). Включают лампу и мешалку; в течение 1 часа (в зависимости от мощности лампы) развивается ярко-розовая окраска, свидетельствующая об образовании золя золота.

2. Синтез зольей золота, содержащих наночастицы разного размера

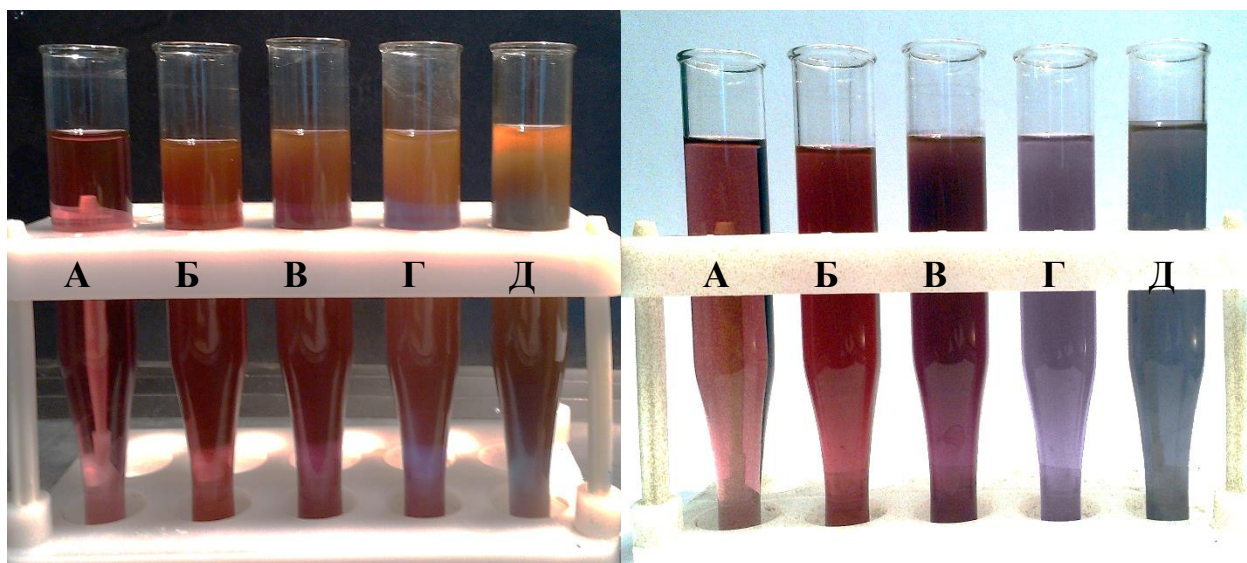
Готовят исходный 0.1 М раствор аскорбиновой кислоты. В ряд стеклянных стаканчиков объёмом 50 мл с помощью стеклянной пипетки переносят некоторое количество затравочного золя наночастиц золота (10^{-7} М золота в 1 мл). Например, в первый стаканчик помещают 3 мл золя, во второй – 5 мл, в третий – 10 мл, в четвёртый – 20 мл. В стаканчики добавляют исходный раствор золотохлористоводородной кислоты (10^{-6} М золота в 1 мл): в первый – 47 мл, во второй – 45 мл, в третий – 40 мл, в четвёртый – 30 мл. В каждый стаканчик медленно, по каплям добавляют 1–2 мл раствора аскорбиновой кислоты. В течение нескольких минут внешний вид зольей изменяется, что свидетельствует об изменении размера наночастиц.

3. Исследование оптических свойств зольей золота, содержащих частицы разного размера

Визуально или с помощью доступных приборов изучают полученные золи золота. Нормированные спектры поглощения полученных зольей приведены на рисунке. Затравочные частицы А имеют размер около 20 нм, $\lambda_{\text{max}} = 523$ нм; после дорацивания их размер увеличивается. В нашем случае: частицы Б – 50 нм, $\lambda_{\text{max}} = 535$ нм; частицы В – 70 нм, $\lambda_{\text{max}} = 546$ нм; частицы Г – 90 нм, $\lambda_{\text{max}} = 561$ нм; частицы Д – 100 нм, $\lambda_{\text{max}} = 576$ нм. Видно также, что помимо смещения положения максимума полосы поглощения (λ_{max}) с ростом размера наночастиц существенно возрастает и светорассеяние (в спектрах увеличивается длинноволновое плечо).



Данный эффект особенно хорошо заметен при визуальном осмотре полученных золей (см. фотографии). Если на светлом фоне в проходящем свете золи выглядят яркоокрашенными, то на тёмном фоне в отражённом свете золи (кроме первого) выглядят одинаково – золотисто-непрозрачными.



Примечания

1. Синтез золей золота предъявляет повышенные требования к качеству исходных реактивов, воды и к чистоте посуды. Всю стеклянную посуду желательно предварительно промыть «царской водкой» (см. примечания к главе [11](#)).

2. Вместо Triton X-100 (оксиэтилированный октилфенол) можно использовать Неонол АФ 9–12 (оксиэтилированный нонилфенол), более доступный многотоннажный промышленный продукт.

3. Размер затравочных частиц можно регулировать путём изменения соотношения исходных реагентов – золотохлористоводородной кислоты и Triton X-100. Например, в растворах с концентрацией Au(III) 0.4×10^{-4} и 5×10^{-4} М в присутствии 10^{-2} М ТХ-100 образуются частицы диаметром 5.6 и 23 нм соответственно. В растворе с концентрацией Au(III) 0.4×10^{-4} М в присутствии 7.93×10^{-4} М ТХ-100 образуются наночастицы размером 9 нм. И в том, и в другом случае для золей характерно очень узкое распределение частиц по размеру [6].

4. По мнению авторов [6], сама по себе аскорбиновая кислота в водном растворе ТХ-100 не восстанавливает хлораурат-ион до металла; для начала кристаллизации золота необходима затравка, т. е. присутствие в растворе наночастиц. Тем не менее при значительном избытке аскорбиновой кислоты восстановление золота может происходить и в отсутствие затравки. Поэтому для получения наночастиц с заданным размером раствор аскорбиновой кислоты нужно добавлять медленно, по каплям, делая интервалы по 2–4 минуты, до тех пор, пока внешний вид раствора не перестанет изменяться.

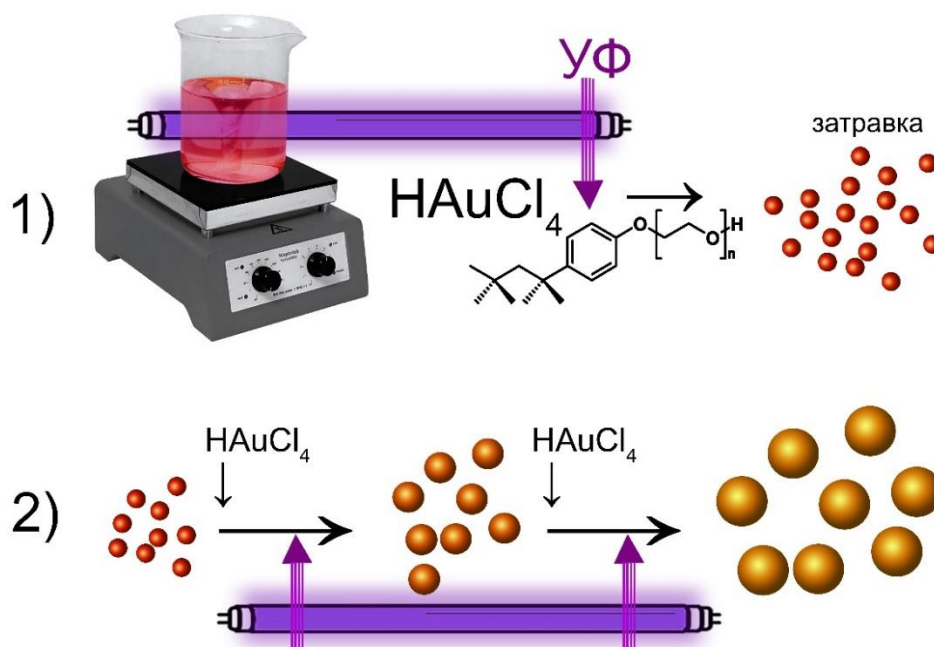
5. При дорацивании наночастиц (при добавлении аскорбиновой кислоты) не рекомендуется пользоваться перемешивающим устройством, лучше распределять раствор восстановителя по объёму золя покачиванием стаканчика.

Дополнительные факты

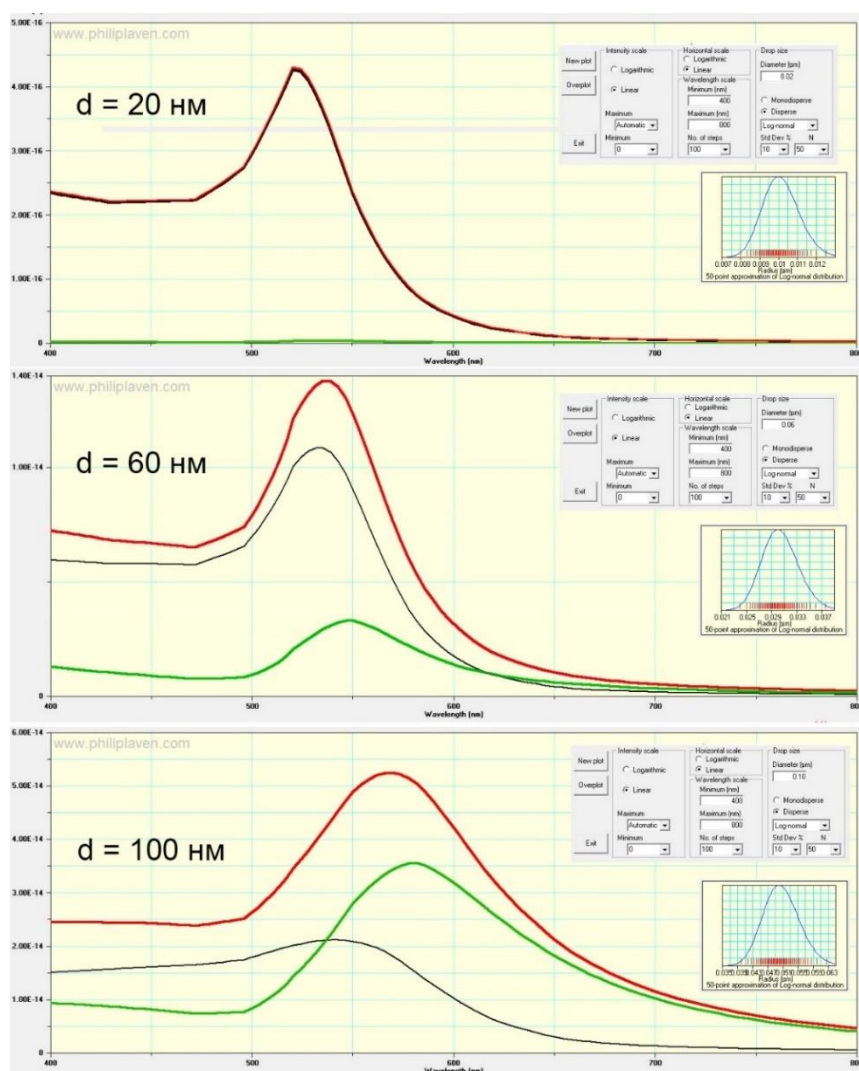
■ Дорацивание частиц золота по описанной методике – автокаталитический процесс, идущий преимущественно на поверхности металла, т. е. с ростом частиц процесс ускоряется. Таким образом, протокол синтеза можно изменить и последовательно синтезировать частицы разного размера в одной колбе. В этом случае предлагается использовать в качестве затравки всю порцию наночастиц золота, синтезированных фотохимическим способом, а раствор золотохлористоводородной и аскорбиновой кислот добавлять частями, каждый раз отбирая аликвоту образовавшегося золя (как на рисунке в начале настоящей главы).

■ Процесс фотовосстановления золота в растворе ПАВ также является автокаталитическим, он существенно ускоряется после нуклеации.

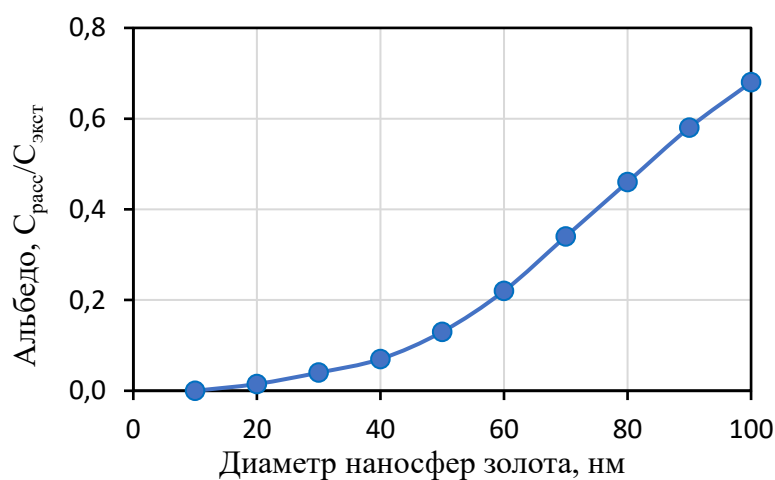
Следовательно, при дорастивании наночастиц золота можно не использовать сторонний восстановитель, а после добавления расчётного количества хлораурат-иона в затравочный раствор снова перенести его в кварцевый стаканчик и продолжить УФ-облучение до завершения роста наночастиц [7]. Тогда принципиальная схема синтеза будет выглядеть следующим образом:



■ Экстинкция (снижение интенсивности проходящего светового потока) является брутто-величиной, которая складывается из поглощения, отражения и рассеяния света. Согласно теории оптических свойств плазмонных частиц (частный случай теории Ми [8]), основной вклад в экстинкцию золей вносят поглощение и светорассеяние; соотношение между этими факторами зависит от свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды, но прежде всего – от размера частиц. Рекомендуем ознакомиться с бесплатной программой MiePlot [9], в которой можно моделировать оптические свойства водных золей золота. На рисунке расчёт выполнен для золей, близких к реальным, с дисперсией диаметра частиц 20%. При этом видно, что вклад поглощения (чёрная кривая) и рассеяния (зелёная кривая) в экстинкцию (красная кривая) зависит от диаметра частиц. Если для наночастиц диаметром 20 нм вклад светорассеяния близок к нулю (верхний спектр), то для наночастиц диаметром 60 нм он уже составляет около четвертой части экстинкции, а для наночастиц диаметром 100 нм вдвое превосходит вклад от светопоглощения (см. рисунок).

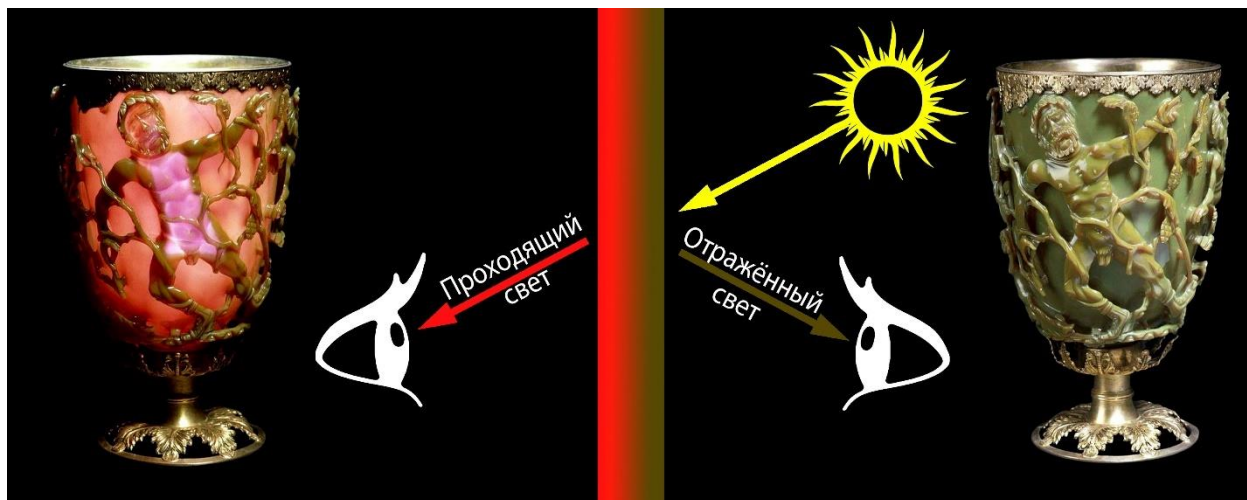


Расчётная зависимость альбеда (отношения рассеяния к экстинкции) сферических наночастиц золота от их диаметра приведена на графике:



■ Ещё в древние времена стеклодувы умели использовать оптические свойства твёрдых золь наночастиц золота разного размера, примером тому может служить римский кубок Ликурга IV века, который хранится

в Британском музее. Его окраска (как и окраска полученных нами водных золей) зависит от освещения. Если рассматривать кубок в отражённом свете, он выглядит непрозрачным и оливково-зеленым, а если в проходящем – то полупрозрачным, красным и фиолетовым.



Полезная литература

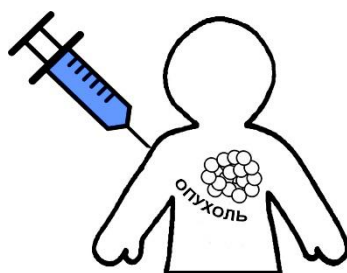
1. Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions // *Nature*. 1973. V. 241. P. 20–22.
2. Jenkins J. A., Wax T. J., Zhao J. Seed-mediated synthesis of gold nanoparticles of controlled sizes to demonstrate the impact of size on optical properties // *Journal of Chemical Education*. 2017. V. 94. P. 1090–1093.
3. Leng W., Pati P., Vikesland P. J. Room temperature seed mediated growth of gold nanoparticles: mechanistic investigations and life cycle assessment // *Environmental Science: Nano*. 2015. V. 2 (5). P. 440–453.
4. Zhou Y., Wang C. Y., Zhu Y. R., Chen Z. Y. A novel ultraviolet irradiation technique for shape-controlled synthesis of gold nanoparticles at room temperature // *Chemistry of Materials*. 1999. V. 11 (9). P. 2310–2312.
5. Pal A. Photoinitiated gold sol generation in aqueous Triton X-100 and its analytical application for spectrophotometric determination of gold // *Talanta*. 1998. V. 46 (4). P. 583–587.
6. Sau T. K., Pal A., Jana N. R. et al. Size controlled synthesis of gold nanoparticles using photochemically prepared seed particles // *Journal of Nanoparticle Research*. 2001. V. 3 (4). P. 257–261.
7. Mallick K., Wang Z. L., Pal T. Seed-mediated successive growth of gold particles accomplished by UV irradiation: a photochemical approach for size-controlled synthesis // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2001. V. 140 (1). P. 75–80.
8. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // *Annalen der Physik (Leipzig)*. 1908. B. 330. S. 377–445.
9. <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>

Глава 13

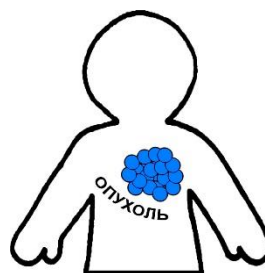
ЗОЛОТЫЕ НАНОЗВЁЗДЫ

Описание объекта исследований

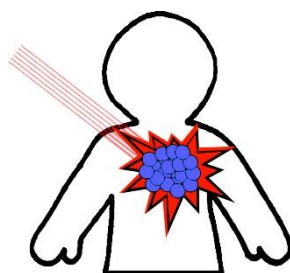
Поверхностный плазмонный резонанс (см. выше) сопровождается целым рядом оптических и физико-химических явлений – например, наночастицы можно избирательно нагревать. Положение плазмонного максимума у наночастиц золота можно менять за счёт изменения их формы и размера. А ещё золото – благородный металл, и вследствие своей химической инертности наночастицы Au имеют сравнительно низкую токсичность. Благодаря таким свойствам наночастицы золота широко применяются в диагностике и терапии ряда социально значимых заболеваний. Например, при лечении рака.



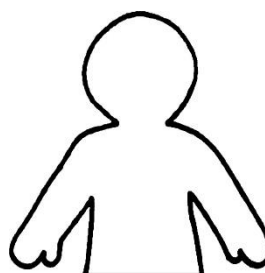
Введение фотосенсибилизатора
(краситель или наночастицы)



Избирательное накопление
сенсибилизатора в опухоли



Лазерная активация
фотосенсибилизатора



Опухоль избирательно
уничтожена

Фототерапия опухолей – сравнительно новое направление в онкологии. Оно основано на уничтожении злокачественных новообразований за счёт взаимодействия светового излучения с особым препаратом-сенсибилизатором, предварительно введённым в зону онкогенеза. Такое взаимодействие вызывает образование токсичных (поражающих) факторов: например, активных форм кислорода (при фотодинамической терапии) или температуры (при фототермической терапии). В качестве сенсибилизаторов

для фотодинамической терапии обычно используют органические красители, которые при возбуждении светом способствуют образованию особой активной формы кислорода – так называемого синглетного кислорода, убивающего раковые клетки. В качестве сенситизаторов при фототермической терапии используют наночастицы золота, которые за счёт плазмонного резонанса при возбуждении светом способны разогреваться и термически убивать раковую клетку.

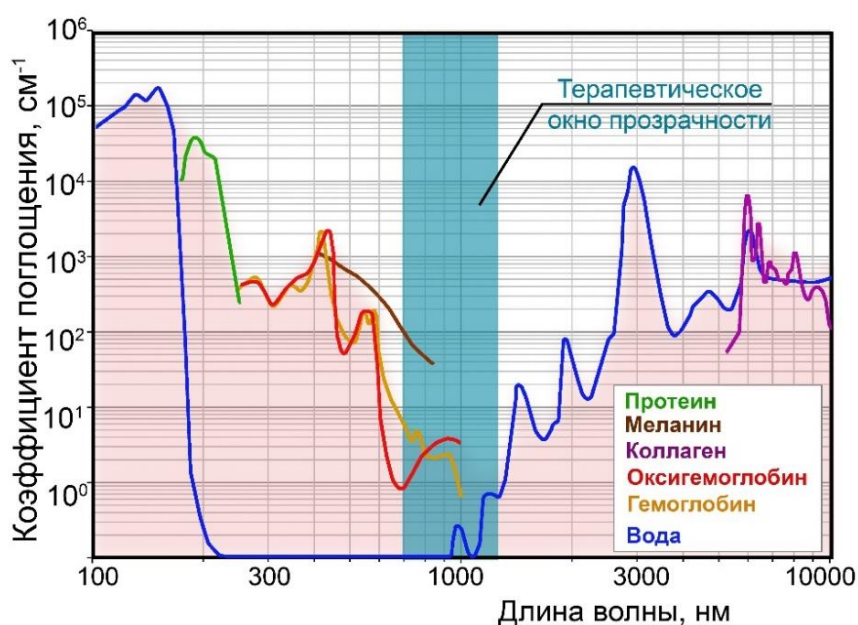


Другой обязательный компонент фототерапии – это свет, которым облучают опухоль. Если вы когда-нибудь светили фонариком через кожу, то видели, что белый луч фонарика становится красным. Это происходит не из-за цвета крови, а потому, что красное и инфракрасное (ИК) излучение лучше проходит сквозь ткани, остальные части

спектра луча фонарика рассеиваются и поглощаются. Биологические ткани имеют «окна прозрачности», через которые свет способен максимально глубоко проникать в опухоль, и эти «окна» расположены в диапазоне длин волн 600–1000 нм. Для фототерапии обычно используют светодиодные лазеры, работающие на границе ИК-области (630–700 нм). У «классических» сферических наночастиц золота есть один существенный недостаток – их плазмонный резонанс

находится в видимом диапазоне от 520 нм (мелкие частицы диаметром 10–15 нм) до 570 нм (частицы диаметром 100 нм), сферические наночастицы золота не реагируют на излучение с красной длиной волны. И всё же выход был найден – оказалось, что

максимум плазмонной полосы поглощения наночастиц золота сложной



геометрии или структуры (наностержни, нанооболочки, нанозвёзды) может располагаться в диапазоне прозрачности биологических тканей. Например, золотые нанозвёзды размером 100 нм имеют плазмонный пик не при 570, а при 680 нм, что точно соответствует одному из окон прозрачности биологических тканей и длине волны терапевтического лазера.

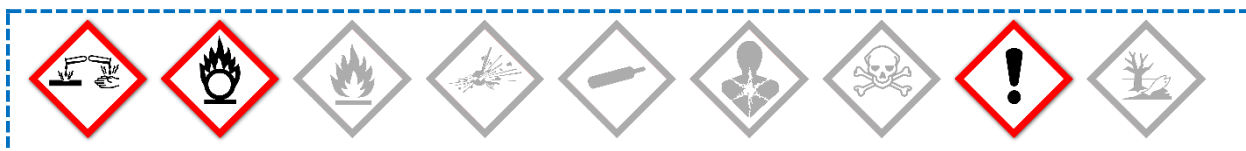
Для эффективной фототерапии препарат-сенситизатор должен избирательно накапливаться в опухоли. Обычно с этой целью используют специальные векторы, которые направляют сенситизатор к цели (например, антигены или производные фолиевой кислоты). Наночастицы золота сами по себе могут собираться в зоне онкогенеза, это явление происходит из-за того, что сосуды в опухоли имеют небольшие щели, а лимфатический дренаж из опухоли затруднён; эффект называется повышенной проницаемостью и удержанием (enhanced permeability and retention — EPR) [1]. Более того, если на поверхности наночастицы золота закрепить молекулы органического красителя-сенситизатора, они тоже будут избирательно накапливаться в опухоли вместе с наночастицами [2], при этом совместное применение фотодинамической и фототермической терапии значительно повышает эффективность лечения рака. Таким образом, золотые наночастицы — перспективный материал для фототерапии злокачественных образований.

Описание задачи

Простой одностадийный синтез золотых нанозвёзд с регулируемым плазмонным резонансом. Предполагаемая возможная сфера использования наночастиц — биомедицина, поэтому исходные вещества для синтеза выбраны из числа нетоксичных.

Реактивы, необходимые для работы

1. Золотохлористоводородная кислота, $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (раствор с содержанием золота 1–10 мг/мл).
2. Натриевая соль 4-(2-оксиэтил)1-пиперазинэтансульфоновой кислоты (HEPES-Na).
3. Вода дистиллированная.
4. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ (опционально).
5. «Царская водка» (смесь концентрированных HCl и HNO_3 в объёмном соотношении 3:1) для промывки (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.
2. Мерный цилиндр объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Стеклянная палочка – 1 шт.
4. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
5. Магнитная мешалка.
6. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

HEPES – популярный pH-буфер в биохимических исследованиях и при выращивании клеточных культур (соль HEPES-Na малотоксична, и её значение pK_a близко к физиологическому значению pH 7.5). Пиперазиновая группа молекулы HEPES способна генерировать азотсодержащий свободный радикал, восстанавливающий ионы золота ($AuCl_4^-$), а также стимулирующий образование разветвлённой структуры на поверхности золотой наночастицы, что позволяет с высоким выходом (~92%) и в одну стадию получать в водном растворе стабильные золи частиц золота, имеющих отрицательную кривизну поверхности [3, 4]. В свою очередь, поливинилпирролидон (популярный в медицине полимер) блокирует поверхность золота и останавливает образование «лучей» на поверхности; применение ПВП позволяет с высоким выходом получать золотые наночастицы, имеющие положительную кривизну поверхности. Сочетанием этих двух ингредиентов можно регулировать образование лучей на поверхности золотой наночастицы и таким образом управлять положением плазмонного резонанса.

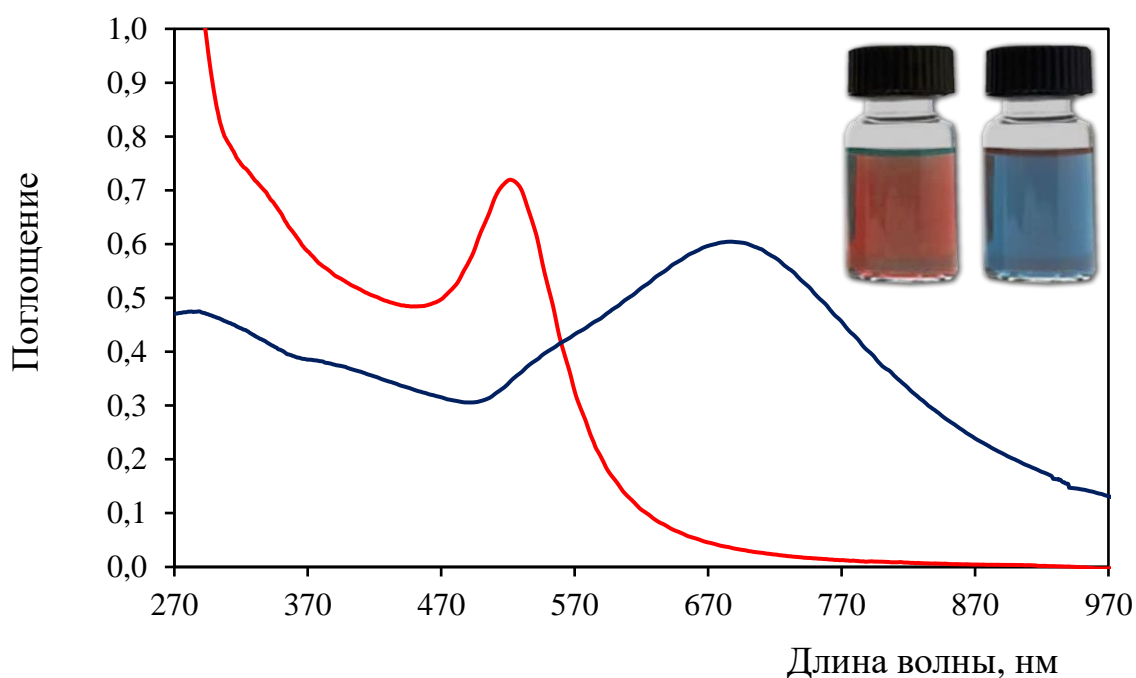
1. Синтез наночастиц золота с отрицательной кривизной поверхности

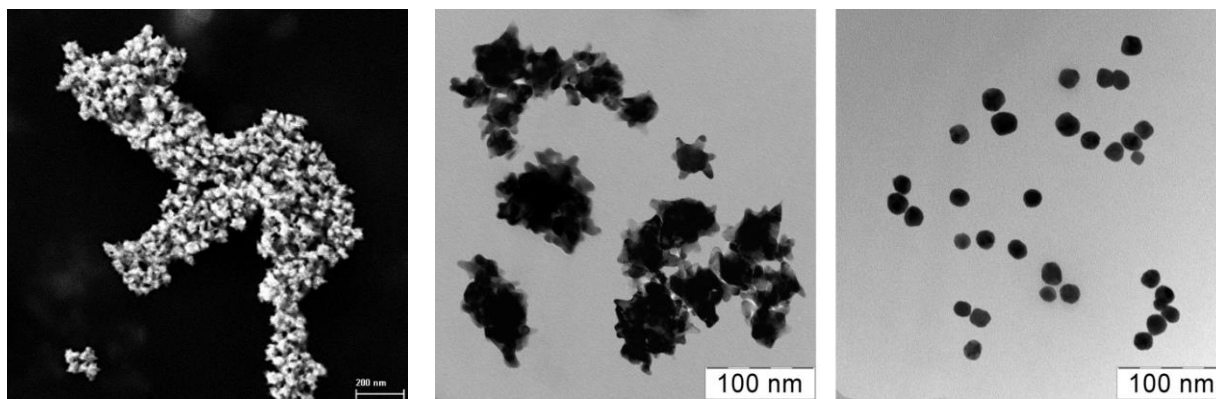
Стеклянную посуду промывают «царской водкой» (Осторожно, едкое! Работать в перчатках и защитных очках!) и затем несколько раз дистиллированной водой. Наливают в стакан 100 мл дистиллированной воды

и растворяют в ней 1 г HEPES-Na, чтобы получить ~ 0.04 М раствор (буферный раствор HEPES не цитотоксичен до концентрации 0.05 М). С помощью пипетки в стакан добавляют 5 мг золота (в пересчете на металл) в виде водного раствора HAuCl_4 (1–2 мл раствора). Стакан устанавливают на магнитную мешалку и интенсивно перемешивают раствор 20 минут при комнатной температуре, затем останавливают мешалку. В течение 1 часа развивается окраска – последовательно от розовой до тёмно-синей. После формирования наночастиц для стабильности золя в него можно добавить 100 мг ПВП.

2. Синтез наночастиц золота с положительной кривизной поверхности

Стеклянную посуду промывают, как в п. 1. Наливают в стакан 100 мл дистиллированной воды и растворяют в ней 1 г HEPES-Na. В раствор сразу добавляют 100 мг ПВП и перемешивают стеклянной палочкой до растворения. С помощью пипетки в стакан добавляют 5 мг золота в виде водного раствора HAuCl_4 . Стакан устанавливают на магнитную мешалку и интенсивно перемешивают раствор 20 минут при комнатной температуре, затем останавливают мешалку. В течение 1 часа развивается окраска – от розовой до ярко-алой. Далее цвет раствора не изменяется.





На микрофотографиях показаны наночастицы золота, полученные методами, описанными в п. 1 (слева и в центре – «синий золь») и п. 2 (справа – «красный золь»).

Примечание

В англоязычной литературе форму таких частиц часто сравнивают с морскими ежами, их называют «nano-urchins» или «nano-sea-urchins».

Дополнительные факты

■ Изменяя состав буферного раствора и концентрации исходных веществ, можно целенаправленно манипулировать анизотропной структурой (длина, форма и направление лучей, общие размеры и пр.) золотых нанозвёзд [5, 6].

■ Вблизи наночастиц, обладающих поверхностным плазмонным резонансом (ППР), наблюдается повышение интенсивности колебательных и электронных переходов органических молекул, что проявляется, например, в усилении рамановского рассеяния (Surface Enhanced Raman Scattering – SERS) или в повышении квантового выхода люминесценции веществ, способных излучать свет. Особенно активны наночастицы серебра и нанозвёздочки золота (более чем на порядок активнее сферических золотых наночастиц). Эффект ППР золотых нанозвёздочек был использован для усиления люминесценции хлорофилла в листьях бакопы каролинской (*Bacopa caroliniana*) в УФ-свете [7]. В эксперименте листья этого растения были помещены в коллоидный раствор золотых нанозвёзд на 5 дней (отметим, что в отличие от золотых серебряные частицы – альгицид, использовать их в опытах с водорослями нельзя). При освещении листьев бакопы ультрафиолетом они люминесцировали ровным светом! Учёные пояснили, что происходит это именно благодаря особой «колючей» форме наночастиц золота, использованных в эксперименте. «В будущем биосветодиоды можно будет

использовать для того, чтобы заставить придорожные деревья светиться (люминесцировать) ночью. Это позволит сэкономить энергию и ускорит поглощение CO₂, так как люминесценция биосветодиодов будет также стимулировать процесс фотосинтеза», – сообщил автор разработки доктор Йен-Синь Су журналистам. Возможно, через несколько лет на улицах вместо фонарей будут высаживать люминесцентные деревья – всё благодаря золотым нанозвёздочкам! И кто знает, может быть, фантастический пейзаж планеты Пандора из кинофильма Джеймса Кэмерона в будущем станет реальным для парков и лесов планеты Земля.

Полезная литература

1. Maeda, H. Macromolecular therapeutics in cancer treatment: the EPR effect and beyond // *Journal of Controlled Release*. 2012. V. 164(2), P. 138-144.
2. Gamaleia N. F., Shishko E. D., Dolinsky G. A. et al. Photodynamic activity of hematoporphyrin conjugates with gold nanoparticles: experiments in vitro // *Experimental Oncology*. 2010. V. 32 (1). P. 44–47.
3. Habib, A., Tabata, M., & Wu, Y. G. Formation of gold nanoparticles by Good's buffers // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2005. 7V. 8(2), P. 262-269.
4. Xie J., Lee J. Y., Wang D. I. C. Seedless, surfactantless, high-yield synthesis of branched gold nanocrystals in HEPES buffer solution // *Chemistry of Materials*. 2007. V. 19 (11). P. 2823–2830.
5. Chandra, K., Culver, K. S., Werner, S. E., Lee, R. C., & Odom, T. W. Manipulating the anisotropic structure of gold nanostars using good's buffers // *Chem. Mater.* 2016. V. 28(18), P. 6763-6769.
6. Ahmed, S. R., Oh, S., Baba, R., Zhou, H., Hwang, S., Lee, J., & Park, E. Y. Synthesis of Gold Nanoparticles with Buffer-Dependent Variations of Size and Morphology in Biological Buffers // *Nanoscale research letters*. 2016. V. 11(1). P. 65.
7. Su Y. H., Tu S. L., Tseng S. W. et al. Influence of surface plasmon resonance on the emission intermittency of photoluminescence from gold nano-sea-urchins // *Nanoscale*. 2010. V. 2 (12). P. 2639–2646.

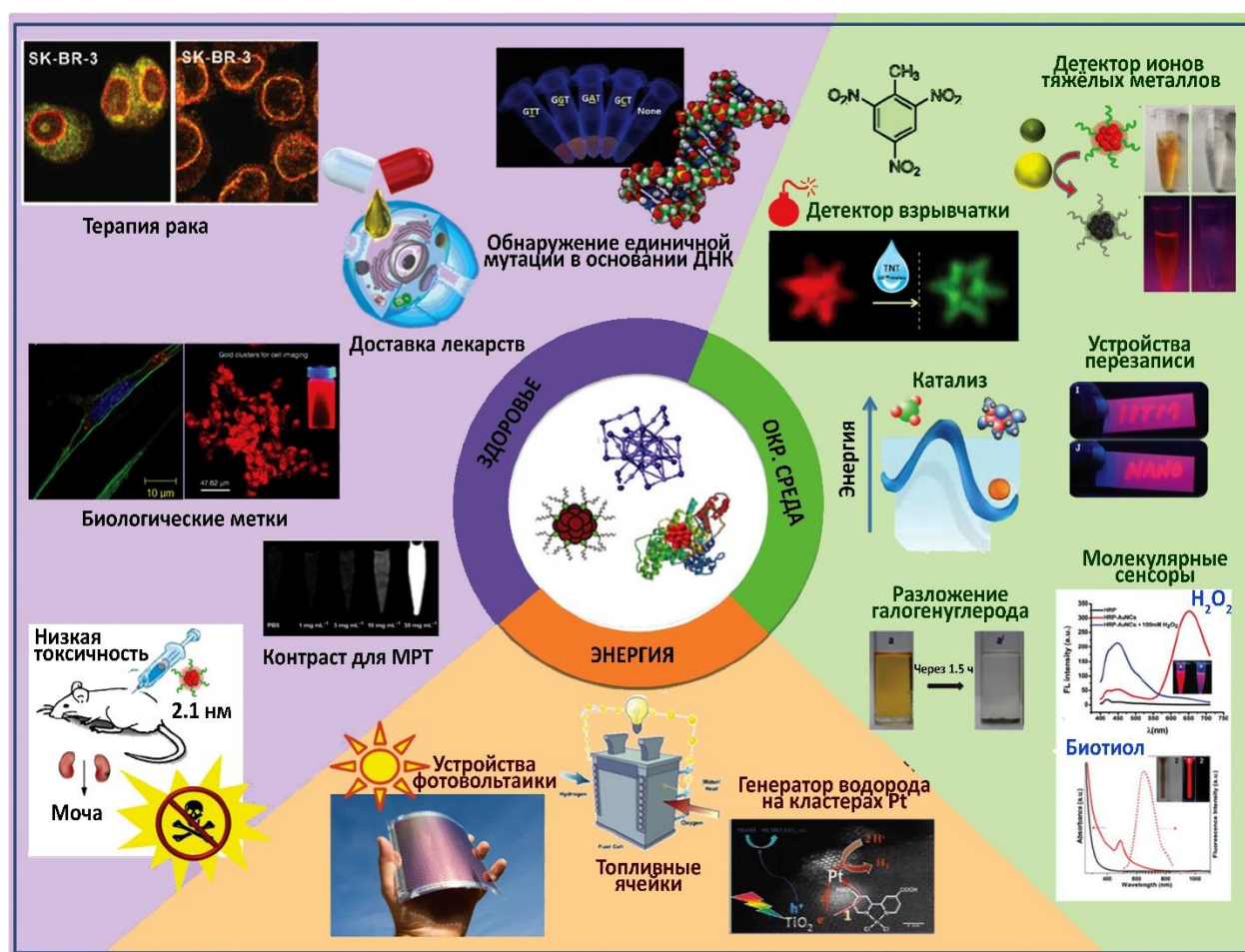
Глава 14

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КЛАСТЕРЫ И РАЗНОЦВЕТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА

Описание объекта исследований

Среди нанообъектов выделяют кластеры, содержащие от нескольких до сотен тысяч атомов. Верхняя размерная граница, отделяющая кластер от «классической» наночастицы, определяется переходом от дискретного электронного энергетического спектра, свойственного отдельным атомам и молекулам, к зонному спектру, характерному для твердого тела.

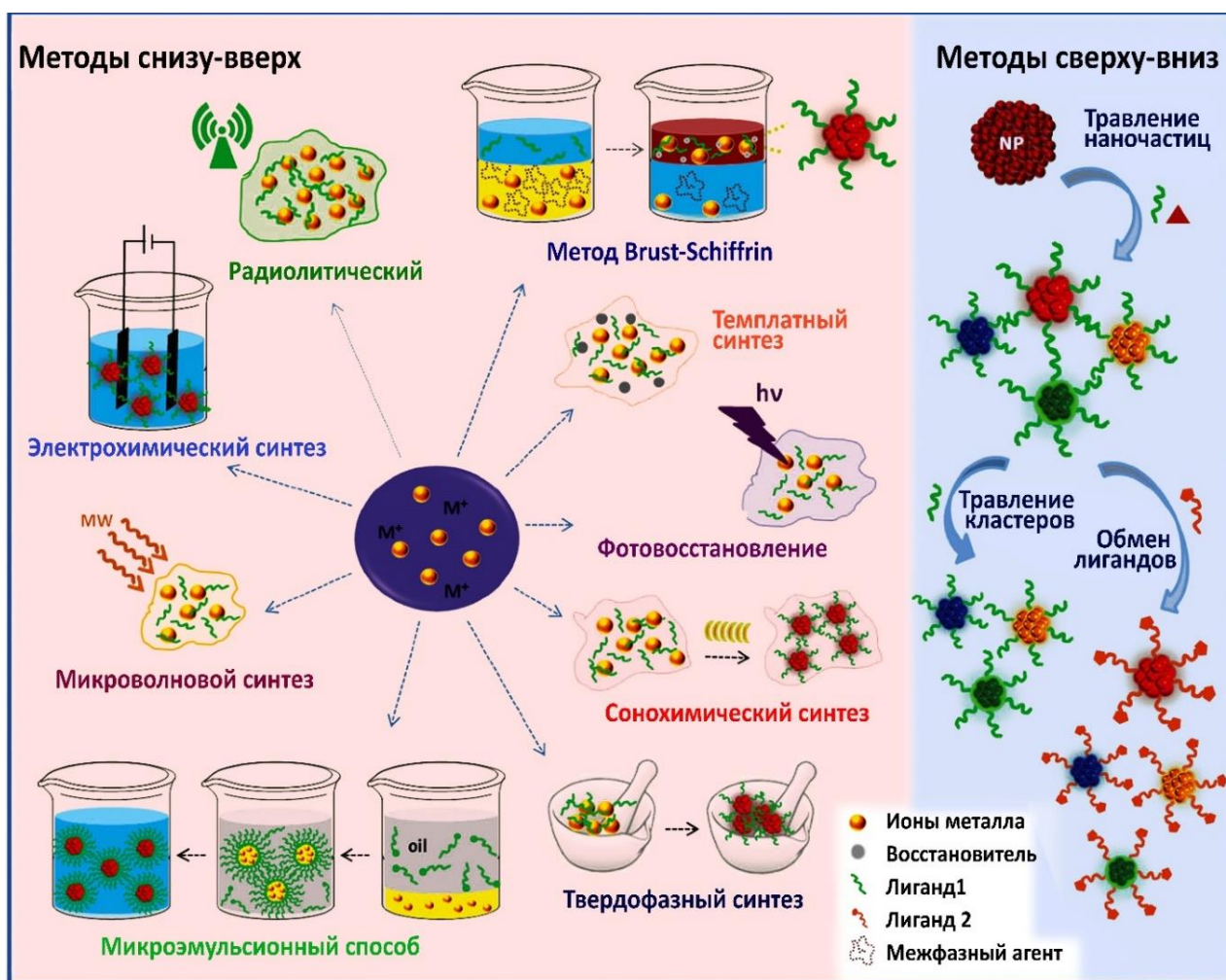
Кластеры металлов сегодня находят широкое применение в различных отраслях науки и техники [1]:



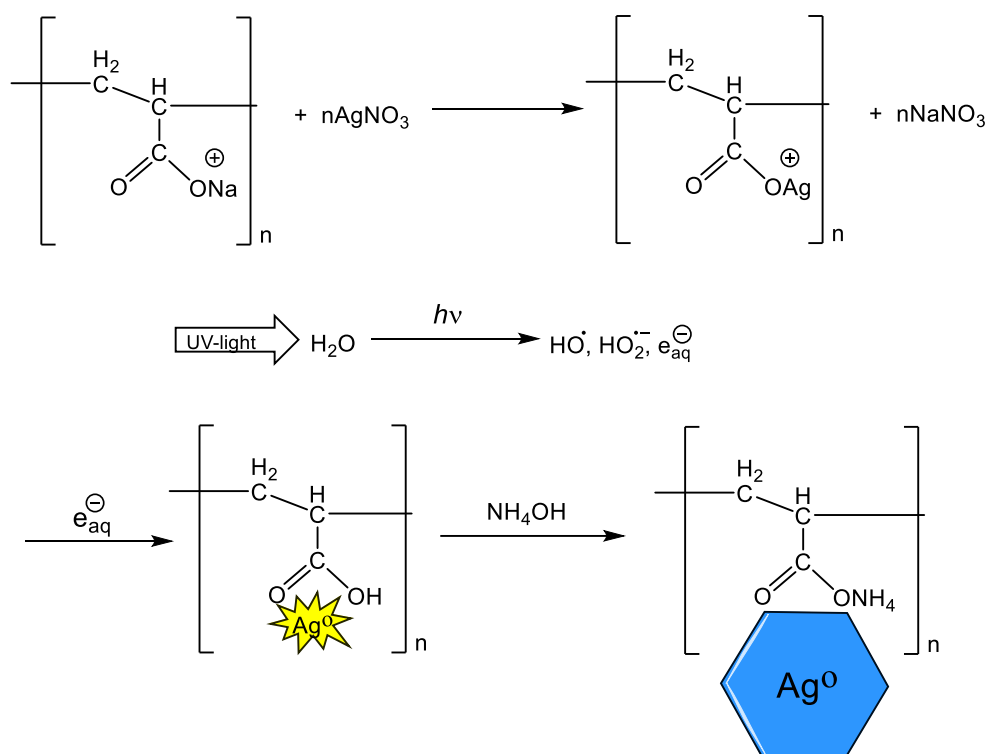
Для практических приложений фотоники большой интерес представляют кластеры серебра, у которых квантовые эффекты проявляются в необычных физико-химических свойствах. Например, в отличие от наночастиц серебра, кластеры не имеют плазмонного резонанса, зато в определённом размерном

диапазоне обладают яркой люминесценцией [2]. Так, ДНК-стабилизированные кластеры серебра проявляют отличную яркость и фотостабильность, и рассматриваются как новый перспективный тип излучателей для различного использования в фотонных устройствах, биопробах, химических сенсорах и биосенсорах.

На сегодняшний день разработано большое количество практических методов получения подобных субнаноразмерных кластеров металлов. Некоторые из них показаны на схеме [1]. Многие из указанных методов используют для получения кластеров серебра [3], при этом одним из самых простых и удобных для наблюдения является фотовосстановление ионов Ag^+ в присутствии полиакриловой кислоты (ПАК) [4]. Впервые зависимость люминесценции кластеров серебра ($\text{Ag}_2\text{-Ag}_8$) от их размера была изучена на примере нанокластеров, полученных методом фотовосстановления [5]; с тех пор данный метод привлекает особое внимание исследователей.



Полиакрилат-анион регулирует рост и стабилизирует кластеры:



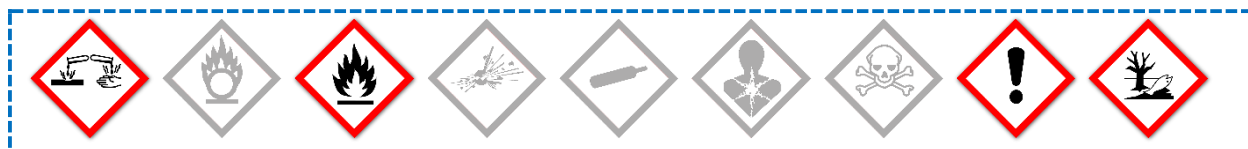
Олигомерные кластеры серебра Ag^{2+}_4 имеют полосу поглощения около 280 нм [3], в присутствии полиакрилат-аниона кластеры серебра $\text{Ag}_{m+n}^{m+}\text{-PA}^-$ обладают видимой люминесценцией [6, 7, 8], дальнейший их рост приводит к образованию ярко окрашенных наночастиц серебра.

Описание задачи

Синтезировать кластеры серебра фотохимическим способом в присутствии полиакриловой кислоты, наблюдать их свойства и превращение в наночастицы.

Реактивы, необходимые для работы

4. Вода дистиллированная;
5. Серебро азотнокислое, AgNO_3 ;
6. Водный раствор аммиака (25%);
7. Полиакриловая кислота, Na-соль (Na-ПАК, МВ: 8000–10000).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 100 мл – 2 шт.
2. Стекланная пипетка объёмом 2 мл (или пипетка Пастера) – 1 шт.
3. Весы электронные лабораторные, 3 класс точности.
4. Магнитная мешалка.
5. Вода дистиллированная.
6. Лабораторная центрифуга (опционально).
7. УФ-лампа чёрного стекла («лампа Вуда»).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

2. Спектрофотометр;
3. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

1. *Получение полиакрилата серебра*

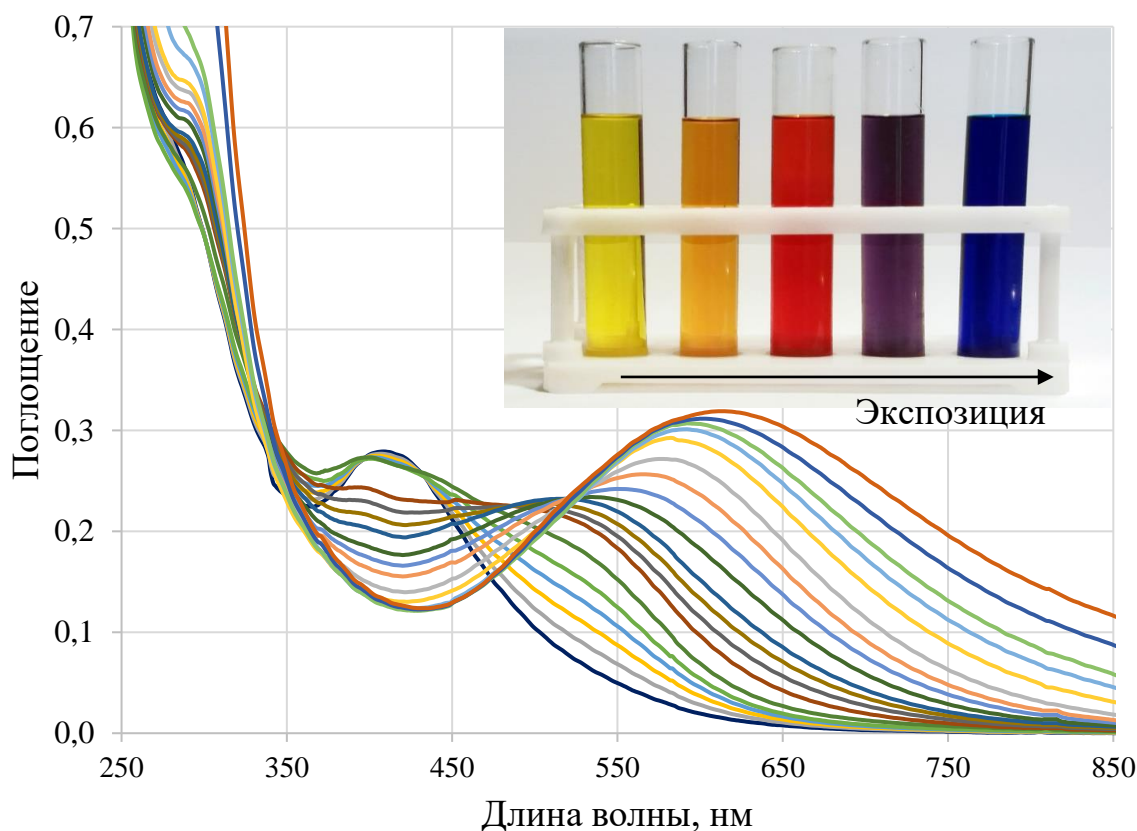
В стекланный стакан ёмкостью 100 мл наливают 50 мл воды и помещают 470 мг (5 ммоль) полиакрилата натрия. Если используется коммерческий водный раствор полиакрилата, необходимое количество пересчитывают в соответствии с его концентрацией (например, раствора с концентрацией основного вещества 40%, необходимо взять ~1.2 г). Стакан устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают до растворения полиакрилата. В другой стакан наливают 50 мл воды и растворяют 850 мг (5 ммоль, эквимольное полиакрилату количество) нитрата серебра. Продолжая перемешивание, медленно приливают раствор серебра к раствору полиакрилата. В конце процесса содержимое стакана становится мутным, мешалку останавливают и дают образоваться студенистому осадку полиакрилата серебра. Прозрачный водный слой сливают, добавляют дистиллированной воды до 100 мл, перемешивают систему и снова дают отстояться. Процесс промывки повторяют несколько раз. Вместо метода декантации для разделения и очистки можно воспользоваться центрифугой (опционально). К полученному осадку снова добавляют дистиллированной воды, и стакан переносят на магнитную мешалку.

2. Фотовосстановление серебра и образование люминесцентных кластеров

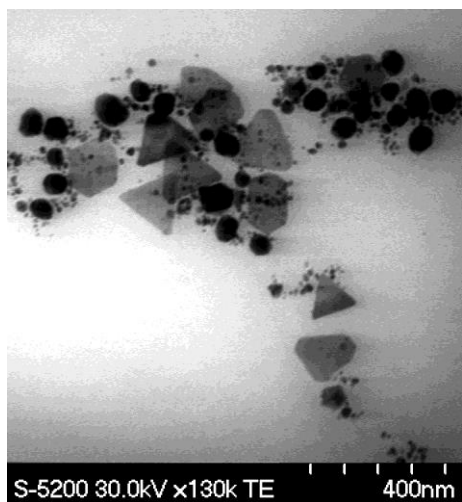
Помещают над стаканом УФ-лампу, при интенсивном перемешивании содержимого включают лампу, и наблюдают изменения, происходящие в системе (Осторожно! Нельзя смотреть непосредственно на колбу работающей лампы продолжительное время!). Практически сразу в стакане начинают формироваться кластеры серебра. Данный процесс сопровождается появлением фотолюминесценции. Длина волны эмиссии зависит от размера кластеров, и цвет люминесценции меняется от желтого (через оранжевый) до кирпично-красного. Продолжают перемешивание и освещение в течение примерно 12 ч, при этом большая часть серебра восстанавливается, формируя более крупные кластеры, для которых характерна сравнительно слабая люминесценция. Содержимое стакана окрашивается, а фотолюминесценция практически полностью гаснет.



3. Образование наночастиц серебра



Убирают УФ-лампу, дальнейшие опыты проводят на магнитной мешалке при обычном освещении. В стакан с помощью пипетки быстро добавляют несколько капель концентрированного раствора аммиака. При этом мутный раствор становится прозрачным и окрашивается в соломенно-жёлтый цвет. Если образовавшийся раствор имеет другую окраску, добавляют ещё немного аммиака (до жёлтого цвета). Продолжают перемешивание в течение 5-6 ч, при этом из кластеров формируются наночастицы серебра (преимущественно двумерные), окраска раствора меняется в диапазоне от жёлтого до ярко-синего. При наличии соответствующего оборудования исследуют спектры поглощения растущих наночастиц.



Микрофотография термодинамического процесса деградации синих призм серебра в желто-оранжевые трехмерные наночастицы.

Примечания:

- 1) Процесс роста наночастиц и изменения окраски раствора можно наблюдать без использования мешалки, тогда он займёт гораздо больше времени.
- 2) Процесс образования наночастиц обратимый. Если в синий раствор снова добавить 1-2 мл концентрированного аммиака, раствор становится жёлтым, и при экспозиции на магнитной мешалке цветовой переход повторяется. К сожалению, цветовые циклы нельзя повторять неограниченное число раз: раствор постепенно тускнеет.

Дополнительная информация:

- 1) Авторы выражают признательность профессору Vladimir Kitaev (Wilfrid Laurier University, Canada) за плодотворное обсуждение и микрофотографию полученных наночастиц.

Полезная литература:

1. Mathew, A., & Pradeep, T. Noble metal clusters: applications in energy, environment, and biology // *Particle & Particle Systems Characterization*. 2014. V. 31(10), P. 1017-1053.
2. Díez, I., Kanyuk, M. I., Demchenko, A. P., Walther, A., Jiang, H., Ikkala, O., & Ras, R. H. Blue, green and red emissive silver nanoclusters formed in organic solvents // *Nanoscale*. 2012. V. 4(15). P. 4434-4437
3. Lu, Y., & Chen, W. Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41(9). P. 3594-3623.
4. Mostafavi, M., Delcourt, M. O., & Picq, G. Study of the interaction between polyacrylate and silver oligomer clusters // *Radiation Physics and Chemistry*. 1993. V. 41(3), P. 453-459.
5. Peyser, L. A., Vinson, A. E., Bartko, A. P., & Dickson, R. M. Photoactivated fluorescence from individual silver nanoclusters // *Science*. 2001. V. 291(5501). P. 103-106.
6. Ershov, B. G., & Henglein, A. Reduction of Ag^+ on polyacrylate chains in aqueous solution // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. V. 102(52). P. 10663-10666.
7. Mostafavi, M., Keghouche, N., & Delcourt, M. O. Complexation of silver clusters of a few atoms by a polyanion in aqueous solution: pH effect correlated to structural changes // *Chemical Physics Letters*. 1990. V. 169(1-2). P. 81-84.
8. Mostafavi, M., Delcourt, M. O., Keghouche, N., & Picq, G. Early steps of formation of silver/polyacrylate complexed oligomer clusters. A pulse radiolysis study // *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*. 1992. V. 40(6). P. 445-450.

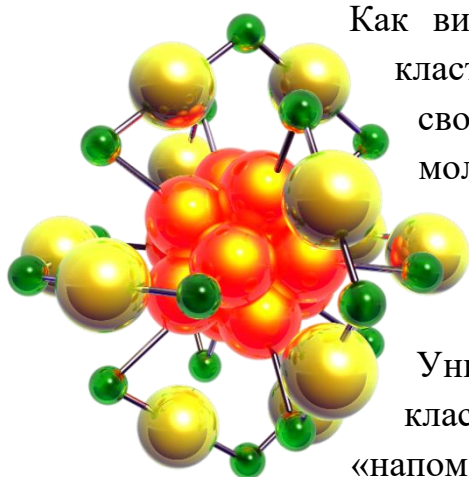
Глава 15

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КЛАСТЕРЫ И НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА

Описание объекта исследований

Особые оптические свойства металлического золота известны с давних времён. В чистом виде этот металл имеет золотисто-жёлтый цвет в отражённом свете, а на просвет – зелёный (в виде очень тонкой плёнки). Издавна известно и то, что коллоидные растворы золота зачастую обладают рубиново-красной окраской. В эру нанотехнологий в ходе исследований плазмонных свойств наночастиц золота было показано, что в зависимости от формы и размера они могут принимать практически любую окраску. А вот то, что наночастицы золота могут люминесцировать, учёные узнали только недавно. Правда, люминесцентными свойствами обладают не все наночастицы золота, а только очень маленькие, размером менее 1–2 нм, состоящие из нескольких особым образом стабилизированных атомов (так называемые кластеры, см. главу [14](#)). Они ещё не имеют плазмонных свойств, их иногда называют молекулярными наночастицами металлов [\[1\]](#) или даже металлическими квантовыми точками [\[2\]](#):





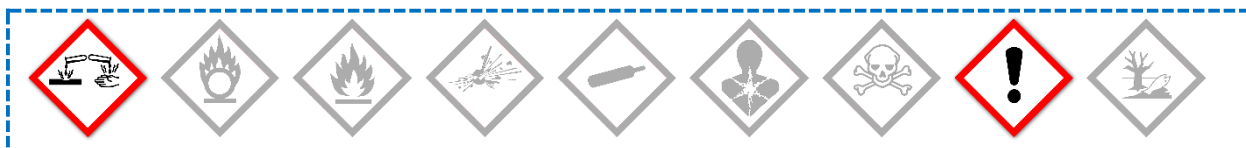
Как видно из диаграммы, важную роль в стабилизации кластеров золота и проявлении ими люминесцентных свойств играют восстановители и модификаторы – молекулы или ионы, находящиеся на поверхности этих кластеров. Хорошими восстановителями ионов золота и стабилизаторами кластеров Au^0 являются белки (протеины) [3], например яичный альбумин [4]. Уникальные свойства стабилизированных протеинами кластеров золота связывают с необычной, «напоминающей скрепки» (staple-like) структурой связей S–Au–S–Au–S поверхностных атомов [5, 6]. На рисунке приведён упрощённый (без лигандов) внешний вид люминесцентного кластера Au_{25} : для наглядности атомы золота в ядре и в «скрепках» имеют разный оттенок, зелёным обозначены атомы серы. Ещё одна причина образования люминесцентных кластеров – так называемое аурофильное (aurophilic) взаимодействие [7]; при этом между одновалентными ионами золота возникает слабая связь $\text{Au}\dots\text{Au}$ ($d^{10}\text{--}d^{10}$), напоминающая водородную, и атомы золота самоорганизуются в наночастицу.

Описание задачи

Синтез стабилизированных альбумином зольей ультрамалых наночастиц (нанокластеров) золота и наблюдение их люминесценции под действием УФ-излучения.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Золотохлористоводородная кислота, $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
3. Гидроксид натрия, NaOH .
4. Яйцо куриное сырое.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стаканчик (или пробирка на пластмассовом штативе) объёмом 20 мл – 1 шт.

2. Стеклянная пипетка объёмом 2 мл – 1 шт.
3. Пробирка Эппендорфа или маленький флакончик с пробкой объёмом 2 мл – 5–6 шт.
4. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
5. Бытовая микроволновая печь с режимом мощности 100–200 Вт (опционально).
6. Ультразвуковая ванна (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа

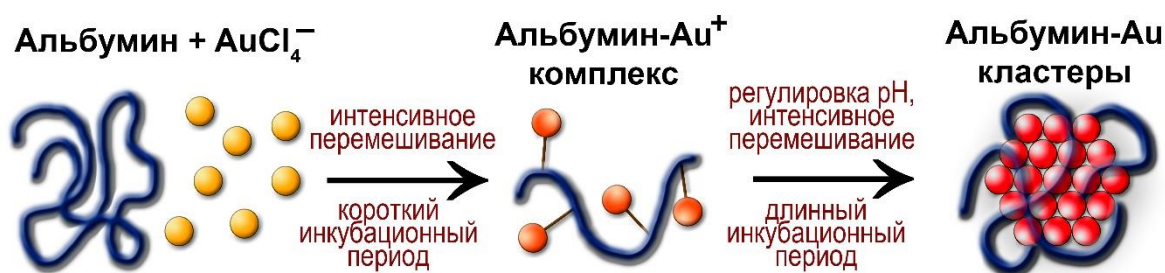
1. УФ-лампа «чёрного света» (лампа Вуда).
2. Спектрофотометр (опционально).
3. Электронный микроскоп (опционально).

Описание эксперимента

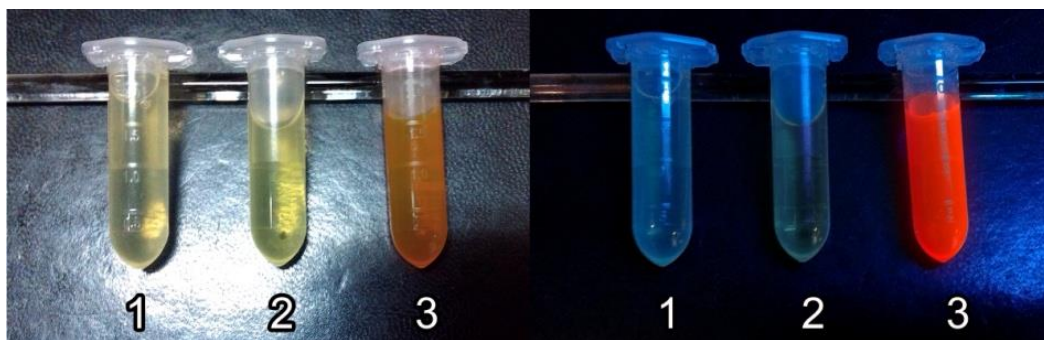
Всю стеклянную посуду промывают дистиллированной водой. В стаканчике или стеклянной пробирке на 20 мл смешивают 2.0 мл белка куриного яйца и 2.0 мл дистиллированной воды. Затем туда добавляют 4.0 мл 10 мМ раствора HAuCl_4 (~8 мг Au). Смесь сразу становится мутной; раствор тщательно



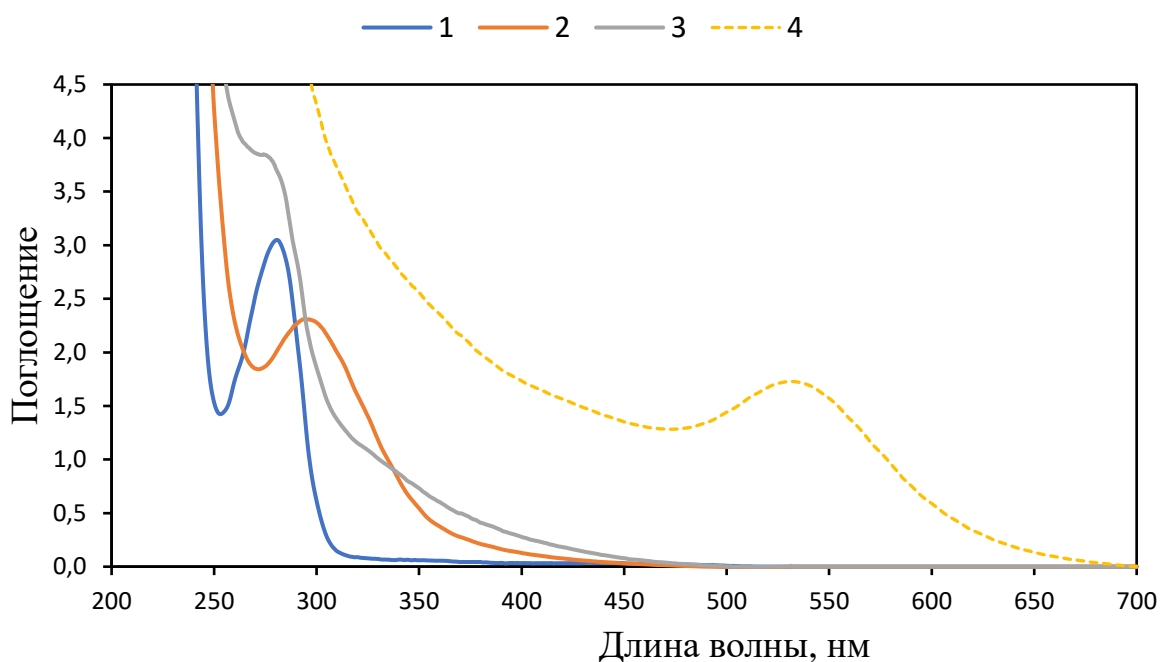
перемешивают встряхиванием. Отдельно готовят 1.0 М раствор NaOH , отбирают 0.8–1.0 мл и при перемешивании по каплям добавляют в смешанный раствор альбумина и золота (рН раствора должен быть ~12.0). Раствор обесцвечивается и становится прозрачным, его оставляют стоять при комнатной температуре. Через 24 часа цвет раствора становится красно-коричневым, что свидетельствует об образовании кластеров золота.



Полученные кластеры исследуют визуально (при дневном и УФ-освещении) и/или с помощью спектрофотометра.



При обычном дневном (слева) и УФ (справа) освещении: 1 – раствор альбумина (яичного белка); 2 – раствор золотохлористоводородной кислоты; 3 – золь кластеров золота, стабилизированных альбумином



Спектры поглощения: 1 – раствор альбумина (яичного белка); 2 – раствор золотохлористоводородной кислоты; 3 – золь кластеров золота, стабилизированных альбумином; 4 – для сравнения – спектр поглощения плазмонных наночастиц золота размером 20 нм.

Примечания

1. Если в растворе комплекса золота с альбумином после введения щёлочи остались хлопья, его можно обработать в ультразвуковой ванне до прозрачности (опционально).
2. Кроме того, ультразвуковая обработка ускоряет образование кластеров.

3. Процесс получения кластеров можно ускорить также с помощью микроволновой обработки (опционально). Для этого смесь нагревают в микроволновой печи на низкой мощности (100–200 Вт) в следующем режиме: 2 минуты облучение, 2 минуты пауза, а затем ещё 2 минуты облучение [4].
4. Если выбран способ синтеза с применением СВЧ-облучения, используйте высокий стакан или пробирку с запасом по объёму (жидкость может вспениться). Во избежание взрыва при микроволновой обработке не закрывайте плотно пробирку.
5. Синтезированный золь можно высушить; полученный светлкоричневый порошок растворим в воде и обладает яркой люминесценцией.

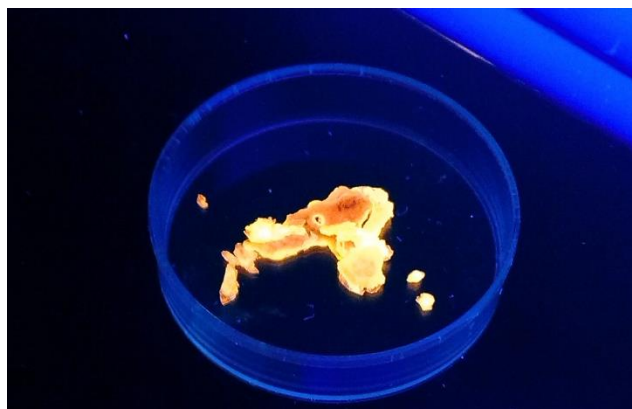
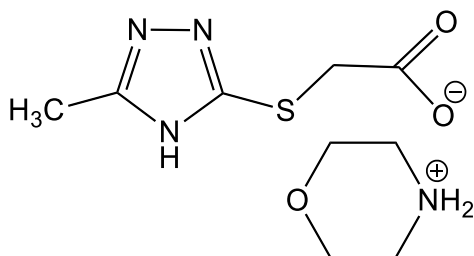
Дополнительные факты

■ Нанокластеры золота очень устойчивы при нормальных условиях, имеют неплохой квантовый выход и большой стоксов сдвиг (больше 300 нм), они практически не выгорают при УФ-облучении – все эти факторы делают их весьма привлекательными для использования в качестве люминесцентных меток. Кроме того, нанокластеры золота малотоксичны (биологически совместимы) и благодаря этому могут быть использованы для окрашивания препаратов как *in vitro*, так и *in vivo*. Для этого их очищают диализом от побочных продуктов, подвергают лиофилизации и хранят в сухом виде при температуре -18°C .

■ Коллаген волос также представляет собой белок, способный участвовать в образовании и стабилизации люминесцентных нанокластеров золота. Французские учёные [8] обработали пучок светлых волос золотохлористоводородной кислотой в щелочной среде (pH 10). Как и ожидалось, через несколько дней (образование кластеров золота – процесс небыстрый) волосы приобрели золотисто-коричневый цвет и яркую люминесценцию в лучах ультрафиолета. (Внимание! Проведение реакции требует высокого значения водородного показателя (pH), а соли золота токсичны. Не пытайтесь окрасить волосы непосредственно на теле, это приведёт к разрушению волос, химическим ожогам и дерматиту!)

■ Способность некоторых тиосоединений участвовать в образовании люминесцентных кластеров золота можно использовать для их идентификации – например, в составе лекарственных препаратов. Так, распространённый иммуномодулятор «Тиотриазолин» (морфолиновая соль 3-метил-1,2,4-триазолил-5-тиоуксусной кислоты) при взаимодействии с HAuCl_4

в течение нескольких часов образует яркие кластеры золота (см. фотографию, освещение лампой Вуда).



Полезная литература

1. Zheng J., Zhou C., Yu M., Liu J. Different sized luminescent gold nanoparticles // *Nanoscale*. 2012. V. 4 (14). P. 4073–4083.
2. Zheng J., Nicovich P. R., Dickson R. M. Highly fluorescent noble metal quantum dots // *Annual Review of Physical Chemistry*. 2007. V. 58. P. 409–431.
3. Chevrier D. M., Chatt A., Zhang P. Properties and applications of protein-stabilized fluorescent gold nanoclusters: short review // *Journal of Nanophotonics*. 2012. V. 6 (1). P. 064504-1.
4. Tian J., Yan L., Sang A. et al. Microwave-assisted synthesis of red-light emitting Au nanoclusters with the use of egg white // *Journal of Chemical Education*. 2014. V. 91 (10). P. 1715–1719.
5. Simms G. A., Padmos J. D., Zhang P. Structural and electronic properties of protein / thiolate-protected gold nanocluster with “staple” motif: A XAS, L-DOS, and XPS study // *Journal of Chemical Physics*. 2009. V. 131 (21). P. 214703.
6. MacDonald M. A., Chevrier D. M., Zhang P. et al. The structure and bonding of Au₂₅(SR)₁₈ nanoclusters from EXAFS: the interplay of metallic and molecular behavior // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. V. 115 (31). P. 15282–15287.
7. Schmidbaur H., Schier A. Auophilic interactions as a subject of current research: an up-date // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41(1). P. 370-412.
8. Haveli S. D., Walter P., Patriarche G. et al. Hair fiber as a nanoreactor in controlled synthesis of fluorescent gold nanoparticles // *Nano Letters*. 2012. V. 12 (12). P. 6212–6217.

Глава 16

УГЛЕРОДНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ «СНИЗУ-ВВЕРХ»

Описание объекта исследований

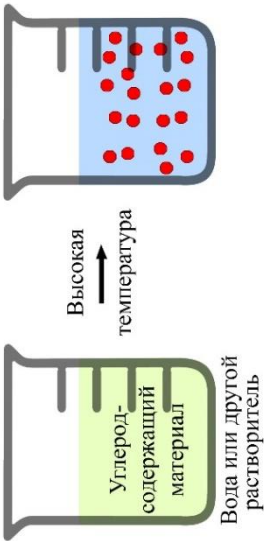
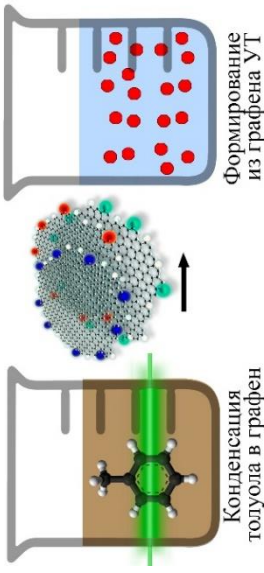
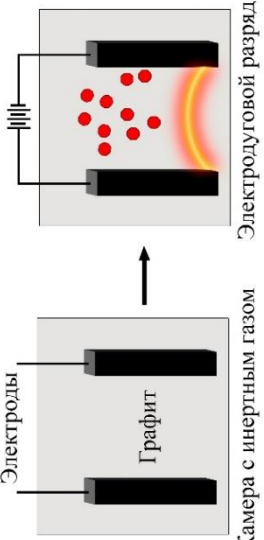
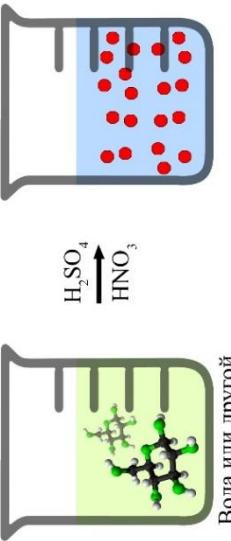
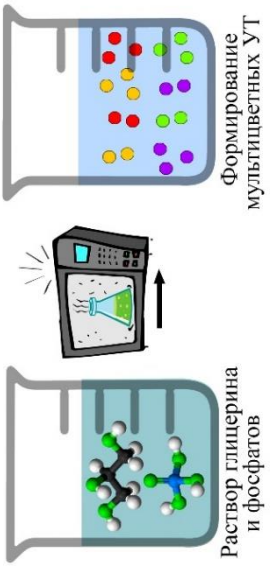
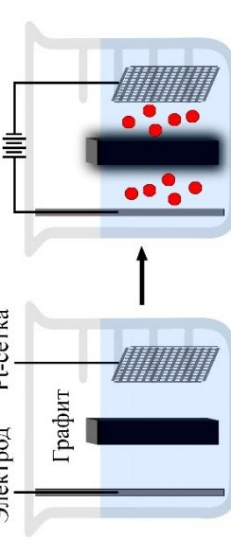
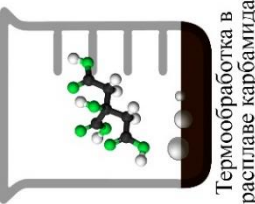
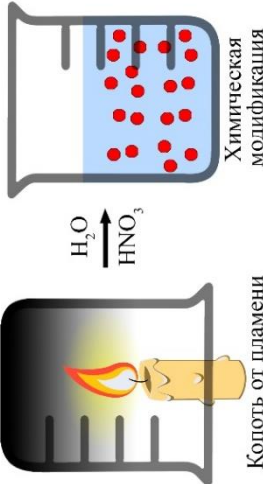
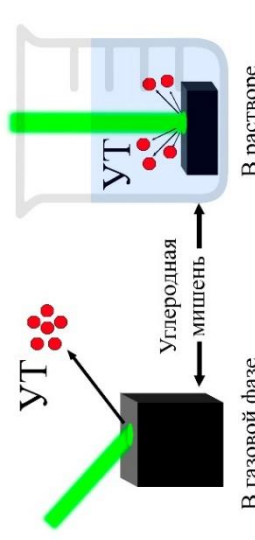


Квантовые точки – наноразмерные полупроводниковые кристаллы – представляют собой хорошую альтернативу органическим флуорофорам для различных биомедицинских применений. Но в состав квантовых точек обычно входят тяжелые металлы (свинец, кадмий) и халькогениды (селен, теллур), что делает квантовые точки токсичными. Сегодня во всем мире исследуют возможность применения вместо полупроводниковых квантовых точек нанодисперсных аллотропных модификаций углерода – нанографена и наноалмаза (кластеры углерода гексагональной и тетраэдрической структуры, где атомы находятся в гибридизации sp^2 и sp^3 , соответственно). Спектр прикладного использования углеродных квантовых точек («У-точек», в англоязычном варианте «carbon dots», или «C-dots») весьма широк. И хотя большинство применений пока ограничено лабораторными экспериментами, сегодня на их основе уже начали выпускать светодиоды, медицинские красители, невидимые чернила для защиты ценных бумаг и пр.

Нанографен и наноалмаз можно получить как методом «сверху-вниз», то есть измельчением углеродного материала соответствующей аллотропной модификации, так и «снизу-вверх» - конденсацией атомов углерода при

разложении органических молекул. В первом методе увеличение длительности обработки исходного материала приводит к уменьшению размера наночастиц, во втором – к увеличению. Такая особенность синтеза позволяет получать частицы разного размера и, соответственно, разных цветов люминесценции. При этом наноалмазы удобнее получать первым способом, а нанографен – вторым.

Методы получения У-точек можно условно разделить на физические, физико-химические и химические. Первые У-точки были открыты именно физическим, электродуговым способом. В 2004 г ученые из университета Южной Каролины занимались синтезом одностенных углеродных нанотрубок в электродуговом разряде, используя в качестве электродов графит. При этом, кроме нанотрубок, образовывалось большое количество всевозможных графеновых обломков, для идентификации которых приходилось разделять смесь с помощью электрофореза. На удивление ученых, в агаровом геле, кроме целых нанотрубок и разноразмерных обломков, оказались следы материала, который в ультрафиолетовом свете (возбуждение 365 нм) обладал разноцветной люминесценцией. Квантовый выход данного материала был невелик, примерно 0.016, но, как и в случае квантовых точек, между размером частицы и длиной волны люминесценции существовала прямая связь. Ученые предположили, что имеют дело с очень маленькими обломками нанотрубок, и опубликовали результаты в журнале Американского химического общества (JACS) [1]. В 2006 г ученые Клемсоновского университета получили ярко-люминесцирующие наночастицы путём лазерной абляции (разрушения лазерным импульсом) графита и ввели термин «углеродная точка» [2]. Важнейшие методы получения У-точек показаны на рисунке; данный перечень методов является далеко не полным и постоянно обновляется.

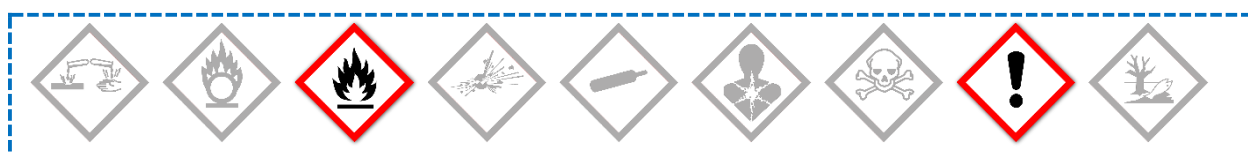
Химические методы	Физико-химические методы	Физические методы
<p>1. Термическая карбонизация углерод-содержащего сырья в растворе</p> 	<p>1. Лазерная конденсация ароматических (органических) молекул</p> 	<p>1. Электродуговой разряд между графитовыми электродами</p> 
<p>2. Химическая карбонизация углеводов дегидрирующей смесью кислот</p> 	<p>2. Микроволновой синтез</p> 	<p>2. Электрохимическая эксфолиация (отшелушивание) графита</p> 
<p>3. Термолиз лимонной кислоты в расплаве мочевины (карбамида)</p> 	<p>3. Горение (пламя свечи или газа) + обработка частичек нагара</p> 	<p>3. Лазерная абляция (сублимация с поверхности) углеродного материала</p> 

Описание задачи

Синтез люминесцентных У-точек химическим методом «снизу-вверх». Предполагаемая возможная сфера использования наночастиц – биомедицина, поэтому исходные вещества для синтеза должны быть нетоксичны.

Реактивы, необходимые для работы

1. Кислота лимонная моногидрат, $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
2. Карбамид (мочевина), $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.
3. Изопропиловый спирт, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

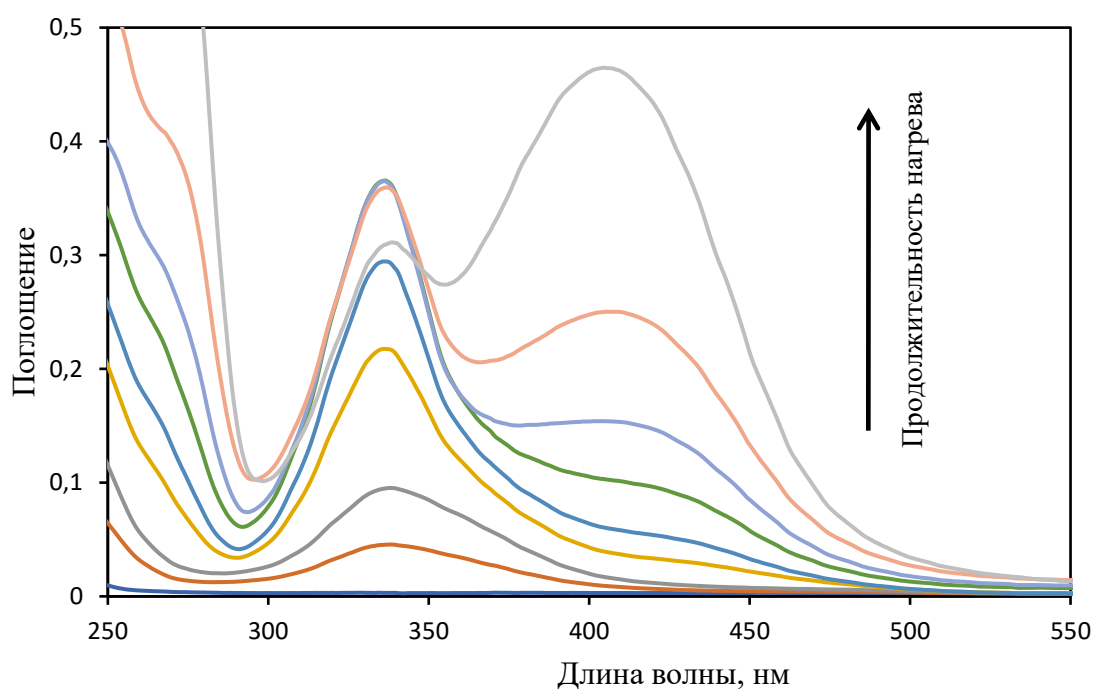
1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 3 шт.
2. Мерный цилиндр объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Стекланная палочка – 1 шт.
4. Набор стекланнных пробирок объёмом 15 мл на штативе.
5. Чашка Петри – 2 шт.
6. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
7. Фильтр «синяя лента» или другой плотный фильтр.
8. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
9. Магнитная мешалка с нагревом.
10. Сушильный шкаф или духовая печь с возможностью установки температуры в интервале 120–240°C.
11. Центрифуга (опционально).
12. Мембрана с минимальным размером пор, отвечающим молекулярной массе частиц 1 кДа (опционально).
13. Несколько бобов фасоли (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

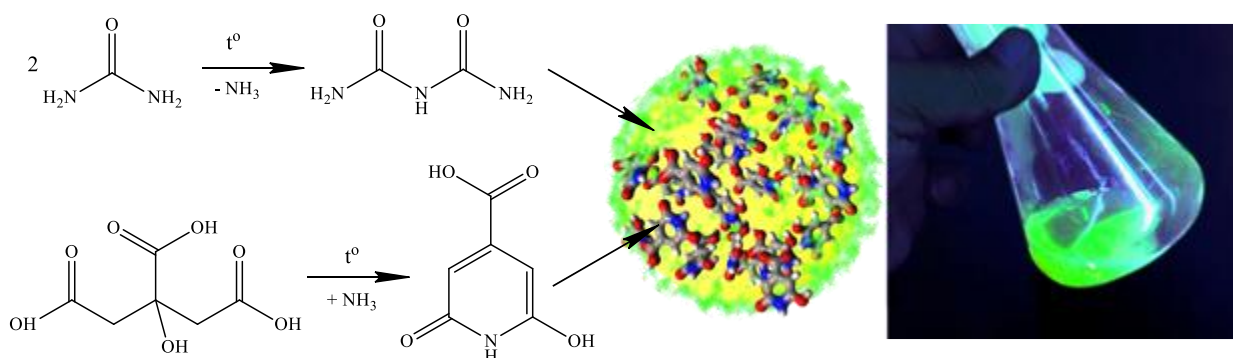
1. Спектрофотометр.
2. Анализатор размеров частиц методом динамического светорассеяния (например, Malvern Instruments Zetasizer Nano).
2. УФ-лампа «чёрного света» (лампа Вуда).
3. Лазерные указки.

У-точки, обладающие хорошим квантовым выходом и низкой токсичностью, можно получить пиролизом цитратов. Такие У-точки представляют собой «уникальный флуоресцентный коктейль полициклических ароматических углеводородов» [3]. Допирование нанографена азотом (использование в качестве исходных веществ аммониевых солей лимонной кислоты) позволяет ещё больше повысить квантовый выход (по литературным данным почти до 80% [4]). Простейший разработанный нами способ синтеза У-точек, не требующий специального оборудования – термолиз лимонной кислоты в расплаве мочевины (карбамида) [5].

10 г лимонной кислоты (0.05 моль) и 15 г карбамида (0.25 моль) помещают в чашку Петри и нагревают в сушильном шкафу при 160°-240° С в течение 120–180 минут. Извлекают чашку из шкафа (Осторожно! Воспользуйтесь перчатками или тигельными щипцами!) и охлаждают. На графике в виде набора спектров поглощения проиллюстрирована кинетика образования У-точек из цитрата карбамида в процессе нагрева при 160°С.



Содержимое чашки Петри смывают в стакан, доводят до 100 мл водой, тщательно перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр. Тёмно-коричневый раствор, прозрачный в тонком слое, исследуют на люминесценцию (опционально). На фотографии показано, как выглядит при освещении УФ-лампой раствор, представляющий собой несколько капель раствора У-точек, разведённых водой в кварцевой колбе.

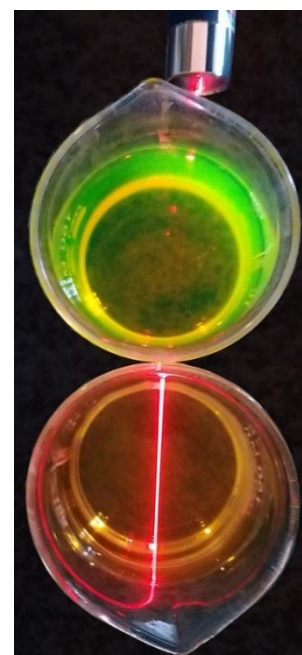


Примечания

1. С увеличением температуры и продолжительности термообработки цитрата мочевины длина волны и интенсивность люминесценции меняются, а также снижается растворимость У-точек в воде; оптимальное время (в пределах 60–180 минут) и температуру нагрева (в пределах 160–240°C) вы можете подобрать экспериментальным путём.

2. Если вместо лимонной кислоты в расплаве карбамида использовать цитрат аммония (или нейтрализовать лимонную кислоту аммиаком перед добавлением карбамида), У-точки получаются более яркими.

3. При наблюдении эффекта Тиндаля в люминесцентных системах следует выбирать лазер с длиной волны, на которой возбуждение люминесценции и поглощение отсутствуют или минимальны. Например, в описанном случае предпочтительно использовать красный (635–650 нм) или зелёный (530–540 нм) лазеры и не рекомендуется использовать ультрафиолетовый (405 нм). На фотографии луч красного лазера проходит через раствор флуоресцеина (вверху) и через раствор У-точек с такой же концентрацией (внизу).



4. У-точки, полученные из цитрата карбамида, малотоксичны, их можно использовать в биологических опытах *in vitro*. Например, ими можно окрасить части растения или прорастающие семена. В чашку Петри налейте воды и в марле положите несколько фасолин; накройте крышкой. Когда бобы прорастут, половину из них переложите в другую чашку Петри, в которую добавьте несколько миллилитров У-точек из примера 2. Через день сполосните проростки фасоли

из обеих чашек чистой водой и исследуйте при дневном освещении и в УФ-лучах лампы Вуда.

Дополнительные факты

Мочевину в данной реакции можно заменить на тиомочевину; при этом образуются У-точки, имеющие несколько другие физико-химические свойства [6]. Например, если синтез проводить сплавлением компонентов под действием микроволнового излучения, полученные точки дополнительно обладают энзимоподобной (каталазной) активностью [7].

Полезная литература

1. Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., & Scrivens, W. A. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. V. 126(40). P. 12736-12737.
2. Sun, Y. P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. S., Pathak, P., ... & Luo, P. G. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. V. 128(24). P. 7756-7757.
3. Fu, M., Ehrat, F., Wang, Y., Milowska, K. Z., Reckmeier, C., Rogach, A. L., ... & Feldmann, J. Carbon dots: a unique fluorescent cocktail of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Nano letters*. 2015. V. 15(9). P. 6030-6035.
4. Hola, K., Zhang, Y., Wang, Y., Giannelis, E. P., Zboril, R., Rogach, A. L. Carbon dots—Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics // *Nano Today*. 2014. V. 9(5). P. 590-603.
5. Zholobak N. M. et al. Facile fabrication of luminescent organic dots by thermolysis of citric acid in urea melt, and their use for cell staining and polyelectrolyte microcapsule labelling // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2016. V. 7(1). P. 1905-1917.
6. Qu, D., Zheng, M., Du, P., Zhou, Y., Zhang, L., Li, D., ... & Sun, Z. Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts // *Nanoscale*. 2013. V. 5(24). P. 12272-12277.
7. Liu, T., Cui, Z. W., Zhou, J., Wang, Y., & Zou, Z. G. Synthesis of Pyridinic-Rich N, S Co-doped Carbon Quantum Dots as Effective Enzyme Mimics // *Nanoscale Research Letters*. 2017. V. 12(1). P. 375.

Глава
17**УГЛЕРОДНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
НАНОЧАСТИЦЫ. ПОЛУЧЕНИЕ
МЕТОДОМ «СВЕРХУ-ВНИЗ»****Описание объекта исследований**

Среди множества наноматериалов У-точки обладают, пожалуй, самой низкой токсичностью. За время эволюции природа сама помогла животным и людям приспособиться к огромному количеству всевозможных наночастиц углерода, постоянно образующихся вокруг нас (например, при горении – от лесного пожара и первобытного костра в пещере, до выхлопных газов автомобиля). Английские ученые отмечают: Candle



flame has accompanied people for over 2000 years. When we light a candle on a dinner table, over 1.5 million nanodiamond particles form in the flame per second, as estimated from our TEM observations [1] (Пламя свечи сопровождает людей более двух тысяч лет. С помощью электронного микроскопа нами установлено, что, когда мы зажигаем свечу на обеденном столе, каждую секунду из её пламени образуется более 1,5 млн наноалмазов). Мы вдыхаем У-точки и употребляем их вместе с пищей. Говяжий стейк – источник синих У-точек, а стандартный гамбургер из Макдоналдс содержит У-точки разного цвета и размера, в зависимости от степени прожарки; с повышением температуры обжаривания гамбургера размер У-точек уменьшается, а их токсичность возрастает [2].

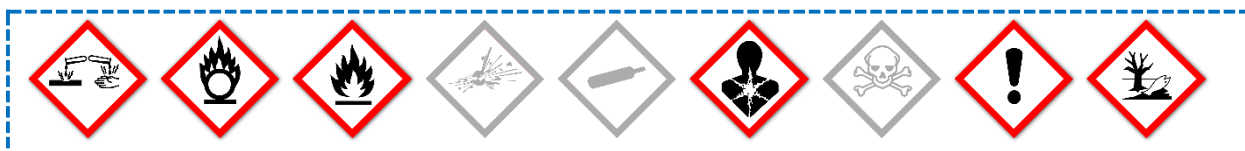
Описание задачи

Получение люминесцентных углеродных точек физико-химическим методом «сверху-вниз» и выделение из тривиальных материалов в окружении человека.

Реактивы, необходимые для работы

1. Свеча осветительная хозяйственная (стеариновая, парафиновая, восковая).
2. Азотная кислота концентрированная.

3. Гидроксид натрия (едкий натр), 5 М раствор.
4. Кусок хорошо прожаренного на гриле мяса (например, шашлыка).
5. Вода дистиллированная.
6. Гексан (или гептан, или изооктан).
7. Изопропиловый спирт, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 200 мл – 3 шт.
2. Мерный цилиндр объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Стеклянная палочка – 1 шт.
4. Набор стеклянных пробирок объёмом 15 мл на штативе.
5. Чашка Петри – 2 шт.
6. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
7. Стеклянная или металлическая гладкая пластинка.
8. Лезвие бритвы или канцелярского ножа.
9. Фильтр «синяя лента» или другой плотный фильтр.
10. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
11. Магнитная мешалка с нагревом.
12. Сушильный шкаф или духовая печь с возможностью установки температуры в интервале 120–160°C.
13. Центрифуга (опционально).
14. Мешки для диализа 1.0 кДа (опционально).
15. Несколько бобов фасоли (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

3. Спектрофотометр.
4. Анализатор размеров частиц методом динамического светорассеяния (например, Malvern Instruments Zetasizer Nano).
5. УФ-лампа «чёрного света» (лампа Вуда).
6. Лазерные указки с разной длиной волны излучения.

Описание эксперимента

Углеродные точки, содержащие преимущественно углерод в состоянии sp^3 -гибридизации («наноалмазы»), получают окислительным разрушением

крупных гидрофобных частиц сажи микронных размеров. В качестве источника сажи используют пламя свечи [3, 4], а для разрушения и гидрофилизации сажи – азотную кислоту.

1. Зажигают свечу и в верхнюю часть пламени вносят холодную стеклянную или металлическую пластину. Выдерживают до образования копоти, периодически соскабливая образовавшийся черный налёт в стакан. Можно обойтись и без пластины, обрабатывая пламенем свечи непосредственно дно стакана (с внутренней стороны), но в результате локального перегрева стакан может лопнуть.
2. После накопления комочка сажи примерно с булавочную головку в стакан наливают 140 мл воды и добавляют (осторожно!) 60 г концентрированной азотной кислоты (в пересчете на 100 % вещество). Устанавливают стакан на магнитную мешалку и включают нагрев. Нагревают жидкость при температуре кипения (под тягой или на открытом воздухе!) в течение 4 часов, периодически через каждые 30 минут отбирая пипеткой 1 мл раствора в отдельную пробирку. Каждый раз, отобрав пробу, в пробирку доливают 8 мл холодной воды и 1 мл 5 М раствора гидроокиси натрия (осторожно, реакция нейтрализации идёт с большим выделением тепла!).
3. Через несколько часов нерастворившиеся крупные куски сажи оседают на дно пробирок (для ускорения можно воспользоваться центрифугой), надосадочную жидкость исследуют на люминесценцию при облучении УФ-лампой, а также лазерными указками с разными длинами волн.
4. При желании полученные У-точки можно очистить от примесей и использовать далее в опытах. Для этого нерастворившуюся сажу отделяют центрифугированием, а соли – диализом через мембрану с минимальным размером пор (1.0 кДа).

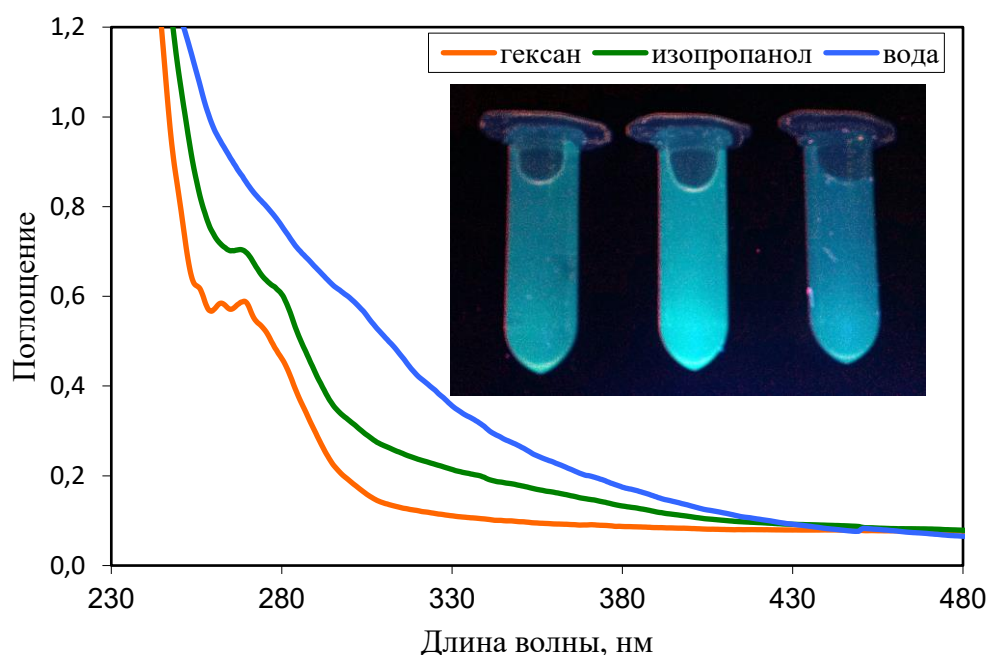
У-точки наноалмазов, как правило, имеют невысокий квантовый выход люминесценции – около 1 %. При термообработке пищевых продуктов (например, мяса на гриле) образуются более яркие люминесцентные частицы, содержащие преимущественно углерод в состоянии sp^2 -гибридизации.

Для выделения У-точек необходим кусок хорошо прожаренного мяса. Можно совместить приятное с полезным (отдых с наукой) и отобрать образцы шашлыка или барбекю во время поездки на пикник.



С нескольких кусочков нежирного хорошо прожаренного мяса снимают 10-15 г корочки. Помещают в стакан объемом 100 мл и добавляют 30 мл углеводов (гексана, гептана или изookтана). Нагревают на водяной бане (или на плитке с закрытой спиралью) до кипения, сливают жидкий слой в отдельный стакан, а твердое содержимое в стакане высушивают при температуре 80-90 °С. Затем в стакан добавляют 30 мл спирта (этилового или изопропилового). Нагревают

на водяной бане (или на плитке с закрытой спиралью) до кипения, сливают жидкий слой в отдельный стакан, а твердое содержимое в стакане высушивают при температуре 100-110 °С и измельчают. Затем в стакан добавляют 30 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и обрабатывают ультразвуком, дают отстояться и фильтруют жидкость через фильтр «синяя лента» в отдельный стакан. Сравнивают содержимое, экстрагированное различными растворителями, при дневном свете и в лучах ультрафиолетовой лампы Вуда. Снимают спектры поглощения (опционально), исследуют другие физико-химические параметры (опционально). Можно видеть, что при термообработке мяса образуется несколько видов У-точек различной полярности, которые извлекаются разными растворителями. Их спектры поглощения и цвет/яркость люминесценции немного отличаются:



Примечания

1. Углеродные точки в растворах можно очистить диализом против соответствующих растворителей, лучше использовать мешки до 1.0 кДа.
2. Углеродные точки, полученные из пищевых продуктов, малотоксичные, их можно использовать в биологических опытах *in vitro*. Например, ими тоже можно окрасить части растения или прорастающие семена. В чашку Петри налейте воды и в марле положите несколько бобов фасоли; накройте крышкой. Когда бобы прорастут, половину из них переложите в другую чашку Петри, в которую добавьте несколько миллилитров водных У-точек. Через день сполосните проростки фасоли из обеих чашек чистой водой и исследуйте при дневном освещении и в ультрафиолетовых лучах лампы Вуда.

Полезная литература

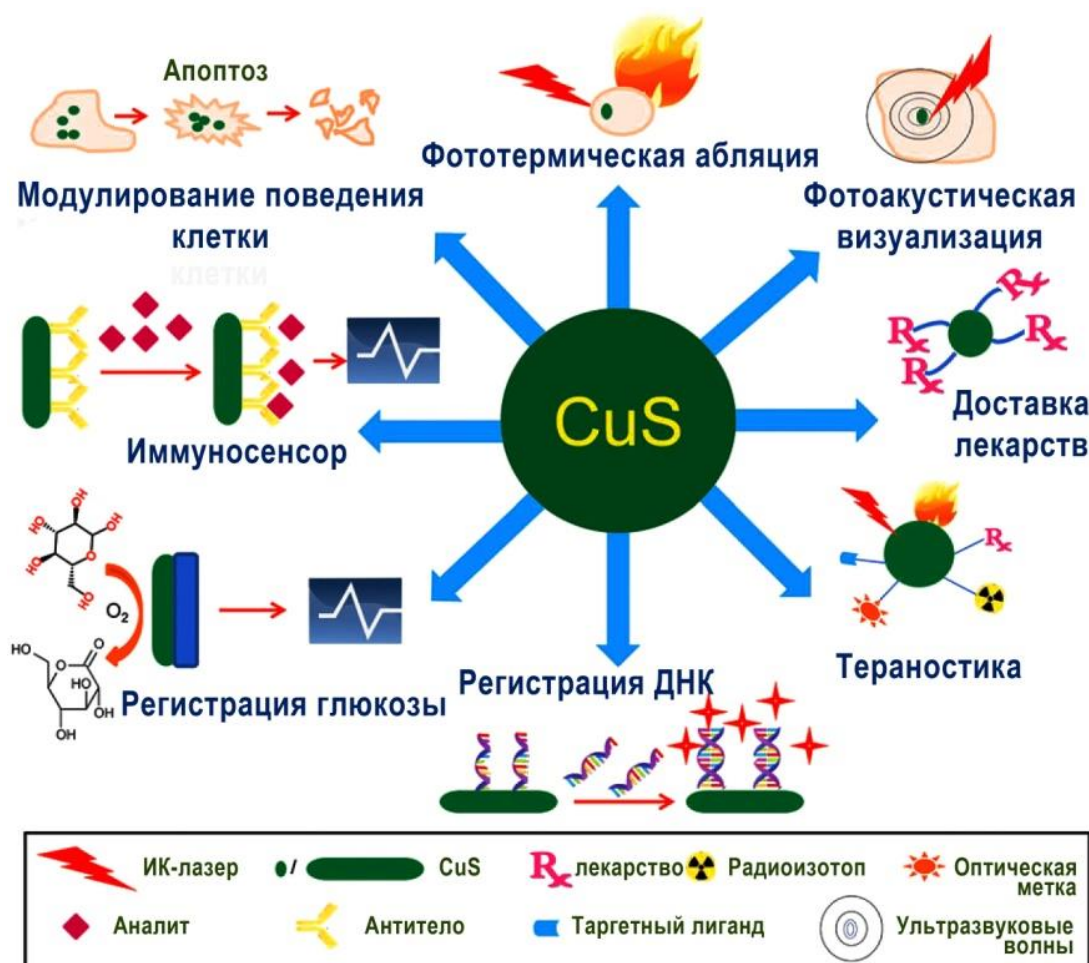
1. <http://phys.org/news/2011-08-candle-flames-millions-tiny-diamonds.html>.
2. Li, Y., Bi, J., Liu, S., Wang, H., Yu, C., Li, D., ... & Tan, M. Presence and Formation of Fluorescence Carbon Dots in Grilled Hamburger // Food & Function. 2017. V. 8. P. 2558-2565.
3. Liu H., Ye T., Mao C. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot // Angewandte Chemie International Edition. 2007. V. 46(34). P. 6473-6475.
4. Su Z., Zhou W., Zhang Y. New insight into the soot nanoparticles in a candle flame // Chemical Communications. 2011. V. 47(16). P. 4700-4702.

Глава 18

НАНОЧАСТИЦЫ СУЛЬФИДА МЕДИ

Описание объекта исследований

Существует мнение, что локализованный поверхностный плазмонный резонанс характерен только для наночастиц металлов (см. главы [5](#), [6](#), [7](#), [8](#), [10](#), [11](#), [12](#), [13](#)). Однако при достаточной концентрации носителей заряда плазмонный резонанс может возникать и в наночастицах полупроводников. Так, в одной из публикаций в журнале «Nature Materials» было показано наличие плазмонного резонанса у наночастиц сульфида меди [[1](#)]. Максимум полосы резонансного поглощения электромагнитного излучения для сульфида меди приходится на инфракрасную область ($\lambda = 1000\text{--}1300\text{ нм}$), что делает этот материал весьма привлекательным для самых разнообразных применений – от электроники до медицины и диагностики. Возможное биомедицинское применение таких наночастиц описано в обзоре [[2](#)] и представлено на рисунке:

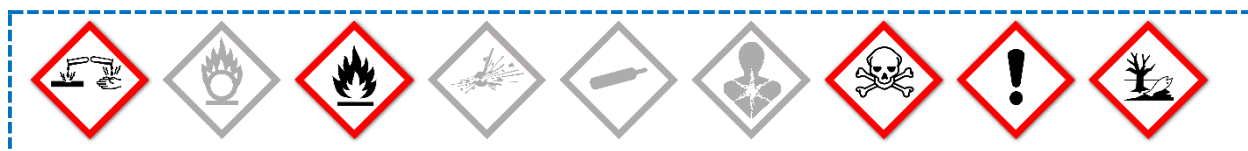


Описание задачи

Синтез водных золь наночастиц сульфида меди и изучение их свойств.

Реактивы, необходимые для работы

1. Хлорид меди(II), CuCl_2 .
2. Сульфид натрия, Na_2S , 0.1 М раствор.
3. Цитрат натрия трёхзамещённый дигидрат, $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
4. Вода дистиллированная.
5. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 250 мл – 2 шт.
2. Мерный цилиндр объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Пипетка объёмом 5 мл – 2 шт.
4. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
5. Магнитная мешалка с нагревом.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

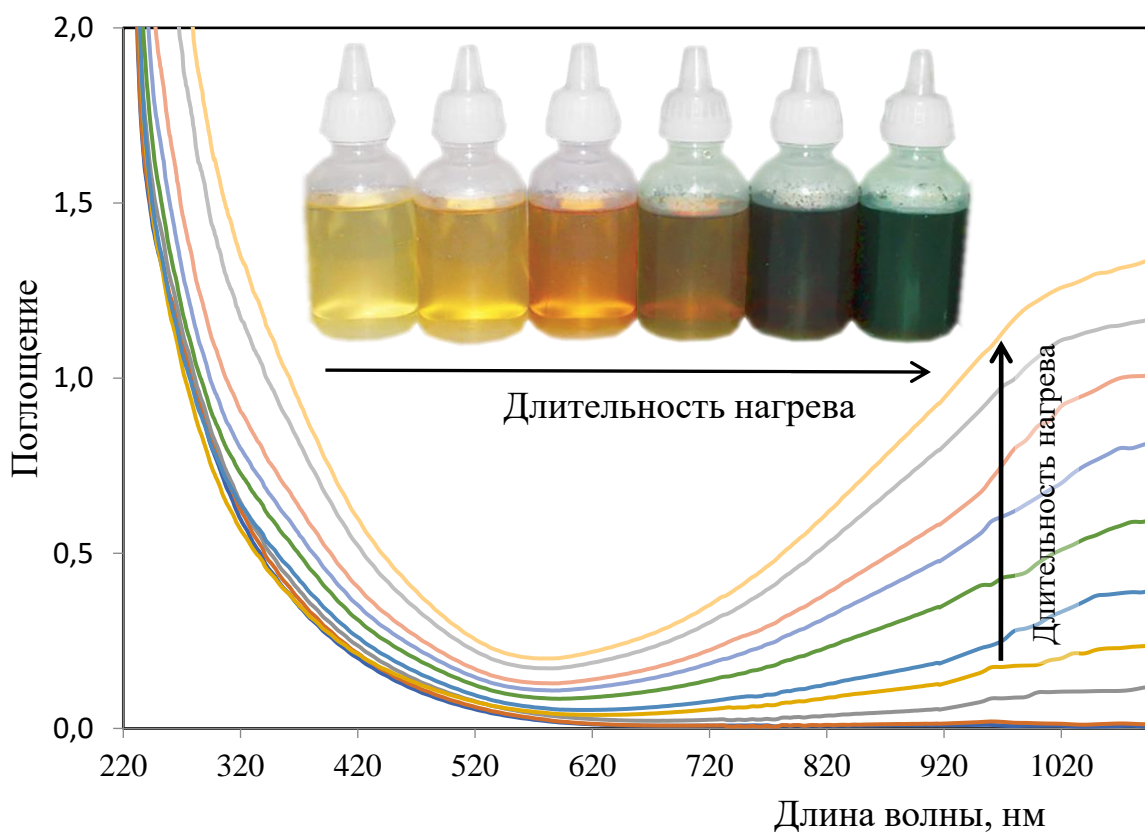
1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

Сульфид меди образуется при смешении водорастворимой соли меди и источника сульфид-иона. Если при этом не использовать стабилизатор/регулятор размера частиц, то продукт реакции представляет собой грубый осадок чёрного цвета, не обладающий сколь-нибудь интересными свойствами. Для получения наночастиц необходимо использовать стабилизаторы – комплексообразователи или полимеры. В качестве комплексообразователя могут выступать цитрат натрия или этилендиаминтетраацетат, в качестве полимера – полисахарид,

поливиниловый спирт или ПВП. Полимеры позволяют получить более мелкие и монодисперсные частицы, хотя синтез хорошо проходит и с цитратом.

В стакан объёмом 250 мл помещают 500 мг цитрата натрия (или ПВП) и наливают 100 мл воды. Затем добавляют 1 мл 0.1 М раствора соли меди (например, CuCl_2), устанавливают стакан на магнитную мешалку и при интенсивном перемешивании добавляют 1 мл 0.1 М раствора Na_2S . Раствор немедленно приобретает золотистый цвет, свидетельствующий об образовании сульфида меди. Включают нагрев и продолжают перемешивание: цвет раствора плавно изменяется от жёлтого до светло-коричневого и, наконец, тёмно-зелёного. В спектре поглощения раствора в ближней ИК-области при этом появляется и растёт характерная плазменная полоса поглощения (в опыте, показанном на рисунке, в качестве стабилизатора использован ПВП).



Примечания

1. Вместо хлорида меди можно использовать другие водорастворимые соли меди(II) (например, сульфат).

2. Считается [1], что за плазмонный резонанс в наночастицах сульфида меди отвечают носители заряда, присутствующие в нестехиометрических кристаллах Cu_xS . Варьируя концентрацию носителей заряда, можно изменять положение максимума поверхностного плазмонного резонанса в ближней ИК-области электромагнитного спектра. При взаимодействии ионов Cu^{2+} и S^{2-} на первой стадии происходит диспропорционирование с образованием частицы состава $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{S}^0$ [3], которая затем трансформируется в сульфид меди(II) через ряд промежуточных состояний $\text{Cu}_{2-x}\text{S} \cdot \text{S}^0_x$, что и обеспечивает образование необходимых для плазмонного резонанса дефектов электронной структуры полупроводника: $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{S}^0 \rightarrow \text{Cu}_{2-x}\text{S} \cdot \text{S}^0_x \rightarrow 2\text{CuS}$. Представленная схема реализуется в бескислородной среде; при нагревании (или просто хранении) «жёлтого» золя сульфида меди на воздухе образование «зелёного» золя происходит быстрее – за счёт окисления меди растворённым кислородом.

Дополнительные факты

■ В природе известно десять основных минералов в системе медь–сера: халькозин, или халькоцит (Cu_2S), метастабильная тетрагональная форма $\text{Cu}_{2.0-1.96}\text{S}$, джарлеит ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$), роксбиит ($\text{Cu}_{1.72-1.86}\text{S}$), дигенит ($\text{Cu}_{1.75-1.78}\text{S}$), анилит ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$), джирит ($\text{Cu}_{1.5-1.6}\text{S}$), спинокопит ($\text{Cu}_{1.4}\text{S}$), яроуит ($\text{Cu}_{1.1}\text{S}$), ковеллин, или ковеллит (CuS). Сложные кристаллические структуры и валентные состояния сульфида меди обуславливают проявление у этих фаз в нанодисперсном состоянии уникальных свойств, которые могут найти применение в различных областях науки и техники – таких, как производство солнечных батарей, сверхпроводников, химических сенсоров и оптических фильтров (оптических ограничителей). В частности, оптические ограничители (ОО) пропускают без ослабления излучение низкой энергии и ограничивают до определённого уровня высокоэнергетическое интенсивное излучение. Данное явление используется для защиты принимающей аппаратуры и органов зрения от повреждений. Наноразмерные ОО – это, как правило, металлические плазмонные наночастицы (например, золотые нанозвёзды, см. главу 13). Оказалось, что свойства оптических ограничителей проявляют также полые наносферы ковеллита (CuS) [4] и нанокристаллы роксбиита (Cu_9S_5) [5].

■ Приборы ночного видения используют инфракрасное излучение с длиной волны 720–1500 нм; изменяя поглощение и отражение объекта на этих длинах волн, можно сделать его невидимым для прицелов и камер наблюдения.

Запатентован камуфляж для солдат и военной техники, в состав ткани для которого вводят наночастицы сульфида меди. В дополнение обработанная такими наночастицами ткань приобретает антимикробные и антистатические свойства [6].

Полезная литература

1. Luther J. M., Jain P. K., Ewers T., Alivisatos A. P. Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots // *Nature Materials*. 2011. V. 10 (5). P. 361–366.
2. Goel S., Chen F., Cai W. Synthesis and biomedical applications of copper sulfide nanoparticles: from sensors to theranostics // *Small*. 2014. V. 10 (4). P. 631–645.
3. Silvester E. J., Grieser F., Sexton B. A., Healy T. W. Spectroscopic studies on copper sulfide sols // *Langmuir*. 1991. V. 7 (12). P. 2917–2922.
4. Yu X. L., Cao C., Zhu H. et al. Nanometer-sized copper sulfide hollow spheres with strong optical-limiting properties // *Advanced Functional Materials*. 2007. V. 17 (8). P. 1397–1401.
5. Li Z., Qian X., Xiao Z. et al. Nonlinear absorption and scattering properties of copper sulfide nanocrystals // *Chemical Physics Letters*. 2014. V. 612. P. 219–222.
6. Jang R. Y. Camouflage fabric having near infrared ray reflectance adjusting characteristics. Pat. US 20140154482 A1. Publ. 05.06.2014.

**Глава
19****РАЗНОЦВЕТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ
ОКСИДА МЕДИ(I): КВАНТОВО-
РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ****Описание объекта исследований**

Оксид меди(I) – полупроводник p-типа с шириной запрещённой зоны 2.17 эВ [1]. В последние годы Cu_2O интенсивно исследуют в качестве перспективного материала для преобразования солнечной энергии в электрическую (теоретическая эффективность этого процесса для Cu_2O составляет 9–11%). Cu_2O – перспективный материал для создания ячеек Бозе с высокой энергией связи (~150 мэВ). Кроме того, Cu_2O является фотокатализатором, работающим под действием видимого света. Оксид меди как фотокатализатор может быть использован для разложения воды и органических загрязнений [2, 3, 4, 5]. Синтезируя частицы Cu_2O разного размера, можно управлять шириной его запрещённой зоны и создавать фотокатализаторы с чувствительностью к различным диапазонам волн видимого света.

Оксид меди(I) легко образуется из водорастворимых комплексных соединений меди(II) в присутствии восстанавливающих сахаров (например, глюкоз) в щелочной среде. Процесс образования можно представить следующим набором уравнений:

окисление: $\text{RCHO} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$,

восстановление: $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$,

совокупная реакция: $\text{RCHO} + 2\text{Cu}^{2+} + 5\text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Обычно в качестве комплексообразователя используют цитрат натрия. Цитрат также выступает в качестве стабилизатора наночастиц, позволяя за счёт электростатического отталкивания получать устойчивые коллоидные растворы низкой концентрации. Чтобы повысить концентрацию стабильных зольей оксида меди(I), дополнительно можно использовать стерический стабилизатор (который затрудняет сближение частиц за счёт пространственных свойств) – например, полимер. Удачными стабилизаторами, одновременно выступающими в роли восстановителя, могут быть полиглюканы (водорастворимые крахмалы, мальтодекстрины и пр.).

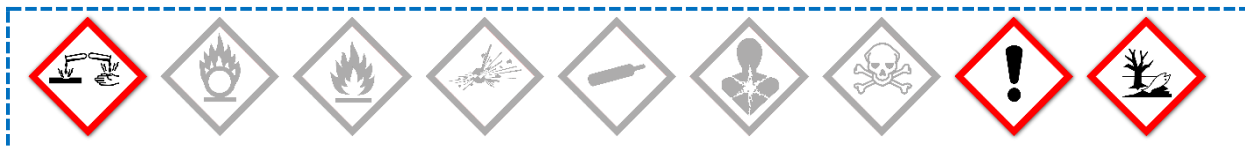
Исходя из стехиометрии, реакция восстановления крайне чувствительна к pH раствора (на образование одного моля Cu_2O расходуется пять молей щёлочи): скорость её протекания с увеличением pH возрастает, что приводит к образованию более крупных частиц. Таким образом, регулируя значение водородного показателя, можно менять размер наночастиц Cu_2O в золе [6].

Описание задачи

Синтез наночастиц Cu_2O разного размера и исследование их оптических свойств.

Реактивы, необходимые для работы

1. Хлорид меди(II), CuCl_2 .
2. Цитрат натрия трёхзамещённый дигидрат, $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
3. Гидроксид натрия, NaOH .
4. Мальтодекстрин, декстрозный эквивалент DE 4.0–7.0.
5. Вода дистиллированная.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 300 мл – 1 шт.
2. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 5 шт.
3. Стекланная пипетка объёмом 1 мл – 1 шт.
4. Стекланная палочка – 1 шт.
5. Набор пробирок объёмом 10–20 мл в штативе (опционально).
6. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
7. Магнитная мешалка с нагревом – 1 шт.
8. Прецизионный pH-метр, оснащённый универсальным электродом и термокомпенсатором (например, Crison GLP 22).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

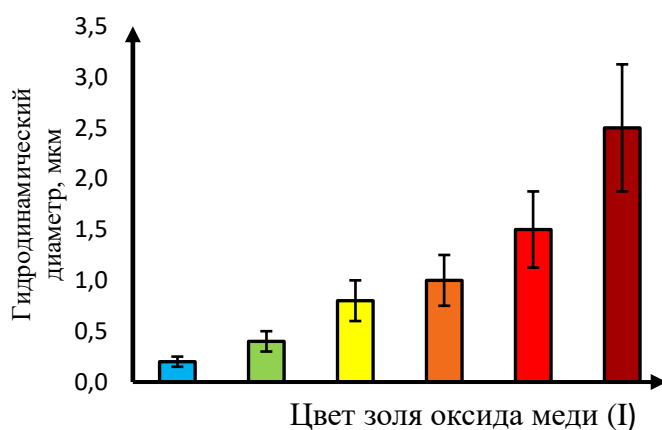
1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

В стеклянный стакан наливают 200 мл воды и растворяют 42 мг (0.32 ммоль) хлорида меди, 200 мг цитрата натрия и 2 г мальтодекстрина. Смесь тщательно перемешивают до растворения компонентов и помещают в 5 стеклянных стаканчиков объёмом 50 мл (по 40 мл). Готовят 0.1 М раствор гидроксида натрия. При тщательном перемешивании, контролируя значение водородного показателя с помощью pH-метра, добавляют в каждый стаканчик раствор NaOH таким образом, чтобы значения pH в стаканчиках находились в диапазоне 9–12. Например, в первом pH 9, во втором pH 10, в третьем pH 11, в четвёртом pH 11.5, в пятом pH 12 (эти значения соответствуют pH растворов в пробирках, см. фотографию). Стаканчики устанавливают на магнитную мешалку с нагревом или электроплитку с закрытой спиралью и доводят растворы до кипения. Одновременно с закипанием происходит изменение окраски за счёт образования коллоидных частиц Cu_2O . Охлаждают стаканчики и исследуют внешний вид полученных золей (опционально: для удобства переливают содержимое в пробирки). Внешний вид золей, полученных в нашем эксперименте, приведён на фотографии. Золи 2–4 сильно опалесцируют, первый золь прозрачный, в последней пробирке основная масса частиц выпала в виде кирпично-красного осадка.



Примечание



В основу описанного эксперимента положен модифицированный метод, предложенный в [6]; согласно исследованиям авторов, цвет золь Cu_2O связан с гидродинамическим диаметром частиц, как показано на рисунке.

Дополнительные факты

Данный опыт практически полностью воспроизводит качественную реакцию на восстанавливающие сахара в биологических жидкостях. Раствор, содержащий щелочной цитратный комплекс меди(II), называется реактивом (раствором) Бенедикта [7]. Любопытно, что использование цветовой реакции, связанной с образованием наночастиц (своеобразная «нанотехнология»), используется на практике уже более ста лет. Реактив Бенедикта может быть приготовлен путём добавления раствора 17.3 г медного купороса в 150 мл воды к раствору 100 г безводного карбоната натрия и 173 г цитрата натрия в 850 мл воды.

Полезная литература

1. Yu Y., Du F. P., Jimmy C. Y. et al. One-dimensional shape-controlled preparation of porous Cu₂O nano-whiskers by using CTAB as a template // *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. V. 177 (12). P. 4640–4647.
2. Zhang A., Zhang N., Hong S., Zhang M. Nanocrystalline cuprous oxide in chitosan membrane: Preparation, characterization, and photocatalytic properties // *Kinetics and Catalysis*. 2009. V. 50 (5). P. 748–751.
3. Zhu Q., Zhang Y., Wang J. et al. Microwave synthesis of cuprous oxide micro-/nanocrystals with different morphologies and photocatalytic activities // *Journal of Materials Science & Technology*. 2011. V. 27 (4). P. 289–295.
4. Cvelbar U. Copper oxide nanowires: a review of growth // *Nanotechnology*. 2012. V. 23 (19). P. 194001.
5. Yuan G. Q., Jiang H. F., Lin C., Liao S. J. Shape- and size-controlled electrochemical synthesis of cupric oxide nanocrystals // *Journal of Crystal Growth*. 2007. V. 303 (2). P. 400–406.
6. Markina N. E., Pozharov M. V., Markin A. V. Synthesis of copper(I) oxide particles with variable color: demonstrating size-depedent optical properties for high school students // *Journal of Chemical Education*. 2016. V. 93 (4). P. 704–707.
7. Simoni R. D., Hill R. L., Vaughan M. Benedict's solution, a reagent for measuring reducing sugars: the clinical chemistry of Stanley R. Benedict // *Journal of Biological Chemistry*. 2002. V. 277 (16). P. e5–e5.

Глава
20**НАНОЧАСТИЦЫ Fe_3O_4 В ВОДНОМ РАСТВОРЕ****Описание объекта исследований**

Магнитные материалы и феномен магнетизма знакомы человечеству на протяжении многих лет, хорошо известно и то, какую роль играют магнитные явления в жизни современного человека. Синтез и применение наноразмерных магнитных материалов – одно из наиболее активно развиваемых направлений современной науки, которое в последние годы привлекает всё большее внимание специалистов в области химии, физики, биологии и медицины [[1](#), [2](#)].

Магнитные жидкости представляют собой коллоидные растворы высокодисперсных магнитных частиц размером от 5 до 50 нм, находящихся, как правило, в суперпарамагнитном, ферро- или ферримагнитном состоянии (частицы металлов, оксидов железа – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 и т. д.), стабилизированные в полярной (водная или спиртовая) либо неполярной (углеводороды или силиконы) среде с помощью поверхностно-активных веществ или полимеров. Поскольку магнитные частицы зачастую легко окисляются кислородом воздуха и теряют магнитные свойства, в неполярных (безводных) системах их устойчивость выше.

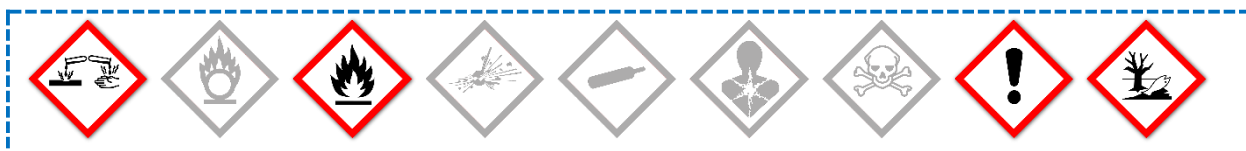
Описание задачи

Синтез и изучение коллоидного раствора магнитных наночастиц Fe_3O_4 (получение магнитной жидкости).

Реактивы, необходимые для работы

1. Водорастворимая соль железа(III): FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и т. п., 0.5 М раствор.
2. Водорастворимая соль железа(II): FeCl_2 , FeSO_4 и т. п., 0.5 М раствор.
3. Водный раствор аммиака, NH_4OH (25%).
4. Вода дистиллированная.
5. Олеиновая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.
6. Керосин.
7. Изопропиловый спирт, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (опционально).
8. Машинное масло (опционально).

9. Пероксид водорода, H_2O_2 (опционально).
10. Водорастворимый краситель (опционально).
11. Соляная кислота, HCl , 2 М раствор (опционально).
12. Лимонная кислота моногидрат, $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 1000 мл – 1 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 200 мл – 1 шт.
3. Мерный цилиндр объёмом 100 мл – 1 шт.
4. Стеклянная палочка – 1 шт.
5. Чашка Петри – 1 шт.
6. Флакон с притёртой пробкой – 1 шт.
7. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
8. Магнитная мешалка с нагревом.
9. Магнит (опционально: NdFeB магнит).
10. Делительная воронка (опционально) – 1 шт.
11. Ультразвуковая ванна (опционально).
12. Стеклянный стакан объёмом 100 мл – 2 шт. (опционально).

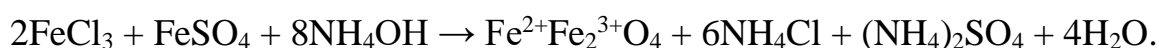
Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

Наиболее распространённые магнитные жидкости состоят из наночастиц магнетита (Fe_3O_4), представляющего собой смешанный оксид двух- и трёхвалентного железа в соотношении 1:2 (мольн.) – $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Магнетит легко образуется при совместном гидролизе солей железа, взятых в соответствующих пропорциях. Главная проблема при синтезе магнетита состоит в том, что требуется выдержать размер получаемых частиц и обеспечить их коллоидную устойчивость в растворе. Низкомолекулярные алифатические спирты позволяют контролировать размер частиц магнетита, а их коллоидную стабильность могут обеспечивать жирные кислоты.

В стакан объёмом 200 мл помещают 30 мл раствора хлорида железа(II) и 60 мл раствора хлорида железа(III). В литровый стакан наливают 300 мл дистиллированной воды и 200 мл концентрированного раствора аммиака (25%) либо 500 мл аптечного нашатырного спирта (10% раствор аммиака). Добавляют 100 мл изопропилового спирта (опционально). Устанавливают большой стакан на магнитную мешалку и при интенсивном перемешивании тонкой струйкой приливают смешанный раствор солей железа. Переставляют стакан на постоянный магнит и выдерживают 15–20 минут. После этого (не убирая магнит) сливают половину жидкости. Доливают равный объём дистиллированной воды, перемешивают и снова ставят на магнит. Процедуру повторяют 2–3 раза. Последний раз стараются слить как можно больше жидкости, удерживая осадок магнитом.

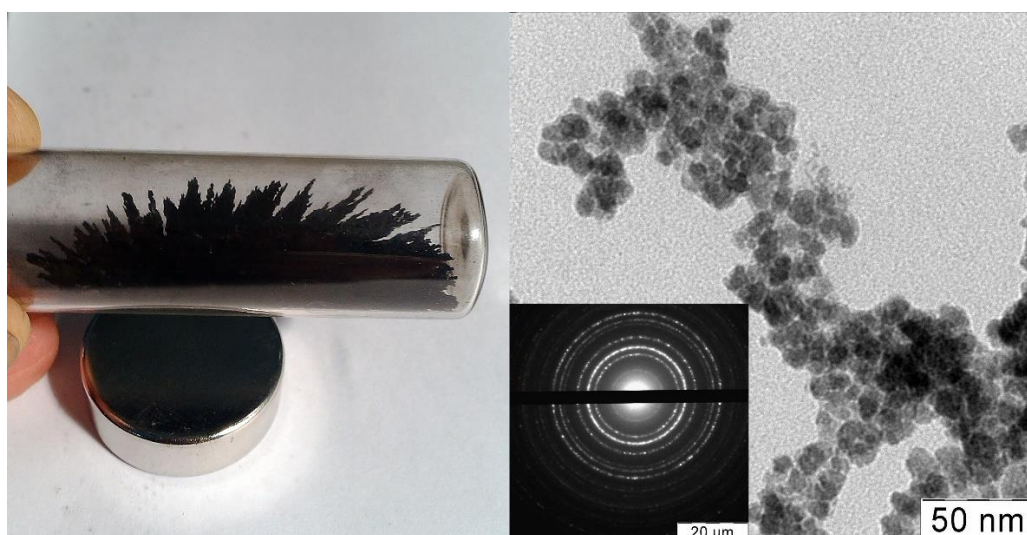


Полученную чёрную кашицу переносят в стаканчик на 200 мл и добавляют 5 мл олеиновой кислоты. Ставят на магнитную мешалку и при нагревании при 80–90°C перемешивают 20–30 минут. Опционально: перед этим смесь обрабатывают в ультразвуковой ванне. Смесь снимают с мешалки, извлекают магнит (осторожно), охлаждают и добавляют 100 мл керосина. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой и дают отстояться. Жидкость расслаивается, после чего прозрачный водный слой удаляют (опционально: можно воспользоваться делительной воронкой). Чёрный слой сливают во флакончик с притёртой пробкой для хранения. Наливают несколько миллилитров полученной магнитной жидкости в чашку Петри, подносят снизу через стекло сильный магнит. Наблюдают за происходящим.



Примечания

1. Очень важно следить, чтобы исходные растворы солей железа были совершенно прозрачны и не содержали нерастворённых примесей. Соли трёхвалентного железа легко гидролизуются, для предотвращения гидролиза растворы можно готовить в 2 М HCl.
2. Полученные наночастицы магнетита можно стабилизировать не олеиновой, а лимонной кислотой – тогда наночастицы будут растворимы в воде. Для этого в отмытую суспензию Fe_3O_4 необходимо добавить эквимольное железу количество лимонной кислоты, затем нейтрализовать аммиаком, обработать ультразвуком, нагреть на магнитной мешалке до кипения, отделить осадок с помощью сильного магнита и сполоснуть спиртом (опционально). Осадок можно высушить при температуре 60–70°C; полученный порошок следует хранить в закрытом флакончике, избегая попадания на него прямых солнечных лучей.



На рисунке вверху слева показано поведение высушенных наночастиц под воздействием магнита; на рисунке справа приведена микрофотография полученных частиц. При необходимости порошок можно растворить в воде с образованием чёрно-коричневого, прозрачного при разведении золь. Наночастицы магнетита, стабилизированные цитратом, биосовместимы. Их «ближайший родственник» и продукт деградации – цитрат железа – распространённое лекарственное средство при



гипохромной (железодефицитной) анемии и компонент пищевой добавки Е 381 (регулятор кислотности).

Дополнительные факты

■ Широкое распространение получили исследования, направленные на создание магнитных сорбентов, что значительно упрощает процессы разделения и извлечения веществ и микробиологических объектов. Модифицирование и функционализация поверхности сорбентов позволяют создавать образцы материалов с уникальными свойствами, адаптировать их к эксплуатации в различных физических, химических и биологических условиях, управлять эксплуатационными параметрами [3].

■ Сегодня морским путём транспортируют большое количество нефтепродуктов; нередко случаи загрязнения нефтепродуктами поверхности воды, например, при аварии танкера, когда нефтяное пятно покрывает многие квадратные километры моря. Очистка воды от таких загрязнений – дело очень трудоёмкое, долгое и не всегда выполнимое. Большие перспективы имеет технология очистки поверхности воды от нефтепродуктов с использованием магнитных жидкостей. В основе соответствующего процесса лежат добавление магнитной жидкости к загрязнённой воде и последующее отделение омагниченных нефтепродуктов специальными магнитными системами. На практике на нефтяное пятно с вертолёта разбрызгивают небольшое количество магнитной жидкости, затем в воду погружают сильные магниты, и пятно начинает стягиваться в точку, где его откачивают насосами.

Соответствующий модельный эксперимент можно провести самостоятельно: в чашку Петри наливают воду и несколько капель машинного масла. Затем туда же добавляют каплю магнитной жидкости, аккуратно размешивают и удаляют вместе с маслом с помощью магнита. Замечание: если магнит перед этим поместить в пластиковый пакетик, впоследствии его будет легче очистить от магнитной жидкости.

■ Другой интересной областью применения наночастиц магнетита является катализ. Наночастицы Fe_3O_4 обладают пероксидазоподобной активностью [4], т. е. они способны ускорять окисление других соединений пероксидом водорода. Данное свойство может найти применение, например, в системе водоочистки от органических загрязнений, при этом катализатор (магнетит) с помощью магнитных сепараторов легко выделить из раствора и использовать многократно. Подобный опыт легко поставить самим, используя (для

наглядности) в качестве загрязнителя органический краситель кристаллический фиолетовый. Механизм обесцвечивания красителя пероксидом водорода в присутствии соединений железа описан в главе [32](#). В стаканчик объёмом 200 мл наливают 100–150 мл воды, содержащей краситель кристаллический фиолетовый. Вместо этого красителя можно использовать и другие нетоксичные (лучше пищевые) водорастворимые красители – например, метиленовый синий или индигокармин.

Добавляют в стакан 2–3 мл 3% пероксида водорода (можно использовать аптечный раствор). Разливают содержимое в два одинаковых стаканчика объёмом 100 мл, оставляют один в качестве контроля, а во второй добавляют 10–15 мл суспензии наночастиц магнетита (для этого опыта отобрать пробу суспензии необходимо ДО введения в систему олеиновой кислоты). Перемешивают содержимое стаканчика 5–10 минут, затем отделяют наночастицы магнетита с помощью сильного магнита. Сравните окраску раствора в двух стаканчиках. Извлечённые с помощью магнита наночастицы можно использовать несколько раз.



Полезная литература

1. Magnetic Fluids and Applications Handbook. Editor-in-Chief B. M. Berkovsky. Begell House Inc., 1996. 831 pp.
2. Scherer C., Figueiredo Neto A. M. Ferrofluids: properties and applications // Brazilian Journal of Physics. 2005. V. 35. P. 718–727.
3. Туранская С. П., Каминский А. Н., Кусяк Н. В. и др. Синтез, свойства и применение магнитоуправляемых адсорбентов // Поверхность. 2012. № 4 (19). С. 266–292.
4. Jiang J., Zou J., Zhu L. et al. Degradation of methylene blue with H_2O_2 activated by peroxidase-like Fe_3O_4 magnetic nanoparticles // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2011. V. 11 (6). P. 4793–4799.

**Глава
21****БИОСОВМЕСТИМЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ
 Fe_3O_4 : ПОЛИОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ****Описание объекта исследований**

Наночастицы магнетита, синтезируемые в водных растворах методом соосаждения (см. главу [20](#)), отличаются сравнительно большим размером и высокой полидисперсностью; преимущественная область их применения – решение технических задач. Для того чтобы наночастицы магнетита можно было применять в биомедицинских целях, они должны отвечать целому ряду жёстких условий. Наночастицы должны быть как можно более мелкими (насколько это возможно без потери магнитных свойств) и монодисперсными; они должны быть водорастворимы (должны легко диспергироваться в воде с образованием устойчивых золей) и не проявлять цитотоксичности [[1](#)].

Описание объекта исследований

Наночастицы магнетита, удовлетворяющие биомедицинским требованиям, можно синтезировать методом разложения соединений железа в высококипящем неводном растворителе, который способен выполнять стабилизирующие функции по отношению к оксидам железа. Чтобы полученные в результате синтеза наночастицы были пригодны для биомедицинского использования (были нетоксичны и водорастворимы) без дополнительной функционализации поверхности, неводный растворитель должен быть сам по себе полярным и водорастворимым. Данному условию отвечают, прежде всего, многоатомные спирты – полиолы (гликоли и полигликоли). В качестве исходного вещества предпочтительно использовать такие соли железа, которые оставляют в растворе минимальное количество побочных продуктов реакции (продукты термоллиза, кроме оксида железа, должны быть предпочтительно летучими). Этому требованию удовлетворяют ацетат железа $\text{Fe}(\text{OAc})_3$, пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и ацетилацетонат железа $\text{Fe}(\text{acac})_3$. При этом полиолы являются одновременно растворителями, стабилизаторами и мягкими восстановителями.

Описание задачи

Синтез и исследование мелких монодисперсных водорастворимых наночастиц магнетита.

Реактивы, необходимые для работы

1. Триэтиленгликоль, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
2. Ацетилацетонат железа(III), $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$.
3. Азот в баллоне.
4. Этилацетат, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (опционально).
5. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ (опционально).
6. Этиленгликоль, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (опционально).
7. Хлорид железа(III) гексагидрат, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (опционально).
8. Ацетат натрия, CH_3COONa (опционально).
9. Вода дистиллированная.
10. Этиловый спирт, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклоаная термостойкая трёхгорлая колба объёмом 250 мл, снабжённая обратным холодильником, термометром со шкалой до 350°C и системой барботирования газа, – 1 шт.
2. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
3. Магнит (опционально: магнит NdFeB).
4. Магнитная мешалка с нагревом.
5. Стеклоанный стакан объёмом 250 мл – 2 шт. (опционально).
6. Стеклоанный стакан объёмом 200 мл – 1 шт. (опционально).
7. Стеклоанная колба объёмом 200 мл – 1 шт. (опционально).

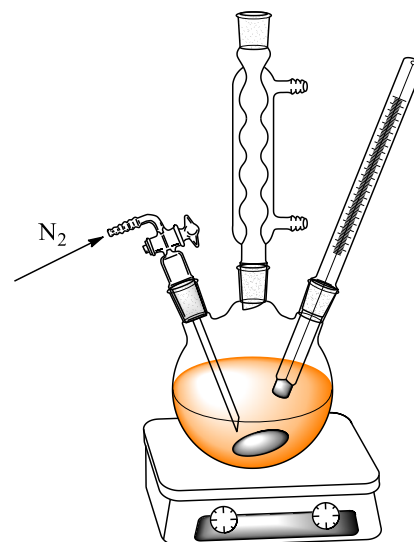
Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Электронный микроскоп.

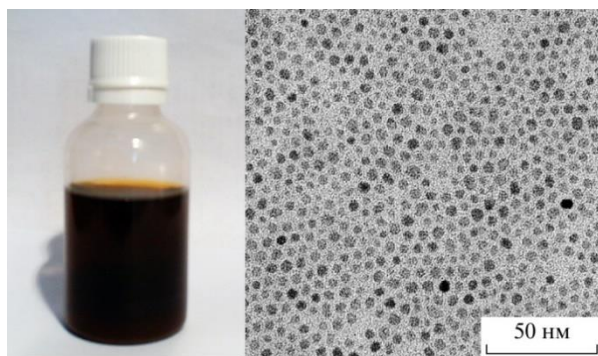
Описание эксперимента

В трёхгорлую колбу помещают якорь магнитной мешалки, наливают 150 мл триэтиленгликоля и добавляют 1 г (~ 3 ммоль) $\text{Fe}(\text{acac})_3$. На магнитной мешалке с нагревом собирают установку, состоящую из трёхгорлой колбы с термометром и обратным холодильником, включают подачу азота, перемешивание и нагрев. Продолжают перемешивание с нагревом при температуре кипения триэтиленгликоля ($t_{\text{кип}} = 285^\circ\text{C}$) в течение 30–40 минут.

В результате в колбе образуется однородный тёмно-коричневый (почти чёрный) коллоидный раствор. Отключают нагрев, при этом перемешивание с подачей азота продолжают до тех пор, пока колба не охладится до комнатной температуры (когда жидкость остынет до температуры, при которой вязкость будет препятствовать вращению мешалки, её можно отключить).



Для очистки наночастиц (опционально) ~50 мл раствора переносят в стеклянный стакан объёмом 250 мл и добавляют равное количество этилацетата. После перемешивания содержимого осадок отделяют декантацией с помощью

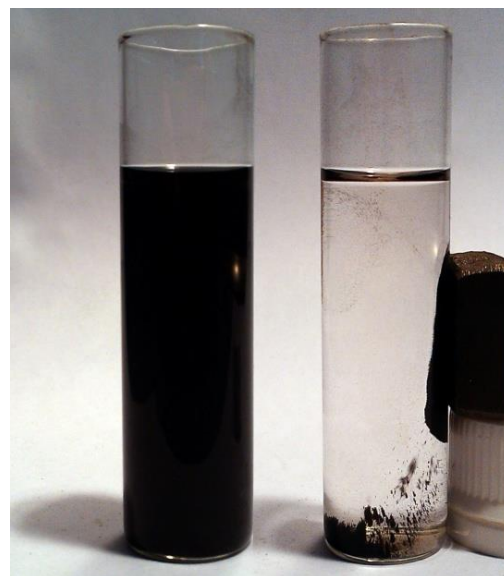


сильного магнита (магнит прижимают ко дну стакана при сливании супернатанта), промывание повторяют 2–3 раза. Далее частицы можно редиспергировать в воде либо спирте. Исследуют полученные частицы визуально или с помощью доступного оборудования.

Примечания

1. За основу синтеза принят метод, предложенный в работе [2], с некоторыми модификациями.

2. Другой вариант полиольного синтеза предложен в работе [3]. Этот вариант более прост в исполнении, не требует специальной установки и позволяет в одну стадию получить наночастицы, пассивированные ПВП (модификация варианта [4]). В стеклянную колбу ёмкостью 200 мл помещают 4 г хлорида железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 50 мл этиленгликоля и якорь магнитной мешалки. Устанавливают колбу на магнитную мешалку, перемешивают до растворения. Затем туда же загружают 11 г

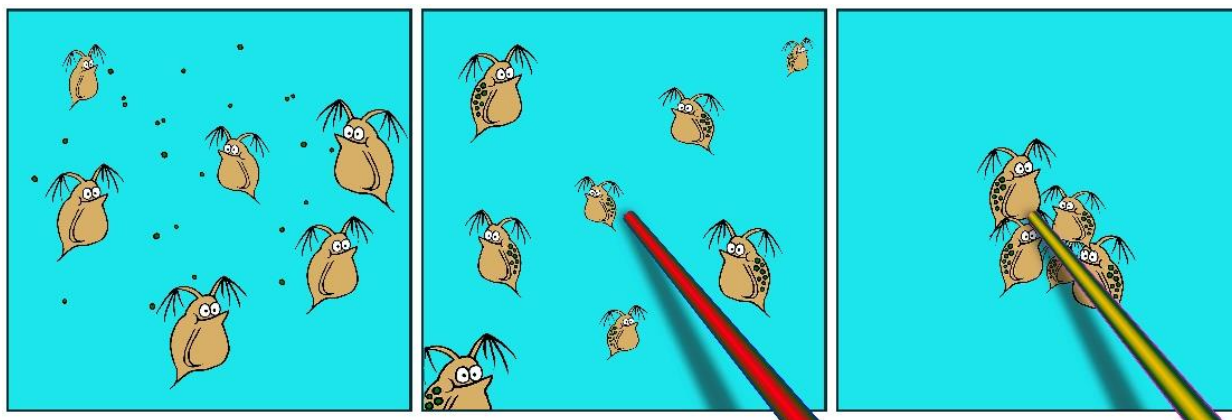


ацетата натрия, перемешивают до растворения, при этом цвет раствора меняется с оранжевого на коричневый. В отдельный стакан объёмом 200 мл наливают 100 мл этиленгликоля, растворяют в нём 1.5 г ПВП и выливают содержимое в колбу. Включают нагрев и перемешивают при 180°C в течение 8 часов. Полученный золь охлаждают до комнатной температуры и очищают магнитным переосаждением, как описано выше. Поведение зольных полученных частиц, редиспергированных в воде, показано на фотографии.

Дополнительные факты

■ В качестве примера биологического применения полученных наночастиц можно провести занимательный опыт, который для непосвящённых будет выглядеть как магический фокус. С помощью мелких частиц магнетита можно управлять поведением мелкого планктона (дрейфующих животных, например «водяных блох» *Daphnia magna*). Для этого 50 мг полученных очищенных наночастиц диспергируйте в 10 мл воды, туда же добавьте 10 мг медицинского поливинилпирролидона и тщательно размешайте. ПВП стабилизирует частицы и пассивирует их поверхность, снижая токсичность. Растворите полученный композит в 1 л прудовой воды, куда с помощью сачка перенесите несколько десятков дафний (собрать их можно в любом чистом водоёме со стоячей водой). Позвольте им поплавать в золе наночастиц 30–60 минут и слейте содержимое банки через сачок (погибших животных следует оставить на дне банки). Содержимое сачка перенесите в ёмкость с чистой прудовой водой объёмом 50–100 мл. Следует избегать широкой посуды, поскольку интенсивность магнитного поля убывает обратно пропорционально квадрату расстояния, и эффект будет не так заметен.

А теперь, собственно, сам «фокус». Заранее сверните из цветной бумаги две-три «волшебные палочки», в кончик одной из них вложите сильный магнит. Прикоснитесь по очереди палочками к стенке сосуда и немного подержите: в случае «волшебной» скоро все дафнии, совершая передвижения в толще воды, попадут в магнитное поле и соберутся у стекла. Если переставить палочку, рачки вскоре соберутся на новом месте. А вот передвинуть собравшихся рачков вряд ли получится (это зависит от силы магнита, толщины стекла и того, сколько наночастиц они «съели»).



■ Точно так же наночастицы магнетита, которые свободно перемещаются в кровотоке (или на форменных элементах крови), можно с помощью магнитов накапливать в требуемом месте (например, в зоне опухоли с целью магнитотермальной терапии).

Полезная литература

1. Peng X. H., Qian X., Mao H. et al. Targeted magnetic iron oxide nanoparticles for tumor imaging and therapy // *International Journal of Nanomedicine*. 2008. V. 3 (3). P. 311–321.
2. Wan J., Cai W., Meng X., Liu E. Monodisperse water-soluble magnetite nanoparticles prepared by polyol process for high-performance magnetic resonance imaging // *Chemical Communications*. 2007. V. 47. P. 5004–5006.
3. Deng H., Li X., Peng Q. et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres // *Angewandte Chemie*. 2005. V. 44 (18). P. 2782–2785.
4. Tarkington L. M., Bryan W. W., Kolhatkar T. et al. Magnetic microorganisms: using chemically functionalized magnetic nanoparticles to observe and control paramecia // *Journal of Chemical Education*. 2016. V. 94 (1). P. 85–90.

Глава 22

НАНОЧАСТИЦЫ ЭЛЕМЕНТАРНОГО СЕЛЕНА

Описание объекта исследований

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к микроэлементу селену, который участвует в функционировании антиоксидантной системы защиты организма и применяется в терапии ряда заболеваний, в том числе онкологических [1, 2]. В составе препаратов селен представлен преимущественно в виде оксианионов – селената или селенита, которые при высоких концентрациях являются токсичными и могут представлять угрозу с точки зрения экологии. По сравнению с ионными формами наноразмерный селен менее токсичен и обладает повышенной биодоступностью, при этом он не только приостанавливает, но и предотвращает развитие злокачественных опухолей [2]. Наночастицы селена в отличие от антибиотиков обладают пролонгированным антимикробным действием [3].

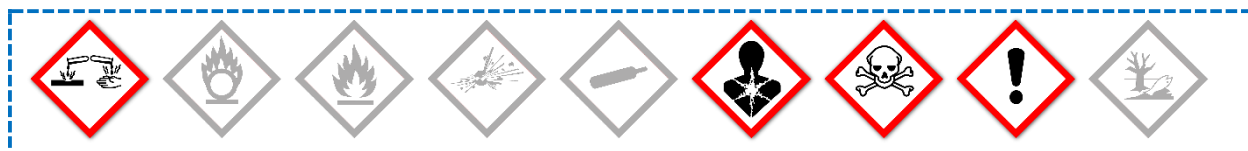
Описание задачи

Получение золей элементарного селена методом конденсации.

К конденсационным методам получения золей нанодисперсных материалов относятся методы замены растворителя (золь куркумина, см. главу 1), гидролиза (см. главу 19), ионного обмена (см. главу 27), а также методы изменения степени окисления. В последнем случае из водорастворимых солей можно получить золи простых веществ – металлов или неметаллов. В частности, восстановление аурат-иона в соответствующих условиях приводит к образованию золя золота (золотые наночастицы, см. главы 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13), а окисление Se^{2-} позволяет получить золь элементарного селена.

Реактивы, необходимые для работы

1. Кислота соляная, HCl , 1 М раствор.
2. Сульфит натрия, Na_2SO_3 .
3. Элементарный селен (порошок).
4. Селеносульфат натрия, Na_2SeSO_3 (опционально).
5. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$.
6. Вода дистиллированная.



Оборудование, необходимое для работы

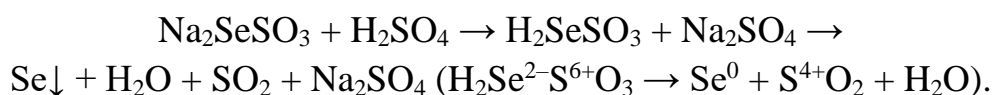
1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.
2. Мерный цилиндр объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Стекланная палочка – 1 шт.
4. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
5. Чашка Петри – 1 шт.
6. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
7. Магнитная мешалка с нагревом.
8. Диализный мешок с размером пор, отвечающим молекулярной массе 3–5 кДа (опционально).
9. Флакон с плотно завинчивающейся крышкой – 1 шт. (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

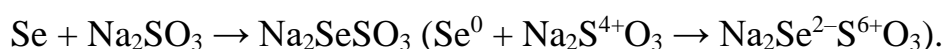
1. Спектрофотометр.
2. Анализатор размеров частиц методом динамического светорассеяния
1. (например, Malvern Instruments Zetasizer Nano).
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

При подкислении селеносульфата образуется неустойчивая селеносерная кислота, которая диспропорционирует с выделением элементарного селена:



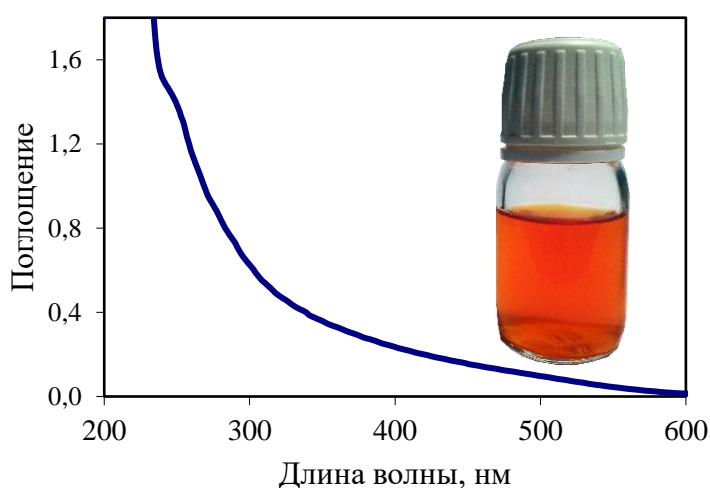
Селеносульфат можно приобрести (опционально), а можно и приготовить самим: элементарный селен при нагревании растворяется в растворе сульфита натрия:



С целью стабилизации получаемого золя селена в систему вводят полимеры, например полисахариды [4] или поливинилпирролидон [5].

1. В стеклянный стакан загружают 19 г Na_2SO_3 (150 ммоль), 790 мг порошка элементарного селена (10 ммоль) и наливают 100 мл дистиллированной воды (для полноты протекания реакции растворения селена используют значительный избыток сульфита натрия). Устанавливают стакан на магнитную мешалку, накрывают чашкой Петри, включают нагрев и перемешивают при температуре 80–90°C до полного растворения селена и образования прозрачного раствора (8–12 ч).

2. В стеклянный стакан наливают 45 мл воды, растворяют 200 мг ПВП и добавляют 5 мл 0.1 М раствора селена в составе селеносульфата натрия (0.5 ммоль, или ~40 мг селена). При интенсивном перемешивании медленно, по каплям титруют 1 М раствором соляной кислоты. Первые капли вызывают образование исчезающей окраски; прикапывают кислоту до устойчивого окрашивания раствора. При этом значение водородного показателя устанавливается около 4.0. (Осторожно! В ходе реакции образуется сернистый газ! Работы проводить под тягой или на открытом воздухе!)



Ярко-алый прозрачный золь селена с концентрацией примерно 10 мМ (0.8 г/л Se) может некоторое время храниться в тёмном прохладном месте в хорошо закупоренной таре. В процессе хранения наблюдается осаждение на стенки и дно флакона красного аморфного селена, который со временем

темнеет, переходя в чёрную аллотропную модификацию. Для повышения стабильности золя и/или дальнейшего биомедицинского применения золь может быть очищен диализом против дистиллированной воды в диализном мешке с размером пор, отвечающим молекулярной массе 3–5 кДа.

Примечания

1. Вместо соляной кислоты можно использовать серную или уксусную кислоту соответствующей концентрации.

2. Внимание! Все соли селена ядовиты!

Дополнительные факты

■ Золь селена по внешнему виду похож на золь золота, и на первый взгляд их можно легко перепутать. Например, существует заблуждение, что кремлёвские звёзды своей окраской обязаны наночастицам золота, входящим в состав стекла. Это и правда наночастицы, только не золота, а селена. «Селеновый рубин» звёзд Кремля, изготовленный когда-то на заводе в Константиновке (Донецкая область), дешевле и ярче «золотого».

■ По аналогичной методике можно получить золь элементарной серы (если вместо селеносульфата использовать раствор тиосульфата такой же концентрации).

При использовании смеси селеносульфата и тиосульфата в соотношении 1:2 (мольн.) образуются жёлто-оранжевые наночастицы смешанного

состава SeS_2 . Это соединение называют дисульфид селена (или просто сульфид селена, сокращённо сульсен). Коллоидный сульсен – действенное антисеборейное средство, издавна используемое в шампунях против перхоти.



Полезная литература

1. Rayman M. P. Selenium and human health // The Lancet. 2012. V. 379 (9822). P. 1256–1268.
2. Kong L., Yuan Q., Zhu H. et al. The suppression of prostate LNCaP cancer cells growth by selenium nanoparticles through Akt/Mdm²/AR controlled apoptosis // Biomaterials. 2011. V. 32 (27). P. 6515–6522.
3. Tran P. A., Webster T. J. Selenium nanoparticles inhibit Staphylococcus aureus growth // International Journal of Nanomedicine. 2011. V. 6. P. 1553.
4. Chen T., Wong Y. S., Zheng W. et al. Selenium nanoparticles fabricated in Undaria pinnatifida polysaccharide solutions induce mitochondria-mediated apoptosis in A375 human melanoma cells // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2008. V. 67 (1). P. 26–31.
5. Song J. M., Zhu J. H., Yu S. H. Crystallization and shape evolution of single crystalline selenium nanorods at liquid-liquid interface: from monodisperse amorphous Se nanospheres toward Se nanorods // The Journal of Physical Chemistry B. 2006. V. 110 (47). P. 23790–23795.

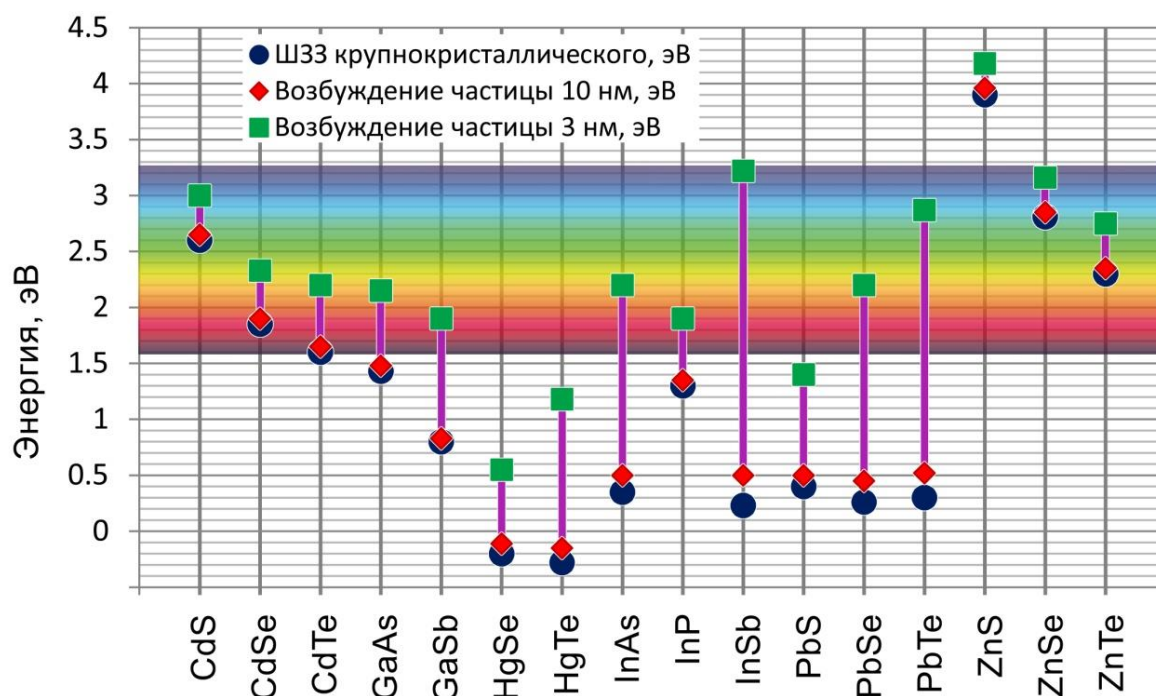
**Глава
23****КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ СЕЛЕНИДА
КАДМИЯ. КАЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОД****Описание объекта исследований**

В начале 80-х годов прошлого века А. И. Екимов и А. А. Онущенко опубликовали в журнале «Письма в ЖЭТФ» короткую статью с длинным названием «Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников» [1], в которой сообщили об обнаружении и исследовании методами оптической спектроскопии нового класса объектов, названных впоследствии «квантовые точки». Эта небольшая работа определила целое направление в науке и технологии. Без квантовых точек невозможно представить сегодняшний прогресс, эти полупроводниковые кристаллы размером от единиц до нескольких десятков нанометров защищают денежные знаки и диагностируют онкологические заболевания, повышают урожайность сельскохозяйственных культур и обеспечивают наиболее комфортное для человека освещение. Последняя новинка от Philips – телевизор на квантовых точках – призван сделать передачу изображения более качественной.

«Квантовые точки продолжают ярко светить» – авторы статьи с таким названием [2] проанализировали количество опубликованных работ и количество цитирований работ, опубликованных в соответствующем году (результаты приведены на начало 2016 г.). По данным Web of Science Core Collection Thomson Reuters, в период 1991–2015 гг. по теме получения и исследования квантовых точек опубликованы более 24 000 статей, которые были процитированы более 755 000 раз!

Размер квантовых точек имеет ключевое значение: от него напрямую зависит спектр их излучения. На рисунке показана возможность варьирования эффективной ширины запрещённой зоны (ШЗЗ) для наиболее распространённых полупроводниковых наноматериалов с размером частиц в пределах 3–10 нм. С практической точки зрения наиболее интересны следующие оптические диапазоны: видимый 400–750 нм (1.6–3.0 эВ) – визуальные эффекты, ближний ИК 800–900 нм (1.3–1.5 эВ) – окно прозрачности биологических тканей, 1300–1550 нм (0.75–1.1 эВ) – телекоммуникационный диапазон. Полупроводниковые квантовые точки отличаются средними значениями квантового выхода около 70% при комнатной температуре, при этом величины их коэффициентов молярной

экстинкции значительно выше, чем у традиционно используемых органических флуорофоров.



Селенид кадмия – твёрдое вещество от чёрного до красно-чёрного цвета, полупроводник n-типа. На сегодняшний день CdSe – один из наиболее используемых материалов для синтеза квантовых точек, преимуществом которого является узкий пик люминесценции в видимой области спектра. Коэффициент молярной экстинкции нанокристаллов CdSe составляет примерно 10^5 – 10^6 М⁻¹ см⁻¹ и зависит от размера частиц.

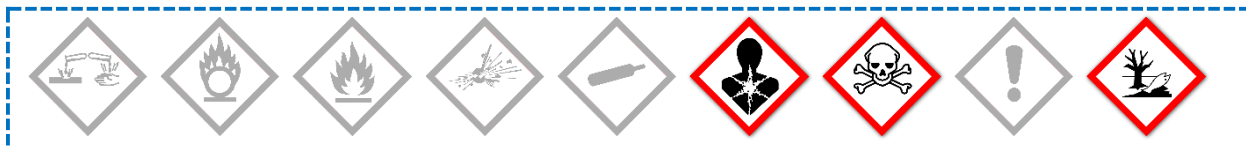
Существует множество способов синтеза квантовых точек на основе селенида кадмия [3, 4], но большинство из них требуют особых условий проведения реакции и не позволяют наблюдать рост кристаллов *in situ*. В данном случае мы используем наглядный качественный метод получения люминесцентных нанокристаллов CdSe в агаровом геле. Рост частиц лимитируется диффузией компонентов и происходит в течение нескольких часов (и даже дней). Образующийся при этом низкоконтентрированный золь имеет невысокий квантовый выход, но процессы можно наблюдать визуально.

Описание задачи

Наблюдение оптических свойств наночастиц селенида кадмия в процессе их роста.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Раствор селеносульфата натрия, Na_2SeSO_3 (см. главу [22](#)).
3. Нитрат кадмия(II) тетрагидрат, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
4. Агар-агар, порошок.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 2 шт.
2. Стекланная пробирка объёмом 25–30 мл – 4 шт.
3. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
4. Стекланная палочка – 1 шт.
5. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
6. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
7. Электроплитка с закрытой спиралью.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

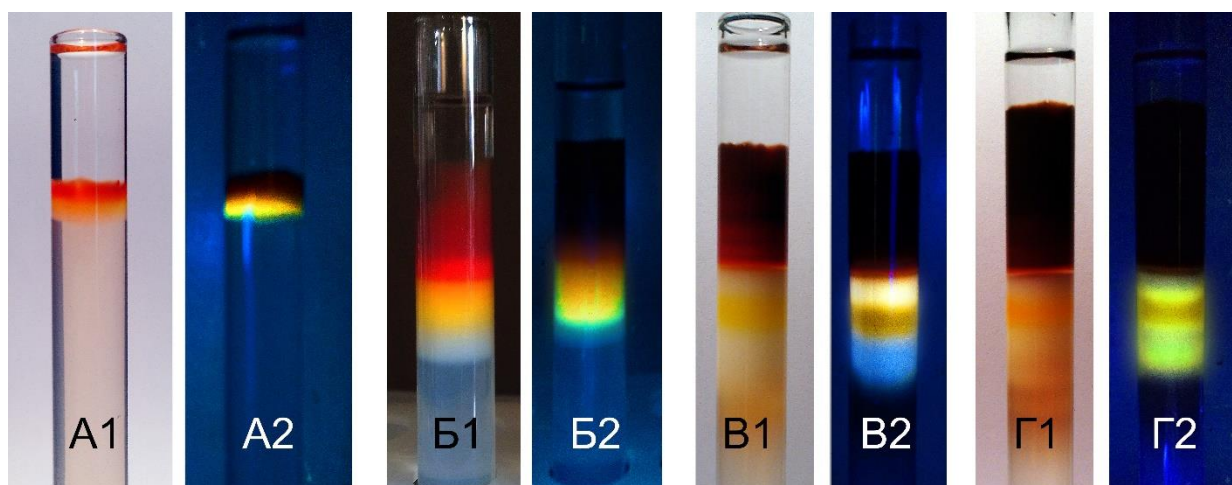
1. УФ-лампа «чёрного света» (лампа Вуда).

Описание эксперимента

Готовят 0.1 М раствор селеносульфата натрия (см. главу [22](#)) или используют ранее приготовленный. Отдельно готовят 0.2 М раствор нитрата кадмия (растворяют 617 мг $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды).

В стекланный стакан объёмом 50 мл загружают 200 мг агар-агара и наливают 20 мл воды. Перемешивают стекланный палочкой 3–5 минут, затем переносят на плитку и на медленном огне доводят до кипения при постоянном перемешивании. Снимают стаканчик с плитки и добавляют в него 1.1 мл раствора нитрата кадмия. Перемешивают содержимое, в горячем виде (аккуратно, не допуская вспенивания и образования пузырьков воздуха) наливают в стекланный пробирку так, чтобы до верха оставалось 2–3 см. Устанавливают пробирку вертикально, охлаждают до комнатной температуры и выдерживают 35–40 минут. В результате содержимое пробирки должно затвердеть и не деформироваться при наклоне.

Поверх агарового слоя в пробирку аккуратно, по каплям, наливают 2–3 мл 0.1 М раствора селеносульфата натрия. Кислород воздуха окисляет селенид-ион и ухудшает качество образующихся квантовых точек – пробирку закрывают или запечатывают (например, пластилином) и оставляют в вертикальном положении, периодически наблюдая происходящие процессы визуально при дневном (естественном) освещении и в свете УФ-лампы (лучше использовать лампу Вуда).



На серии фотографий показан внешний вид пробирок при естественном (индексы «1») и ультрафиолетовом (индексы «2») освещении через: А – 3 часа; Б – 50 часов; В – 90 часов; Г – 120 часов.

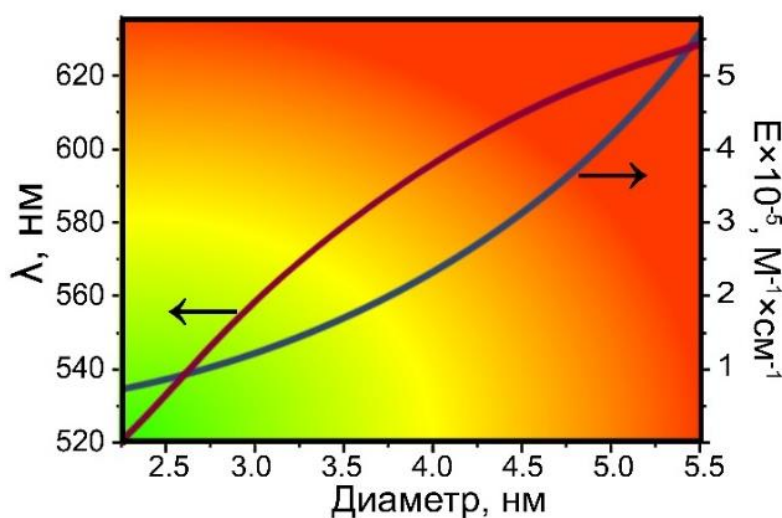
Примечание

Внимание! Соединения селена и кадмия токсичны, кадмий имеет канцерогенные свойства!

Дополнительные факты

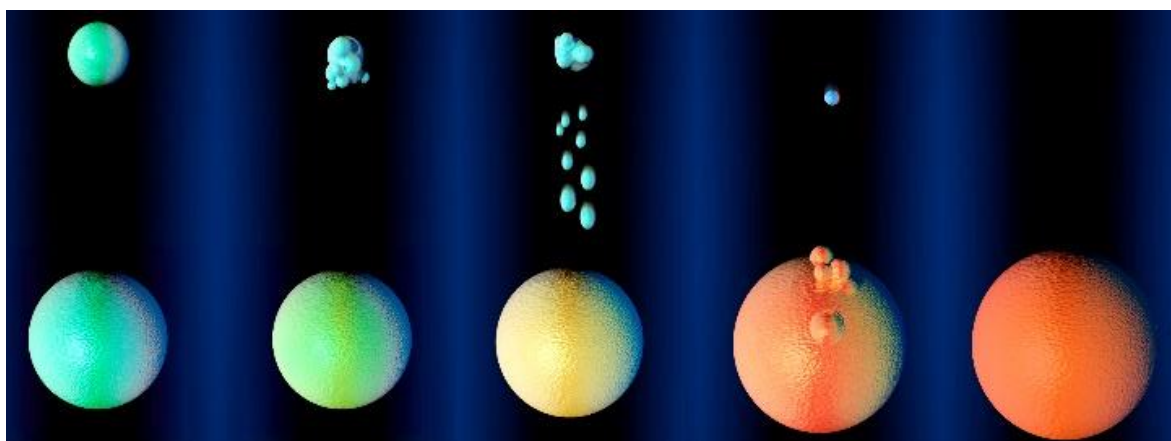
На фотографиях В–Г видно, что при движении диффузионного фронта ионов кадмия и селена образующиеся наночастицы CdSe постепенно организуются в кольцевые структуры – так называемые кольца Лизеганга [5] (см. главу 60). Возможный физический механизм, объясняющий образование структур Лизеганга, был предложен В. Оствальдом [6]. Он основан на предположении о периодическом развитии пересыщения в пространстве и времени и о влиянии пересыщения на скорость зарождения твёрдой фазы. Позднее Оствальд предложил для объяснения роста колец другой механизм – «созревания» золя (Ostwald ripening) [7, 8]. Суть второго механизма (растворение малых и рост больших частиц) заключается в том, что если в золе

рядом оказываются две частицы, большая и маленькая, то частица меньшего размера (имеющая бóльшую кривизну поверхности) начинает растворяться, а большего размера – расти за счёт вещества меньшей частицы (рисунок). Эти два механизма в настоящее время лежат в основе альтернативных подходов к объяснению таких периодических структур, но исчерпывающей теории до сих пор нет. Возможно, окончательную точку в этом вопросе удастся поставить при исследовании колец Лизеганга из квантовых точек, поскольку происходящие процессы можно изучить в динамике по изменению цвета и интенсивности люминесценции зон реакции.



Пользуясь приведённой диаграммой, связывающей длину волны излучения и молярную экстинкцию квантовых точек селенида кадмия с их размером, можно по цвету люминесценции зоны геля оценить размер частиц, преобладающих в том или ином месте, а по

интенсивности – их концентрацию. Например, можно наблюдать изменение цвета люминесценции в одних и тех же зонах геля со временем. Поскольку скорость диффузии наночастиц в полисахаридном геле очень мала (и уменьшается с увеличением размера частиц обратно пропорционально диаметру), изменение цвета люминесценции свидетельствует о том, что меняется размер самих наночастиц, – вероятно, имеет место оствальдова перекристаллизация.



Полезная литература

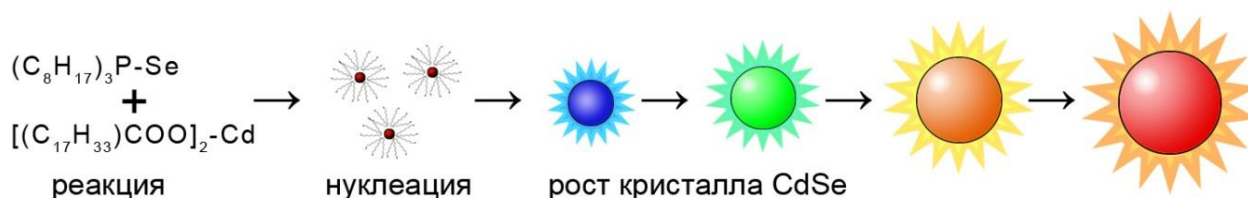
1. Екимов А. И., Онущенко А. А. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1981. Т. 34. С. 363–366.
2. Kamat P. V., Scholes G. D. Quantum dots continue to shine brightly // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2016. V. 7 (3). P. 584–585.
3. Samokhvalov P., Artemyev M., Nabiev I. Basic principles and current trends in colloidal synthesis of highly luminescent semiconductor nanocrystals // Chemistry – A European Journal. 2013. V. 19 (5). P. 1534–1546.
4. Malik M. A., Ramasamy K., Revaprasadu N. The recent developments in nanoparticle synthesis // Nanoscience. 2016. V. 3 (3). P. 57.
5. Liesegang R. Ueber einige Eigenschaften von Gallerten // Naturwissenschaftliche Wochenschrift. 1896. B. 11 (30). S. 353–362.
6. Ostwald W. Zur Theorie der Liesegang'schen Ringe // Kolloid-Zeitschrift. 1925. B. 36 (1). S. 380–390.
7. Kahlweit M. Ostwald ripening of precipitates // Advances in Colloid and Interface Science. 1975. V. 5 (1). P. 1–35.
8. Иванов В. К., Федоров П. П., Баранчиков А. Е., Осико В. В. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследования неклассического механизма роста кристаллов // Успехи химии. 2014. Т. 83 (12). С. 1204–1222.

Глава 24

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОД

Описание объекта исследований

Квантовой точкой называется кристалл полупроводника, в котором вследствие его достаточно малого размера реализуются квантово-размерные эффекты (см. главу 23). Исторически первым объектом для целенаправленного получения квантовых точек заданного размера в растворе был селенид кадмия CdSe [1]. Радиус экситона Бора для CdSe ~6 нм [2], для «полноценной» квантовой точки размер наночастицы должен быть меньше этого значения. В пионерской работе [1] синтез частиц необходимого размера проводили в смеси 90% (Bu)₃P и 10% (Bu)₃PO, комплексующей ионы кадмия и пассивирующей наночастицы. Сегодня при синтезе наночастиц селенида кадмия всё так же используют триалкилфосфины, синтез проводят в высококипящем неполярном растворителе (1-октадецен); размеры наночастиц зависят от продолжительности реакции. Один из наиболее простых и сравнительно безопасных способов количественного синтеза квантовых точек CdSe предложен в [3]:

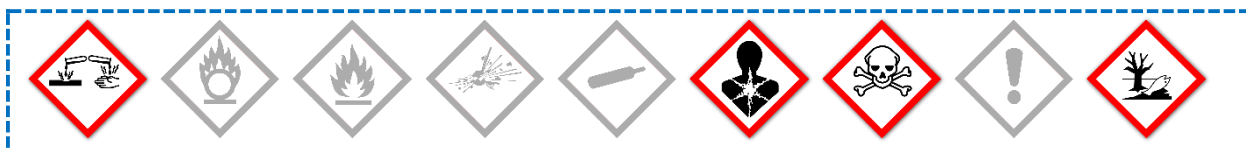


Описание задачи

Синтез квантовых точек селенида кадмия (наночастиц CdSe) в размерном диапазоне 2–6 нм.

Реактивы, необходимые для работы

1. 1-Октадецен, $CH_3(CH_2)_{15}CH=CH_2$.
2. Триоктилфосфин, $[CH_3(CH_2)_7]_3P$.
3. Олеиновая кислота, $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$.
4. Оксид кадмия, CdO.
5. Селен элементарный, Se.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянная пробирка – 10 шт.
2. Стеклянная пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
3. Колба из термостойкого стекла объёмом 10 мл – 1 шт.
4. Трёхгорлая колба из термостойкого стекла объёмом 100 мл – 1 шт.
5. Термометр со шкалой до 250–300°C.
6. Пипетка-инжектор (шприц с иглой, 5 см³) – 2 шт.
7. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
8. Магнитная мешалка с нагревом (терморушашка – опционально).

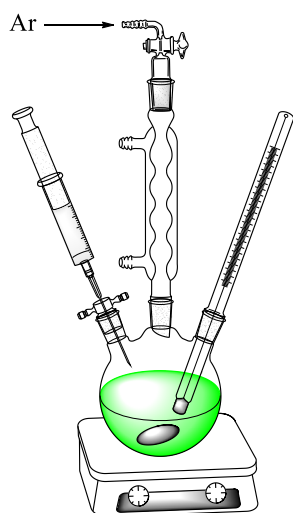
Оборудование, необходимое для анализа

1. УФ-лампа «чёрного света» (лампа Вуда).
2. Спектрофотометр (опционально).
3. Электронный микроскоп (опционально).

Описание эксперимента

В качестве исходных соединений для синтеза наночастиц CdSe используют оксид кадмия CdO и элементарный селен. Образование квантовых точек происходит в кинетическом режиме, при этом размер наночастиц зависит от длительности процесса.

1. Раствор селена (предварительная стадия)

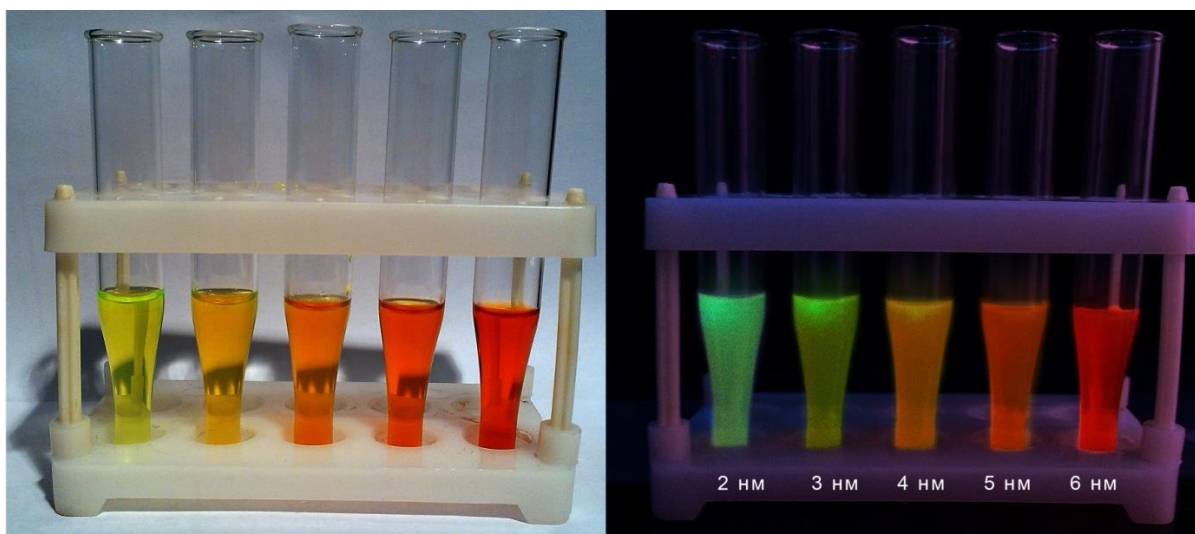


Базовый раствор Se в органическом растворителе готовят следующим образом: в колбу объёмом 10 мл загружают якорь магнитной мешалки, 30 мг селена и 5 мл 1-октадецена. В шприц набирают 0.4 мл триоктилфосфина (для этого прокалывают запечатанную крышку заводской упаковки) и вводят его в колбу. Включают нагрев и перемешивают содержимое колбы до растворения селена. После этого колбу снимают с мешалки и охлаждают до комнатной температуры.

2. Базовый раствор кадмия и синтез квантовых точек (в одну стадию)

Базовый раствор кадмия в органическом растворителе готовят следующим образом: в трёхгорлую колбу объёмом 100 мл с термометром загружают якорь магнитной мешалки, 65 мг CdO , 3 мл олеиновой кислоты и 50 мл октадецена. Колбу устанавливают на магнитную мешалку, начинают перемешивание и регулируют нагрев таким образом, чтобы термометр (погружённый в жидкость) показывал 225°C . После того как оксид кадмия полностью растворится, при той же температуре в колбу быстро вводят базовый раствор селена (5 мл).

С этого момента начинаются нуклеация и рост нанокристаллов CdSe ; при этом размер частиц и, соответственно, длина волны эмиссии зависят от времени процесса. Через каждые 15–20 секунд с помощью стеклянной пипетки отбирают образец объёмом 3–4 мл в стеклянную пробирку (Осторожно, высокая температура!). По мере образования и роста нанокристаллов CdSe люминесценция раствора плавно изменяется от голубой до зелёной, затем до жёлтой и красной.



Примечания

1. Если из запечатанной (заводской) упаковки триоктилфосфина не удаётся набрать жидкость шприцем (поршень не движется), рядом в крышку втыкают ещё одну иглу от шприца для предотвращения образования разрежения во флаконе.
2. Используют раствор селена комнатной температуры и вводят максимально быстро, для этого также можно воспользоваться шприцем.

3. Максимум возбуждения всех наночастиц CdSe находится в области ~400 нм, поэтому при освещении «чёрной» УФ-лампой (лампой Вуда) квантовые точки выглядят эффектнее (ярче), чем при использовании медицинской кварцевой лампы.

Дополнительные факты

Повысить монодисперсность квантовых точек (получить более узкие полосы в спектрах излучения) можно с тем же набором реактивов, используя проточный капиллярный (капельный) реактор, описанный в работе [4].

Полезная литература

1. Bawendi M. G., Wilson W. L., Rothberg L. et al. Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters // *Physical Review Letters*. 1990. V. 65 (13). P. 1623.
2. Kyhm, K., Kim, J. H., Kim, S. M., & Yang, H. S. Gain dynamics and excitonic transition in CdSe colloidal quantum dots // *Optical Materials*. 2007. V. 30(1). P. 158-160.
3. Nordell K. J., Boatman E. M., Lisensky G. C. A safer, easier, faster synthesis for CdSe quantum dot nanocrystals // *Journal of Chemical Education*. 2005. V. 82 (11). P. 1697.
4. Nightingale A. M., Krishnadasan S. H., Berhanu D. et al. A stable droplet reactor for high temperature nanocrystal synthesis // *Lab on a Chip*. 2011. V. 11 (7). P. 1221–1227.

Глава 25

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ОКСИДА ЦИНКА

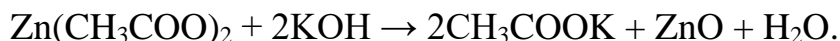
Описание объекта исследований

Оксид цинка – функциональный материал, применяемый во многих областях техники. Будучи оптически прозрачным широкозонным полупроводником, оксид цинка используется для производства компонентов полупроводниковых приборов, сенсоров, УФ-фильтров, солнечных батарей и т. д. [1]. Особое внимание в последние десятилетия привлекают наночастицы ZnO разнообразной формы – в виде изотропных частиц, стержней, двумерных плёнок и пр. [2, 3, 4].

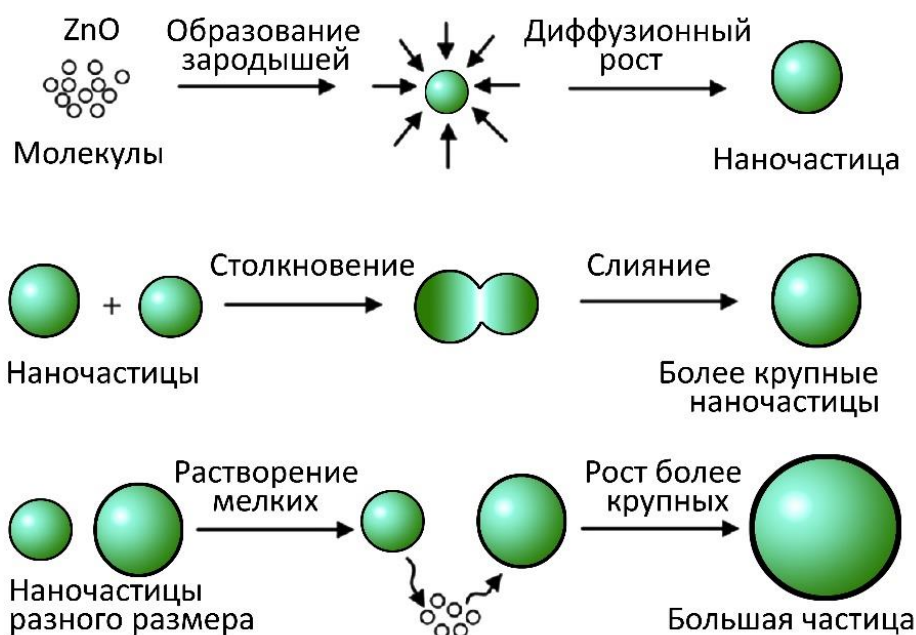
Наночастицы оксида цинка проявляют квантово-размерные свойства; квантовые точки ZnO являются весьма привлекательным объектом для всевозможных технических и биомедицинских приложений из-за своей дешевизны и доступности, а также низкой токсичности [5, 6] – особенно по сравнению со ставшими уже привычными квантовыми точками типа A₂B₆ (такими, как CdSe или CdTe). Однако для квантовых точек ZnO размерная зависимость свойств не так заметно выражена, как, например, для халькогенидов кадмия. Как правило, у ZnO имеются две полосы фотолюминесценции: одна из них расположена в УФ-, а другая в видимой области спектра. Происхождение УФ-полосы связано с излучательной рекомбинацией электрона из зоны проводимости с дыркой из валентной зоны [7]; УФ-полоса эмиссии наночастиц оксида цинка подчиняется квантовым эффектам (её положение зависит от размера частиц). Полосу излучения оксида цинка в видимой области связывают с поверхностными дефектами; как правило, её положение и интенсивность зависят от многих параметров, но не напрямую от размера частиц [8, 9].

Наночастицы оксида цинка легко образуются в водных и неводных системах, однако лишь очень немногие методики позволяют получать наночастицы ZnO с узким распределением по размеру, достаточно мелкие для проявления квантовых эффектов. Одним из наиболее простых и наглядных является прямой метод взаимодействия щёлочи (гидроксида калия) и соли (ацетата цинка) в безводном спирте без использования посторонних комплексообразователей или стабилизаторов [10] (при этом спирт выполняет

функцию стабилизатора наночастиц ZnO); выбор исходных компонентов обусловлен их хорошей растворимостью в низших спиртах.



При смешении реагентов происходят образование зародышей ZnO и последующий диффузионный рост наночастиц. Далее наночастицы оксида цинка могут укрупняться – либо за счёт столкновения и объединения (ориентированное сращивание), либо за счёт перекристаллизации (созревание Оствальда):

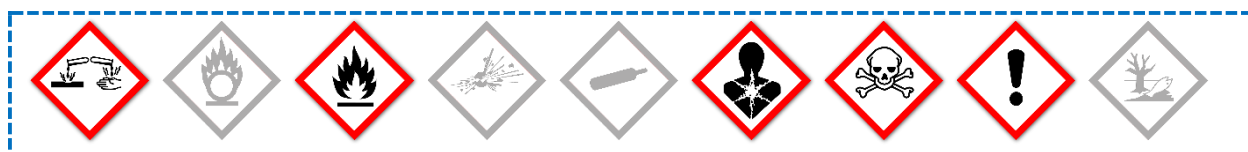


Описание задачи

Синтез и изучение оптических свойств наночастиц оксида цинка.

Реактивы, необходимые для работы

1. Ацетат цинка дигидрат, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
2. Гидроксид калия, KOH.
3. Метиловый спирт безводный, CH_3OH .
4. Гидроксид тетраметиламмония пентагидрат, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 150 мл – 1 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Стеклянная пипетка объёмом 20 мл – 1 шт.
4. Набор стеклянных пробирок объёмом 10–20 мл – 10 шт.
5. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
6. Ультразвуковая ванна мощностью 70–150 Вт (опционально).
7. Магнитная мешалка с нагревом.
8. Морозильная камера.
9. Лёд колотый или кубиками.

Оборудование, необходимое для анализа

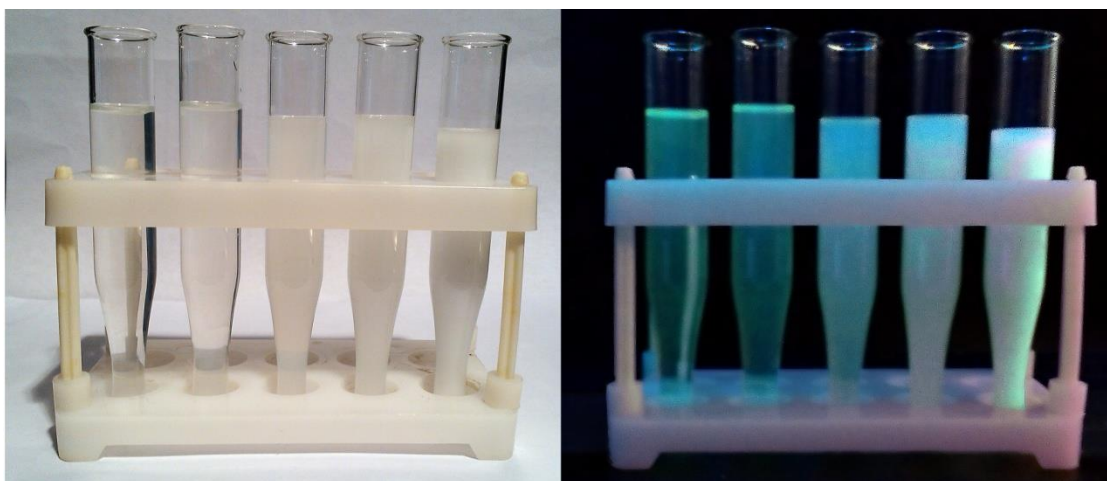
1. УФ-лампа.
2. Спектрофотометр (опционально).
3. Электронный микроскоп (опционально).

Описание эксперимента

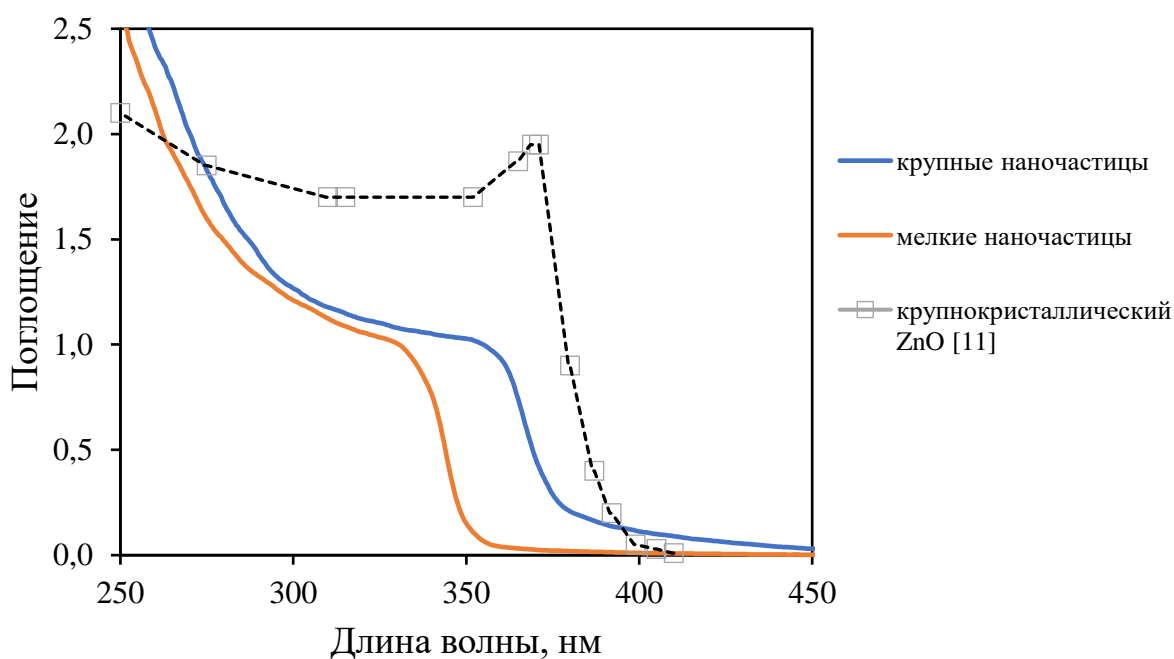
В стеклянном стакане объёмом 150 мл готовят раствор ацетата цинка в метаноле: наливают 50 мл безводного метанола и добавляют 1.75 г $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В стеклянном стакане объёмом 250 мл готовят раствор гидроксида калия в метаноле: наливают 150 мл безводного метанола и добавляют 0.97 г КОН. Для ускорения растворения стаканчики можно обработать в ультразвуковой ванне и подогреть.

Охлаждают оба стакана на льду (или в морозильной камере холодильника) до 4–6°C, устанавливают стакан с раствором соли цинка на магнитную мешалку, включают перемешивание и по каплям (примерно в течение 1 минуты) добавляют раствор КОН. Отбирают аликвоту 10–20 мл в пробирку, включают нагрев и продолжают перемешивать полученный золь, периодически отбирая аликвоты, пока раствор не станет полностью белым и непрозрачным.

Сравнивают растворы в пробирках визуально (при естественном и ультрафиолетовом освещении); с использованием специального оборудования (спектрофотометр, микроскоп) – опционально.



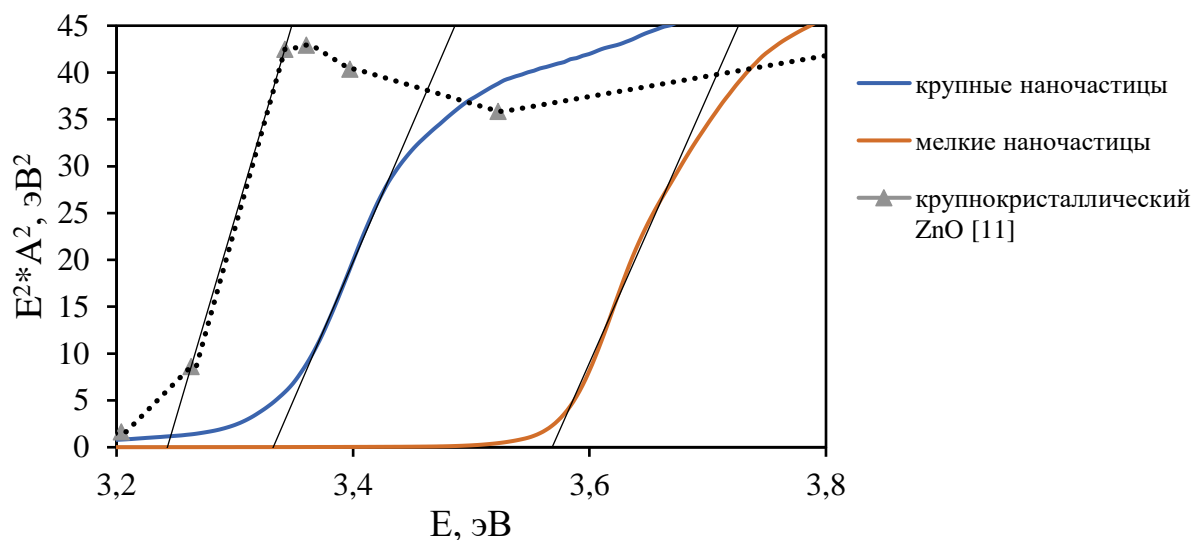
На рисунке приведены спектры поглощения наночастиц ZnO разных размеров; для сравнения там же пунктирной линией показан спектр поглощения крупнокристаллического оксида цинка (справочные данные из [11]).



Примечания

1. Даже незначительное количество влаги в спирте существенно ухудшает качество золя (возрастают размер частиц и полидисперсность, снижается интенсивность люминесценции).
2. С изменением размера частиц оксида цинка изменяется и спектр поглощения золя. Этот эффект связан с увеличением ширины запрещённой зоны (ШЗЗ) полупроводника для наночастиц малого размера. Используя

полученные спектры поглощения, можно графически определить численное значение ШЗЗ. Для этого надо перестроить спектры поглощения в координатах $E^2 \cdot A^2 - E$ (E – энергия фотона, $E = 1240/\lambda$, эВ; A – поглощение; λ – длина волны, нм):



Из графика видно, что у крупнокристаллического оксида цинка (расчёт по справочным данным) ШЗЗ около 3.24 эВ, с уменьшением размера частиц ШЗЗ увеличивается, для самых мелких частиц получено значение около 3.58 эВ.

Дополнительные факты

■ В работе [9] были синтезированы наночастицы оксида цинка с использованием в качестве исходного вещества олеата цинка. При этом цвет люминесценции полученных частиц изменяется в зависимости от длительности термообработки.

■ Подробно изучить рост наночастиц оксида цинка в водном растворе можно непосредственно в кювете спектрофотометра [12]. Для этого готовят растворы 30 мг ацетата цинка в 7 мл безводного метилового (или этилового) спирта и 70 мг гидроксида тетраметиламмония в 7 мл безводного метилового (или этилового) спирта. В кварцевую кювету спектрофотометра наливают 2 мл спирта, добавляют 0.5 мл раствора ацетата цинка и 0.2 мл тетраметиламмония. Содержимое кюветы быстро перемешивают опрокидыванием и устанавливают её в спектрофотометр. Снимают спектр поглощения раствора в диапазоне 200–500 нм каждые 1–5 минут в течение 30–60 минут. Рост частиц наблюдают по смещению края полосы поглощения (квантово-размерный эффект).

■ Авторы [13] синтезировали стержни оксида цинка на твёрдой подложке; несмотря на микронные размеры, ориентированные и неориентированные стержни обладают сильной зелёной люминесценцией за счёт поверхностных дефектов оксида цинка, а вертикально ориентированные стержни имеют ещё и сильную экситонную люминесценцию в УФ-области.

Полезная литература

1. Janotti A., Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // Reports on progress in physics. 2009. V. 72 (12). P. 126501.
2. Fortunato E. et al. Zinc oxide, a multifunctional material: from material to device applications // Applied Physics A. 2009. V. 96(1). P. 197-205.
3. Kumar P., Walia Y. K. Synthesis and structural properties of zinc oxide nano particles (ZnO NPs): a review // Asian Journal of Advanced Basic Sciences. 2014. V. 2 (3). P. 39–49.
4. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc oxide – from synthesis to application: a review // 2014. Materials. V. 7 (4). P. 2833–2881.
5. Bahnemann D. W., Kormann C., Hoffmann M. R. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study // Journal of Physical Chemistry. 1987. V. 91 (14). P. 3789–3798.
6. Spanhel L. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: a survey // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2006. V. 39 (1). P. 7–24.
7. Kahn M. L., Cardinal T., Bousquet B. et al. Optical properties of zinc oxide nanoparticles and nanorods synthesized using an organometallic method // ChemPhysChem. 2006. V. 7 (11). P. 2392–2397.
8. Sharma P. K., Pandey A. C., Zolnierkiewicz G. et al. Relationship between oxygen defects and the photoluminescence property of ZnO nanoparticles: a spectroscopic view // Journal of Applied Physics. 2009. V. 106 (9). P. 094314.
9. Zhang L., Yin L., Wang C. et al. Origin of visible photoluminescence of ZnO quantum dots: defect-dependent and size-dependent // The Journal of Physical Chemistry C. 2010. V. 114 (21). P. 9651–9658.
10. Meulenkamp E. A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry C. 1998. V. 102 (29). P. 5566–5572.
11. Adachi S. Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors: numerical data and graphical information. N.Y.: Springer Science & Business Media, 1999.
12. Reid P. J., Fujimoto B., Gamelin D. R. A simple ZnO nanocrystal synthesis illustrating three-dimensional quantum confinement // Journal of Chemical Education. 2013. V. 91 (2). P. 280–282.
13. Лебедев В. А., Гаврилов А. И., Шапорев А. С. и др. Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез ориентированных наностержней оксида цинка на ИТО-подложке // Доклады РАН. Сер. Химия. 2012. Т. 444 (1). С. 41–49.

Глава 26

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ДОПИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ

Описание объекта исследований

Нanomатериалы на основе широкозонного полупроводника сульфида цинка (ШЗЗ ZnS ~ 3.65 эВ) являются весьма привлекательными для применения в фотонике и оптоэлектронике [1], в том числе в солнечных батареях, плоских дисплеях и других нелинейно-оптических устройствах [2, 3, 4]. Интересно, что в структуру вюрцита ZnS можно вводить различные допанты, например ионы Mn^{2+} ; допированный марганцем сульфид цинка является люминофором, не уступающим по яркости соединениям редкоземельных элементов (например, европия). Полоса испускания с высоким квантовым выходом расположена в красно-оранжевой области спектра примерно при 583 нм (соответствует внутреннему переходу ${}^4T_1-{}^6A_1$), время затухания люминесценции составляет около 1 мс [5]. Такое интенсивное и продолжительное свечение, сравнительно низкая токсичность, дешевизна и доступность делают наноматериалы на основе допированного марганцем сульфида цинка удачными кандидатами и для биомедицинских приложений.

Описание задачи

Синтез наночастиц $ZnS:Mn^{2+}$ и исследование их свойств.

Реактивы, необходимые для работы

1. Ацетат цинка дигидрат, $(CH_3CO_2)_2Zn \cdot 2H_2O$.
2. Ацетат марганца тетрагидрат, $(CH_3CO_2)_2Mn \cdot 4H_2O$.
3. Гидроксид калия, KOH.
4. Сульфид натрия, Na_2S .
5. Меркаптопропионовая (тиомолочная) кислота, $CH_3CH(SH)COOH$.
6. Азот в баллоне.
7. Тиомочевина, NH_2CSNH_2 (опционально).
8. Этиленгликоль, $HOCH_2CH_2OH$ (опционально).
9. Изопропиловый спирт, $(CH_3)_2CHOH$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

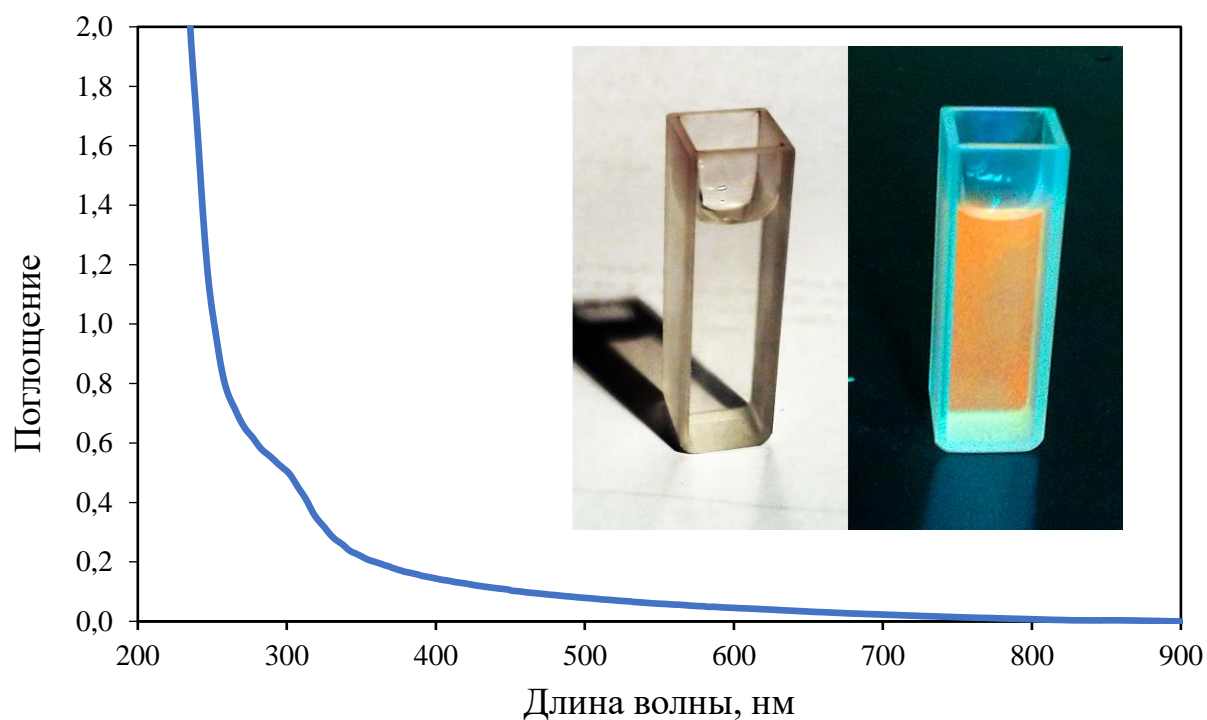
1. Стекланный стакан объёмом 150 мл – 2 шт.
2. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
3. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
4. Магнитная мешалка с нагревом.
5. Ультразвуковая ванна мощностью 70–150 Вт (опционально).
6. pH-метр лабораторный (опционально) или лакмусовая бумага.
7. Автоклав 100 мл с ПЭТФ-вкладышем 100 мл – 1 шт. (опционально).
8. Центрифуга.
9. Сушильный шкаф (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа

1. УФ-лампа.
2. Спектрофотометр (опционально).
3. Электронный микроскоп (опционально).

Описание эксперимента

Готовят исходные растворы ацетата цинка (0.1 М), тиомолочной кислоты (0.1 М), КОН (1 М), ацетата марганца (0.01 М) и сульфида натрия (0.01 М). В стакан объёмом 100 мл наливают 10 мл раствора соли цинка (1 ммоль), 3 мл раствора соли марганца (0.03 ммоль), 40 мл раствора тиомолочной кислоты (4 ммоль) и доводят водой до 100 мл. Стакан устанавливают на магнитную мешалку и с помощью раствора КОН доводят значение pH до 10.3–10.5. Продувают содержимое азотом в течение 45–60 минут и при интенсивном перемешивании быстро добавляют 10 мл 0.1 М раствора Na_2S (1 ммоль). Перемешивание продолжают 15–20 минут, осадок отделяют центрифугированием, промывают 2–3 раза спиртом, затем сушат на воздухе и/или редиспергируют в воде. Через сутки полученный водный золь ZnS:Mn^{2+} при необходимости обрабатывают в ультразвуковой ванне и исследуют визуально при видимом и УФ-освещении.

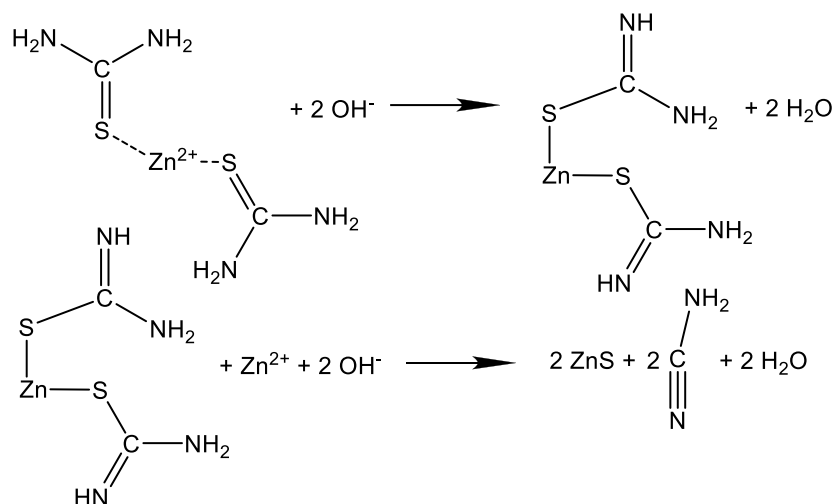


Примечания

1. Любопытно, что практически при любом способе получения наночастиц ZnS:Mn^{2+} изначально люминесценция наночастиц слабая и возрастает при хранении; выход на максимум свечения может занимать от нескольких часов и до нескольких месяцев.
2. Введение небольшого количества ионов лития при синтезе увеличивает квантовый выход полученного продукта [6], а избыток сульфид-иона, наоборот, гасит люминесценцию [7, 8].
3. В качестве стабилизатора наночастиц сульфидов можно использовать другие тиосоединения: меркаптоэтанол [8], тиогликолевую (меркаптоуксусную) или липоевую (тиоктовую) кислоту.

Дополнительные факты

■ Нерастворимые сульфиды металлов в коллоидном состоянии удобно получать, используя комплексы с тиомочевинной. При этом тиомочевина является одновременно и донором серы, и (за счёт комплексообразования) регулятором нуклеации наночастиц.



В этом случае методика синтеза наночастиц ZnS:Mn^{2+} может выглядеть следующим образом (опционально). В стеклянный стакан объёмом 150 мл наливают 100 мл этиленгликоля и помещают 850 мг ацетата цинка (~ 3.87 ммоль) и 30 мг ацетата марганца (~ 0.13 ммоль). Устанавливают стакан на магнитную мешалку. Включают нагрев и перемешивание, выдерживают при температуре $\sim 90^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Затем в стакан помещают 1 г тиомочевина (~ 13 ммоль), поднимают температуру до 150°C и продолжают перемешивание ещё 5 часов. Переносят содержимое стакана в автоклав, устанавливают его в сушильный шкаф при 180°C и выдерживают при этой температуре 12 часов. Автоклав извлекают из шкафа, остужают содержимое до комнатной температуры и промывают несколько раз изопропиловым спиртом. Сушат на воздухе при 60°C и ретиспергируют в дистиллированной воде.

Полезная литература

1. Chen R., Li D., Liu B. et al. Optical and excitonic properties of crystalline ZnS nanowires: toward efficient ultraviolet emission at room temperature // *Nano Letters*. 2010. V. 10 (12). P. 4956–4961.
2. Pan S., Liu X. ZnS-graphene nanocomposite: synthesis, characterization and optical properties // *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. V. 191. P. 51–56.
3. Zhai X., Zhang X., Chen S. et al. Oleylamine as solvent and stabilizer to synthesize shape-controlled ZnS nanocrystals with good optical properties // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2012. V. 409. P. 126–129.
4. Ummartyotin S., Bunnak N., Juntaro J. et al. Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu)-doped-ZnS ceramic powder // *Solid State Sciences*. 2012. V. 14 (3). P. 299–304.
5. Liu L., Xiao L., Zhu H. Y. Preparation and characterization of $\text{Cs-Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnS:Mn}$ magnetic-fluorescent nanoparticles in aqueous media // *Chemical Physics Letters*. 2012. V. 539. P. 112–117.

6. Jung D. R., Son D., Kim J. et al. Highly luminescent surface-passivated ZnS:Mn nanoparticles by a simple one-step synthesis // *Applied Physics Letters*. 2008. V. 93 (16). P. 163118.
7. Zhang B. H., Wu F. Y., Wu Y. M., Zhan X. S. Fluorescent method for the determination of sulfide anion with ZnS:Mn quantum dots // *Journal of Fluorescence*. 2010. V. 20 (1). P. 243–250.
8. Rajabi H. R., Shamsipur M., Khosravi A. A. et al. Selective spectrofluorimetric determination of sulfide ion using manganese doped ZnS quantum dots as luminescent probe // *Spectrochimica Acta Pt. A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013. V. 107. P. 256–262.

Глава 27

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ФТОРИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННОГО ТЕРБИЕМ

Описание объекта исследований

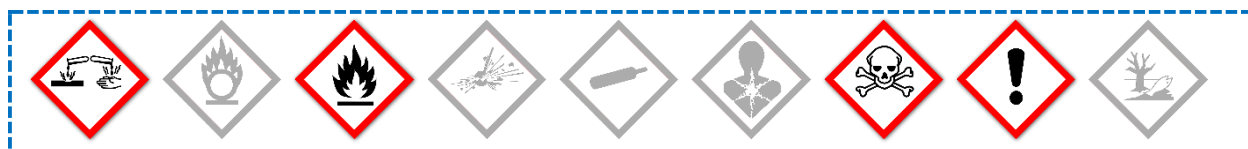
Люминесцентные наночастицы широко используются для биологических исследований и клинического применения. Обычные люминесцентные метки, включая органические красители и полупроводниковые квантовые точки, имеют ряд недостатков, таких как короткое время жизни, фотообесцвечивание и потенциальная токсичность для живых клеток. Как альтернатива в качестве люминесцентных меток перспективны соединения редкоземельных элементов (РЗЭ), в том числе фториды [1]. Благодаря низкой колебательной энергии кристаллической решётки фторидов РЗЭ меньше вероятность безызлучательной диссипации энергии и, соответственно, меньше тушение и выше квантовый выход люминесценции. Как правило, фториды РЗЭ гораздо менее токсичны, чем традиционные квантовые точки (халькогениды свинца или кадмия); более того, показано, что наночастицы фторида церия(III) способны защищать биологические объекты от окислительного стресса [2]. Наночастицы фторида церия CeF_3 , допированного ионами тербия, способны образовывать ярко люминесцирующие золи, подходящие для биомедицинских применений.

Описание задачи

Простой одностадийный синтез и изучение устойчивых прозрачных зольей, содержащих люминесцентные наночастицы CeF_3 и $\text{CeF}_3:\text{Tb}$.

1. Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Изопропиловый спирт, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$.
3. Плавиковая кислота, HF , концентрированная (40%).
4. Церий(III) хлорид гептагидрат, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
5. Тербий(III) хлорид гептагидрат, $\text{TbCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
6. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$.



Оборудование, необходимое для работы

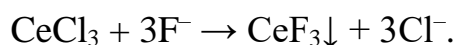
1. Полиэтиленовый или полипропиленовый стакан объёмом 250 мл – 2 шт.
2. Мерный цилиндр объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Пипетка Пастера (полиэтиленовая) объёмом 3 мл – 1 шт.
4. Стеклоанная воронка – 1 шт.
5. Стеклоанная палочка – 1 шт.
6. Чашка Петри – 1 шт.
7. Фильтр «синяя лента».
8. Весы электроанные лабораторные 3-го класса или точнее.
9. Магнитная мешалка.
10. Ультразвуковая ванна (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа

1. УФ-лампа медицинская кварцевая.
2. Люминесцентный спектрометр (опционально).
3. Спектрофотометр (опционально).
4. Прибор для анализа зольей методом динамического светорассеяния (опционально).
5. Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп (например, LSM 510 META компании Carl Zeiss) (опционально).

Описание эксперимента

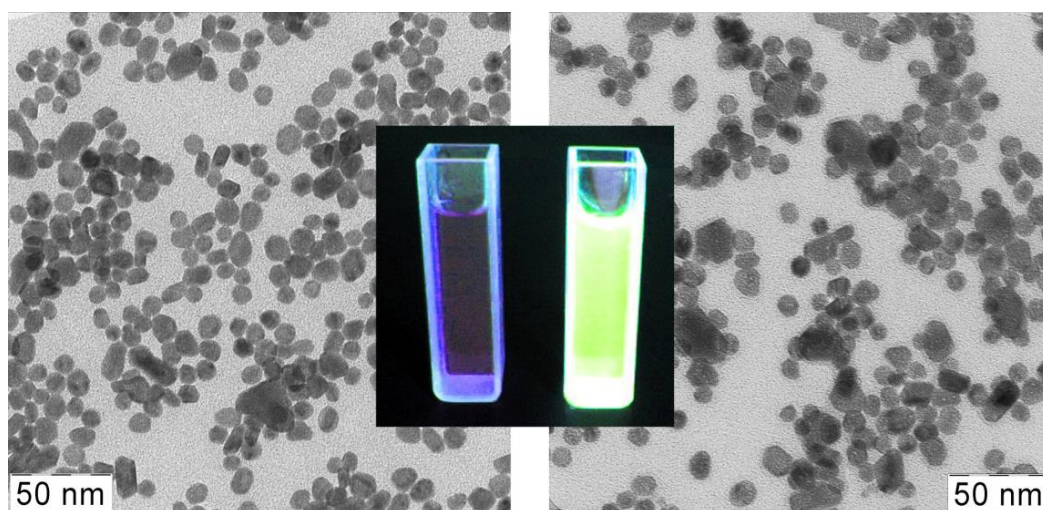
Фториды РЗЭ нерастворимы в воде и легко образуются в результате обменной реакции между растворимой солью РЗЭ и соединением, содержащим анион фтора:



Для получения наноразмерных частиц фторидов РЗЭ обычно используют темплаты-стабилизаторы. В этом примере мы воспользуемся легкокипящим растворителем – изопропиловым спиртом, который может выступать в роли регулятора роста частиц и легко удаляется из системы после завершения синтеза [2].

Фторид церия, допированный ионами тербия, обладает яркой люминесценцией, оптимальное содержание тербия ~15 мол. %. Поэтому аналогичным способом синтезируем и золи допированного фторида церия.

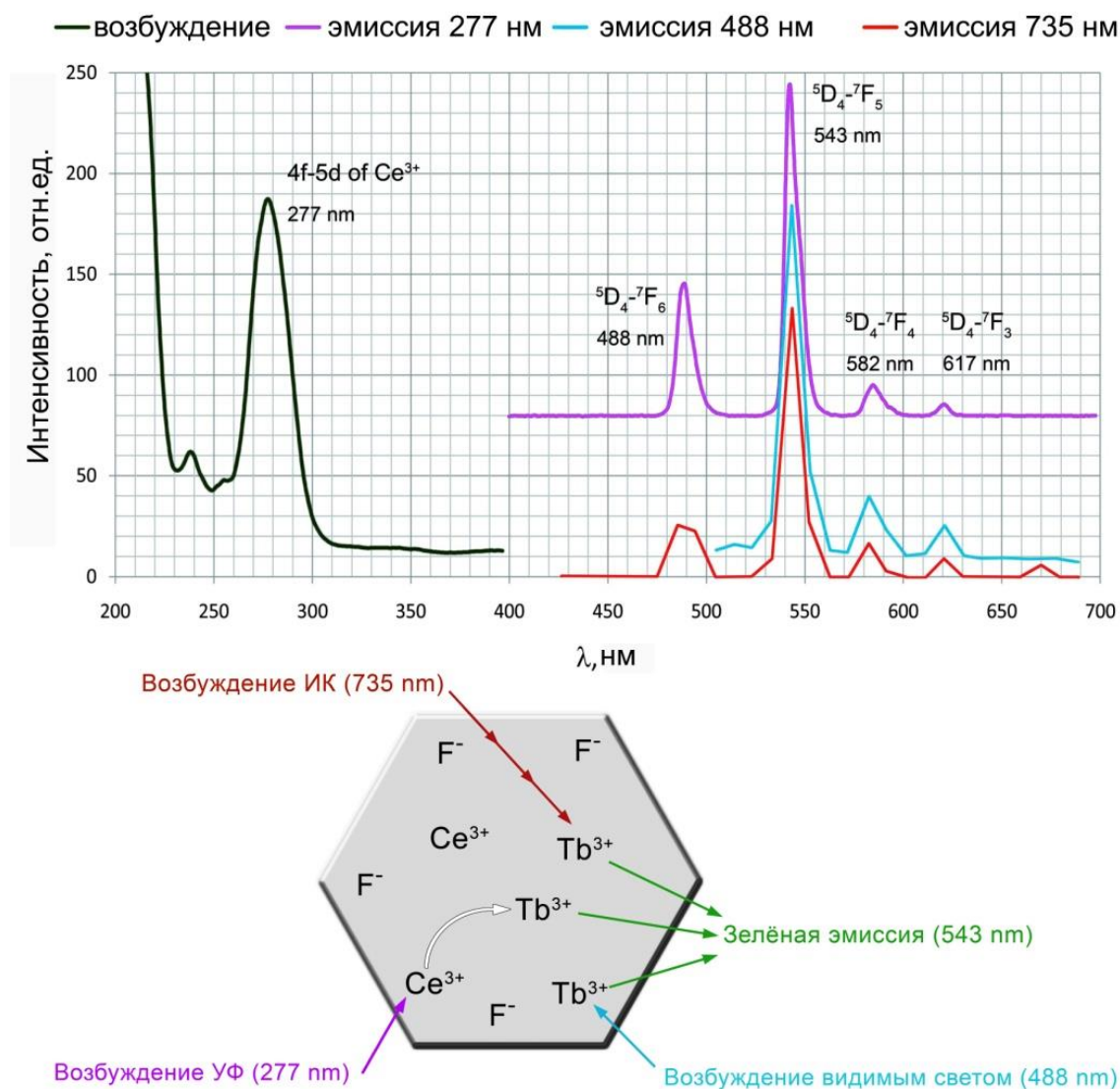
В пластиковый стакан объёмом 250 мл загружают 1.86 г церия(III) хлорида гептагидрата (5 ммоль) в 15 мл дистиллированной воды и вливают 150 мл изопропилового спирта. Если раствор демонстрирует признаки опалесценции, следует добавить несколько капель воды (до прозрачности). Отдельно в пластиковом стакане или цилиндре растворяют в 50 мл изопропилового спирта 20 ммоль HF (около 1 г в пересчёте на 40% плавиковую кислоту). Устанавливают первый стакан на магнитную мешалку и при непрерывном интенсивном перемешивании с помощью полимерной пипетки (пипетка Пастера) по каплям добавляют спиртовой раствор HF. Останавливают мешалку и фильтруют выпавший осадок с помощью воронки и бумажного фильтра. Остаток на фильтре несколько раз промывают небольшими порциями изопропилового спирта для удаления кислот (продукта реакции HCl и непрореагировавшего избытка HF), уплотняют палочкой и переносят фильтр вместе с содержимым в чашку Петри для подсушивания. Подсохшую пастообразную массу количественно переносят в стакан и редуспергируют в 110 мл воды. Для ускорения процесса редуспергирования систему можно обработать ультразвуком (опционально). Полученный прозрачный золь кипятят при непрерывном перемешивании в течение 5–10 минут для удаления остатков спирта, при этом объём раствора уменьшается до 100 мл. Для получения наночастиц фторида церия, допированного тербием, выполняют аналогичную процедуру, используя в качестве исходных соединений РЗЭ смесь 4.25 ммоль хлорида церия и 0.75 ммоль хлорида тербия.



В результате образуются прозрачные водные золи наночастиц фторида церия размером 15–20 нм, люминесцирующие в ультрафиолетовых лучах слабым фиолетовым цветом в случае присутствия только ионов церия (на рисунке слева) и интенсивным жёлто-зелёным цветом при допировании тербием (на рисунке справа).

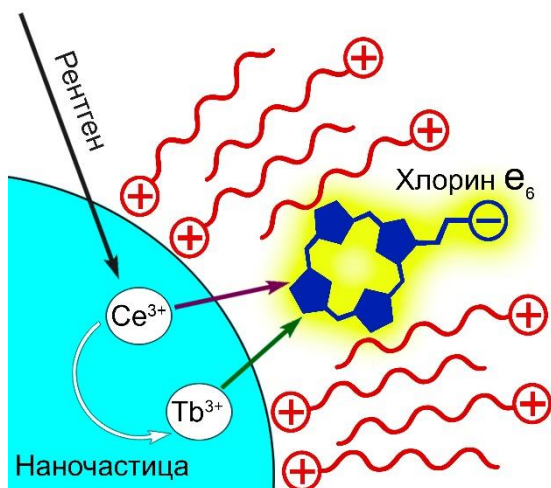
Примечания

1. Если стабильный прозрачный золь получить не удаётся, в раствор можно добавить стабилизатор – 1–2 г поливинилпирролидона.
2. Спектры возбуждения фторида церия – как индивидуального, так и допированного тербием – совпадают (максимум при $\lambda = 277$ нм). Яркую люминесценцию допированные частицы демонстрируют за счёт иона тербия: согласно классическому механизму люминесценции, квант УФ-света возбуждает ион церия, который излучает сам или передаёт свою энергию соседу-тербию. Однако ион тербия в данных частицах можно возбудить и без помощи церия, в том числе и по мультифотонному механизму, что открывает интересные перспективы использования наночастиц $\text{CeF}_3:\text{Tb}$ в качестве люминесцентной метки для биологических объектов в конфокальной люминесцентной микроскопии.



3. Наночастицы CeF_3 и $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ способны защищать клетку не только от окислительного стресса, вызванного активными формами кислорода, но даже от атаки вирусов [2].

4. Ионы церия в наночастице CeF_3 способны передавать энергию возбуждения не только иону тербия, находящемуся рядом в кристаллической решётке, но и молекулам органического красителя (например, фотосенсибилизатора),



находящимся возле поверхности наночастицы [3]. Это явление может быть использовано, например, при фотодинамической терапии опухолей (см. главу 13). Фторид церия – один из самых лучших сцинтилляторов, т. е. соединений, способных люминесцировать под действием рентгеновского излучения. Если опухоль находится глубоко и обычный луч лазера не достаёт до

фотосенсибилизатора, то конъюгат $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ -фотосенсибилизатор можно возбудить рентгеновскими лучами. При этом происходит перенос энергии (electronic excitation energy transfer, EET), и фотосенсибилизатор (например, Хлорин e_6) «атакует» опухоль синглетным кислородом.

Полезная литература

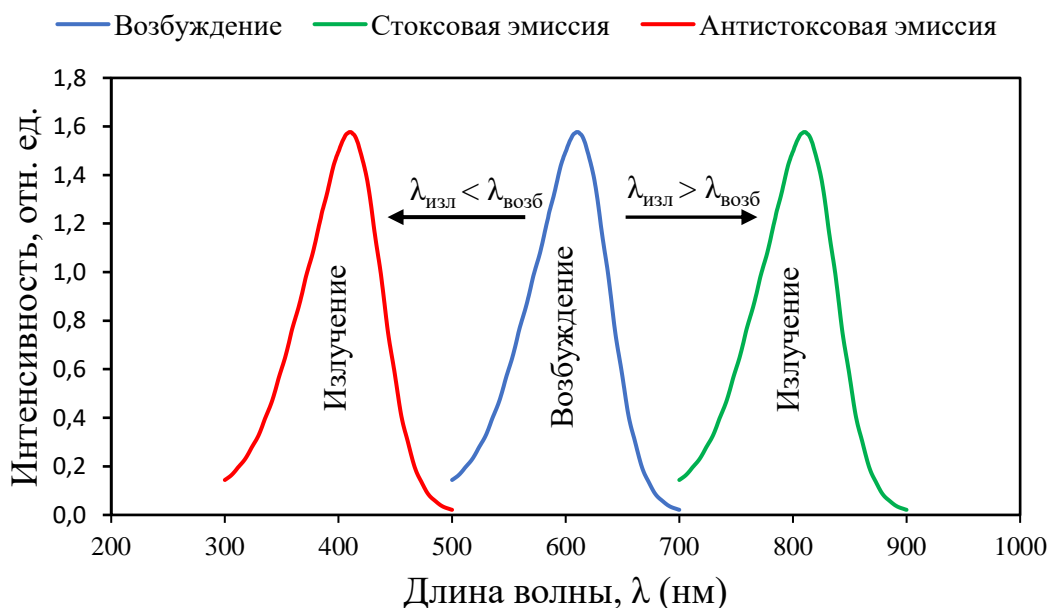
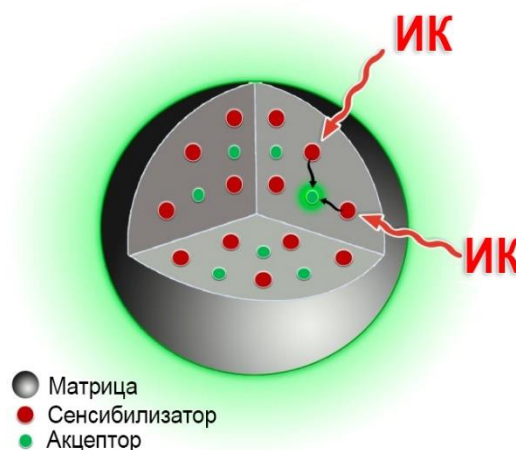
1. Fedorov P. P., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Osiko V. V. Nanofluorides // Journal of Fluorine Chemistry. 2011. V. 132 (12). P. 1012–1039.
2. Shcherbakov A. B., Zholobak N. M., Baranchikov A. E. et al. Cerium fluoride nanoparticles protect cells against oxidative stress // Materials Science and Engineering: C. 2015. V. 50. P. 151–159.
3. Losytskyy M. Yu., Kuzmenko L. V., Shcherbakov O. B. et al. Energy transfer in $\text{Ce}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{F}_3$ nanoparticles-CTAB shell-chlorin e_6 system // Nanoscale Research Letters. 2017.

Глава 28

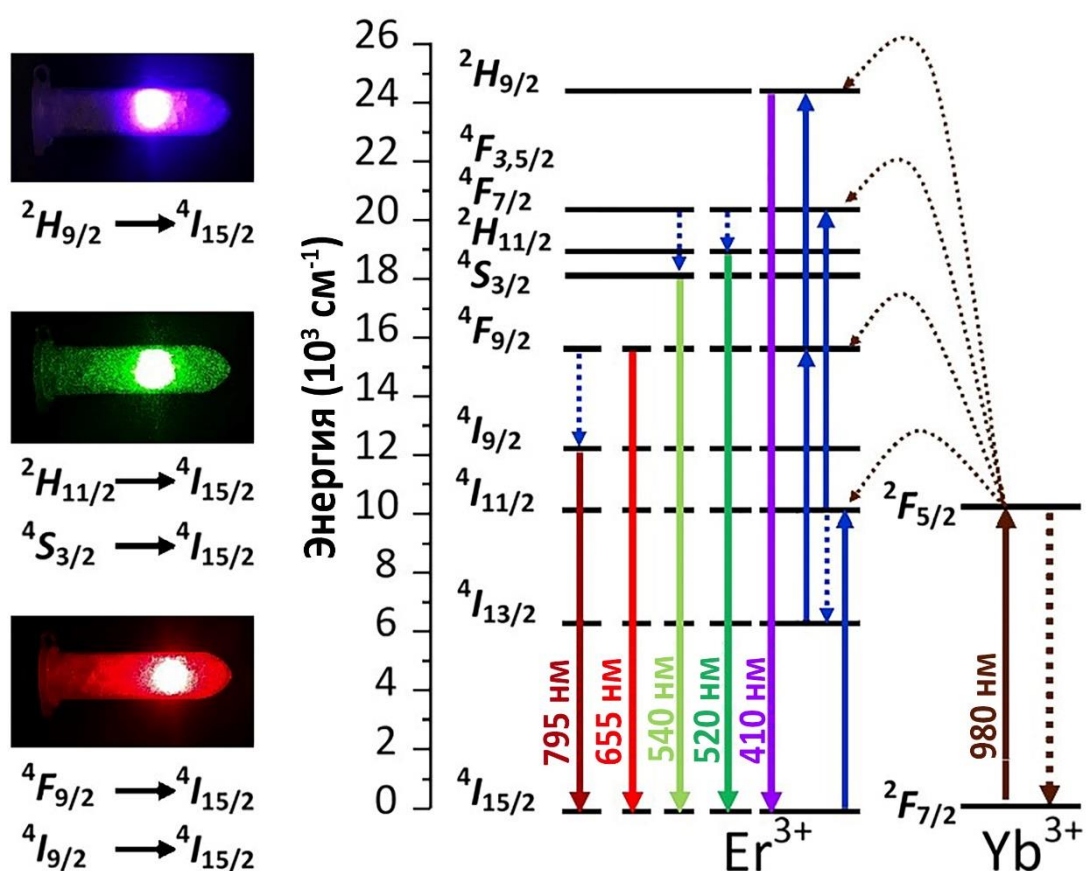
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ С ПОВЫШАЮЩЕЙ КОНВЕРСИЕЙ

Описание объекта исследований

Большинство люминесцентных наноматериалов подчиняются правилу Стокса-Ломмеля, согласно которому длина волны фотолюминесценции больше, чем длина волны возбуждающего света. Однако существует принципиально иной, сравнительно новый класс материалов, которые способны преобразовывать длинноволновое излучение в коротковолновое (например, инфракрасное излучение в видимое); данное преобразование происходит путём сложения двух и более фотонов с низкой энергией в один, обладающий более высокой энергией – это явление получило название повышающая конверсия (ап-конверсия) или антистоксовая люминесценция. Повышающая конверсия была впервые обнаружена Овсянкиным и Феофиловым (а также независимо Озелем) в 1966 году [1, 2].



Благодаря уникальному возбуждению в ближней ИК-области, большим антистоксовым сдвигам, узкой полосе излучения и отличной фотостабильности наночастицы с повышающей конверсией (НПК) нашли применение в различных приложениях, таких как биомедицинское изображение, безопасность и защита от подделок (чернила, QR-коды, отпечатки пальцев, см. дополнительные материалы 2), оптическая термометрия и многие другие области [3]. Из-за незначительной токсичности, замечательной глубине проникновения света и высокого отношения сигнал/шум, НПК интенсивно исследуют как популярные люминесцентные материалы для фотодинамической терапии и биовизуализации [3] (см. дополнительные материалы 3).



Для описания процесса повышающей конверсии используют понятия ион-донор (или сенсibilизатор) и ион-акцептор (или активатор). Ион-донор — это ион, хорошо поглощающий возбуждающее излучение. При облучении, ион-донор поглощает энергию и передает ее иону-акцептору. Сам ион-акцептор плохо поглощает возбуждающее излучение, но имеет много электронных состояний, в которых электроны могут находиться длительное время. Таким образом, когда ион-донор передает следующую «порцию» энергии, электрон иона акцептора уже находится в возбужденном состоянии и может подняться

еще выше. Когда же электроны иона-акцептора будут возвращаться в основное состояние, энергия испускаемого излучения будет равна сумме всех последовательно поглощенных энергий. Следовательно, длина волны излучения будет меньше, чем длина волны поглощения. Для этого специально подобранные пары редкоземельных ионов (Yb^{3+} и Er^{3+} , Yb^{3+} и Ho^{3+} , Yb^{3+} и Tm^{3+} , Yb^{3+} и Tb^{3+} и т. п.), один из которых служит сенсibilизатором или донором (обычно Yb^{3+}), а другой – активатором (ион-акцептор), внедряются в нанокристаллические матрицы. На рисунке показана схема возникновения разноцветного свечения при возбуждении пары Yb^{3+} (сенсibilизатор) – Er^{3+} (активатор) ИК-лазером с длиной волны 980 нм. Ион иттербия поглощает квант ИК-излучения с энергией 1,27 эВ и переходит в возбуждённое состояние с термом $^2\text{F}_{5/2}$; затем происходит резонансная передача энергии иону эрбия, который при этом также переходит в возбуждённое состояние $^4\text{I}_{11/2}$, а сенсibilизатор – в основное $^2\text{F}_{7/2}$. После этого либо тот же самый, либо другой ион иттербия поглощает и передаёт возбуждённому активатору энергию второго (и третьего) кванта с $\lambda = 980$ нм. Возбуждённый ион теряет некоторую часть энергии в виде ИК-фотонов и переходит на излучательный уровень $^2\text{H}_{11/2}$, а затем в основное состояние с излучением кванта с энергией почти вдвое большей, чем энергия кванта возбуждения. Система $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ позволяет получить не только зелёное, но также красное, голубое и УФ-излучение. В качестве матрицы-носителя активной пары ионов обычно используют соединения других редкоземельных элементов (наиболее часто – иттрия) или иные биологически-допустимые нанокристаллические материалы. Поскольку висмут является малотоксичным тяжёлым элементом, подходящим для биомедицинского использования, матрицы на основе фторидов висмута весьма привлекательны для создания ап-конверсионных мультимодальных наночастиц (не только люминесцентных, но в том числе и пригодных к использованию как МРТ-контраст).

Разработано множество методов синтеза НПК, включая совместное осаждение, термолиз, золь-гель или сольво(гидро)термальные процессы, процессы с ионными жидкостями и др. [3]. Большинство из них требуют особых условий (температура, давление), специфического оборудования для проведения реакции, реактивов и/или растворителей. Вместе с тем существует сравнительно простой низкотемпературный метод синтеза люминесцентных фторидов РЗЭ, при котором совместное осаждение происходит в растворах одно- и многоатомных спиртов (гликолей); один из вариантов такого синтеза описан в главе 27. Для НПК на основе фторида висмута гликолевый метод

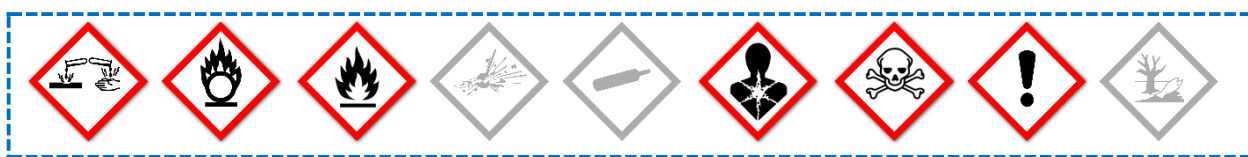
изложен в работах [4, 5], с небольшой модификацией он использован в этой главе.

Описание задачи

Синтез и исследование свойств наночастиц $\text{NaBiF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ с повышающей конверсией.

Реактивы, необходимые для работы

1. Эрбия нитрат, пентагидрат, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
2. Иттербия нитрат, пентагидрат, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
3. Висмута нитрат, пентагидрат, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
4. Натрия нитрат, NaNO_3 .
5. Аммония фторид, NH_4F .
6. Этиленгликоль, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
7. Спирт изопропиловый, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 1 шт.
2. Пластиковый стакан объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Весы электронные лабораторные 1-го класса или точнее.
4. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
5. Магнитная мешалка с подогревом.
6. Пробирка Эппендорфа – 2-3 шт (опционально).
7. Центрифуга (опционально).
8. Сушильный шкаф (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа

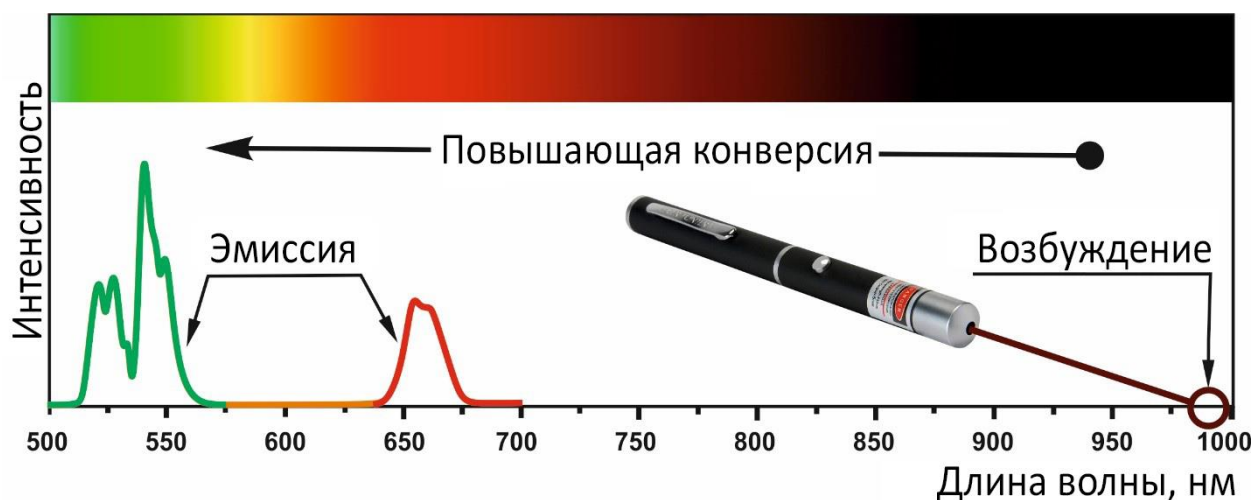
4. Лазерная указка с длиной волны излучения $\lambda = 980$ нм.
5. Люминесцентный спектрофотометр (опционально).
6. Электронный микроскоп (опционально).

Описание эксперимента

В стеклянный стаканчик взвешивают 850 мг NaNO_3 (10 ммоль), 1891 мг $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3.9 ммоль), 44 мг $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 ммоль), 449 мг $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.0 ммоль) и 50 мл этиленгликоля. Помещают в стаканчик якорь магнитной мешалки, устанавливают на мешалку и перемешивают до растворения (см. примечание 1). Отдельно в пластиковом стаканчике объёмом 250 мл, содержащем 200 мл этиленгликоля, растворяют 2590 мг NH_4F (70 ммоль). Помещают в стаканчик с фторидом аммония якорь магнитной мешалки, устанавливают на мешалку, при сильном перемешивании первый раствор добавляют по каплям ко второму раствору и смесь перемешивают ещё в течение 15 мин при комнатной температуре (см. примечание 2). Полученные наночастицы собирают центрифугированием или седиментацией, трижды промывают изопропиловым спиртом для удаления оставшегося реагента, а затем сушат при 80°C в течение 3 ч на воздухе (см. примечание 3).

Наблюдение оптических свойств наночастиц $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Полученный сухой порошкообразный материал пересыпают в подходящую открытую посуду или во флакончик (пробирку Эппендорфа), и освещают с помощью лазерной указки с длиной волны излучения $\lambda = 980$ нм (см. примечание 4). На месте падения луча наблюдают яркое зелёное свечение (см. фото вверху на диаграмме). Дополнительно наночастицы можно исследовать с помощью люминесцентного спектрофотометра (опционально), полученный спектр излучения представлен на рисунке. Сверху графика для наглядности представлен видимый и ИК спектр, соответствующий указанным длинам волн.



Примечание:

1. Если раствор солей мутный, перед добавлением фторид-иона содержимое стаканчика необходимо подогреть до полного растворения компонентов (прозрачный раствор).
2. Синтез происходит при комнатной температуре. Повышение температуры золь после смешения компонентов до температуры кипения этиленгликоля в течение 15-30 мин позволяет несколько повысить яркость люминесценции полученных наночастиц.
3. Если промывать наночастицы не спиртом, а водой, интенсивность люминесценции снижается, а цвет люминесценции меняется с зелёного на красный.
4. Свет такой указки не виден невооруженным глазом, и трудно определить место падения луча (и работает ли лазер вообще). Рекомендуем с этой целью воспользоваться камерой любого смартфона – матрица чувствительна и к ИК излучению, луч отчётливо виден как в точке выхода из лазера, так и на месте падения на поверхность.

Дополнительные факты:

■ Положение основных полос в спектре люминесценции эрбия при ап-конверсии (цвет люминесценции, см. фотографии на диаграмме) зависит от многих факторов: матрицы, условий синтеза, габитуса частиц, температуры окружающей среды и интенсивности источника возбуждения (лазера). Так, в работе [6] синтезировали микросферы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%)/\text{Er}^{3+}(1\%)$ гидротермальным способом с использованием ЭДТА. При возбуждении на длине волны 980 нм наблюдалось излучение в ультрафиолетовой ($^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), фиолетовой ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), зелёной ($^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, and $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), и красной ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) областях спектра. Показано, что количество фотонов, поглощенных в одном процессе возбуждения с повышением частоты (n), составляет 3,89, 1,61, 2,55 и 1,09 для ультрафиолетового, фиолетового, зеленого и красного излучения соответственно.

■ Обычная люминесценция лантанидов с понижением частоты (даун-конверсия) давно используется в качестве активного компонента чернил для изготовления защитных меток или идентификационных кодов. Например,



многие знают, что крупные денежные купюры имеют метки, различимые при освещении ультрафиолетовым светом. Но мало кому известно, что на большинстве тех же купюр в качестве дополнительной степени защиты содержится и метка, различимая только при БИК-освещении или под лучом ИК-лазера. Причём некоторые локальные валюты используют в качестве меток бимодальные частицы, которые ярко люминесцируют при облучении по обоим механизмам – повышающей и понижающей конверсии. На фотографии представлен пример подобной банкноты: слева вверху при нормальном дневном освещении, справа вверху – при освещении ближним ультрафиолетом (лампа Вуда, $\lambda = 370 \text{ nm}$), а справа внизу – при облучении лазером $\lambda = 980 \text{ nm}$ (комбинированное изображение методом «световой кисти»). Видно, что «секретная» надпись номинала купюры одинаково ярко выглядит в обоих случаях.

■ Случаи, когда нанофосфор на основе РЗЭ одинаково хорошо возбуждается по обоим механизмам (люминесценция с повышением и понижением частоты), встречается достаточно часто. По сообщению авторов статьи (см. глава [27](#)), даже ион тербия во фториде церия может возбуждаться по мультифотонному механизму. Сегодня исследовано множество бимодальных наночастиц, где возбуждение пары Yb^{3+} (сенситизатор)/ Er^{3+} (активатор) происходит как ИК-лазером с длиной волны 980 нм, так и УФ-облучением с длиной волны около 370 нм. Для получения ярко-зелёной люминесценции с повышением и понижением частоты в качестве матрицы при этом использовали нанокристаллы BaTiO_3 , $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ [7] (см. обзорную таблицу в дополнительных материалах к статье). В нашем случае при освещении порошка наночастиц ультрафиолетовой лампой наблюдается лишь очень слабая сине-фиолетовая люминесценция с длиной волны примерно $\lambda = 410 \text{ nm}$, соответствующая ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) переходу эрбия (см. фотографию).

■ Явление люминесценции с повышающей конверсией особенно перспективно в области биовизуализации. Дело в том, что возбуждающее инфракрасное излучение (лазер с длиной волны излучения $\lambda = 980$ нм) способно проникать в ткани на максимальную глубину без поглощения и повреждения тканей. Как показано в главе [13](#), одно из окон прозрачности биологических тканей приходится как раз на участок спектра между 700 и 1200 нм. Также при ИК-возбуждении минимизируется автолюминесценция тканей. Люминесцентные наночастицы с повышающей конверсией обеспечивают высокую фотохимическую стабильность, узкие полосы излучения, и большое расстояние (до 500 нм) между отдельными пиками люминесценции и возбуждающей длиной волны в инфракрасном диапазоне, что позволяет легко разделять люминесцентный сигнал от возбуждающего излучения. Дополнительным преимуществом является возможность использования для возбуждения люминесценции коммерчески доступных диодных лазеров, которые являются компактными, недорогими и достаточно мощными. Все это делает такие наночастицы весьма перспективными для использования в качестве люминесцентных зондов в биологических исследованиях и для флуоресцентной диагностики.

■ Весьма любопытное применение наночастиц $\beta\text{-NaYF}_4\text{:20\%Yb, 2\%Er}$ с повышающей конверсией предложили китайские учёные from the University of Science and Technology of China and University of Massachusetts Medical School [\[8\]](#). Они ввели золь наночастиц в тыльную сторону мышиных глаз, после чего животные приобрели способность видеть в ИК-свете (нормальный диапазон зрения млекопитающих между 400 и 700 нм). «Современные ИК-технологии, такие как очки ночного видения, используют детекторы и камеры, которые не работают днем», — говорит член команды Джин Бао, — эти устройства также требуют внешних источников питания. Наш раствор одновременно работает как с видимым, так и с ближним ИК-светом».

■ Приоритет В. В. Овсянкина и П. П. Феофилова зафиксирован в Государственном реестре открытий СССР. Научное открытие № [166](#) в от 23 сентября 1966 г «Явление кооперативной сенсбилизации люминесценции» формулируется так: «Установлено неизвестное ранее явление преобразования длин волн при фотолюминесценции, заключающееся в том, что при возбуждении оптическим излучением сложных систем, например, кристаллов, активированных редкоземельными элементами, возникает оптическое излучение, характеризующееся существенно меньшими длинами волн и обусловленное кооперативным суммированием энергии электронного

возбуждения частиц одной подсистемы на частицах другой подсистемы с более высокими энергетическими состояниями (кооперативная сенсibilизация люминесценции)».

Полезная литература

1. Ovsyankin, V. V. and P. P. Feofilov. Mechanism of summation of electronic excitations in activated crystals // JETP Lett. 1966. V. 3. P. 322–323.
2. Auzel, F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre // CR Acad. Sci. Paris. 1966. V. 262. P. 1016-1019.
3. Altavilla, C. (Ed.). Upconverting nanomaterials: perspectives, synthesis, and applications. CRC Press. 2016. 357 p.
4. Du, P., Luo, L., Huang, X., & Yu, J. S. Ultrafast synthesis of bifunctional $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped NaBiF_4 upconverting nanoparticles for nanothermometer and optical heater // Journal of colloid and interface science. 2018. V. 514. P. 172-181.
5. Lei, P., An, R., Yao, S., Wang, Q., Dong, L., Xu, X., ... & Zhang, H. Ultrafast synthesis of novel hexagonal phase NaBiF_4 upconversion nanoparticles at room temperature // Advanced Materials. 2017. V. 29(22). P. 1700505.
6. Guofeng, W., Weiping, Q., Lili, W., Guodong, W., Peifen, Z., Zhang, D., & Fuheng, D. Synthesis and upconversion luminescence properties of $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microspheres // Journal of Rare Earths. 2009. V. 27(3). P. 394-397.
7. Cai, Z., Yang, D., Zhang, Z., Ge, X., Luo, Y., Zheng, Y., ... & Zhu, J. Comparative Evaluation of Dual Emission Mode for Yellowish-Green Borophosphate-Based Solid Solution $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{Er}$. 2020. Available at SSRN 3688745.
8. Ma, Y., Bao, J., Zhang, Y., Li, Z., Zhou, X., Wan, C., ... & Xue, T. Mammalian near-infrared image vision through injectable and self-powered retinal nanoantennae // Cell. 2019. V. 177(2). P. 243-255.

**Глава
29****ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ
ВАНАДАТА ИТТРИЯ, ДОПИРОВАННОГО
ЕВРОПИЕМ****Описание объекта исследований**

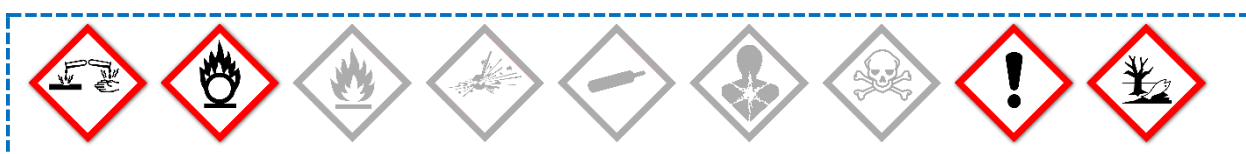
Применение люминесцентных меток и зондов позволило значительно расширить диапазон и повысить чувствительность методов анализа в биологии и медицине. Традиционно в качестве меток используют органические люминофоры. Однако ряд недостатков, таких как низкая фотостабильность, малый стоксов сдвиг люминесценции и токсичность, ограничивают их применение. В последнее время всё больше внимания уделяют нанолюминофорам на основе нерастворимых солей металлов, активированных редкоземельными элементами. Такие материалы отличаются высокой фотостабильностью, большим стоксовым сдвигом люминесценции (что позволяет отличить люминесценцию зонда от автолюминесценции биологического объекта), отсутствием эффекта мерцания, стабильностью характеристических узких полос люминесценции. К наиболее эффективным люминофорам, широко применяемым в различных областях науки и техники, относятся ортованадаты. Эффективный перенос энергии от ванадат-иона к иону активатора приводит к интенсивному свечению люминофора в видимой части спектра [1, 2].

Описание задачи

Синтез люминесцентных водных золей ванадата иттрия, допированного европием.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Иттрия нитрат гексагидрат, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.
3. Европия(III) нитрат пентагидрат, $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$.
4. Висмута нитрат пентагидрат, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (опционально).
5. Натрия ортованадат, Na_3VO_4 .
6. Лимонная кислота моногидрат, $HOC(COOH)(CH_2COOH)_2 \cdot H_2O$.
7. Аммиак водный, NH_4OH .



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 200 мл – 1 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 100 мл – 1 шт.
3. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
4. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
5. Магнитная мешалка с нагревом.
6. Мешок для диализа с размером пор, соответствующим молекулярной массе около 12 кДа (размер пор ~2.5 нм) (опционально).
7. Кварцевая колба – 1 шт. (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа

1. УФ-лампа.
2. Люминесцентный спектрофотометр (опционально).
3. Электронный микроскоп (опционально).

Описание эксперимента

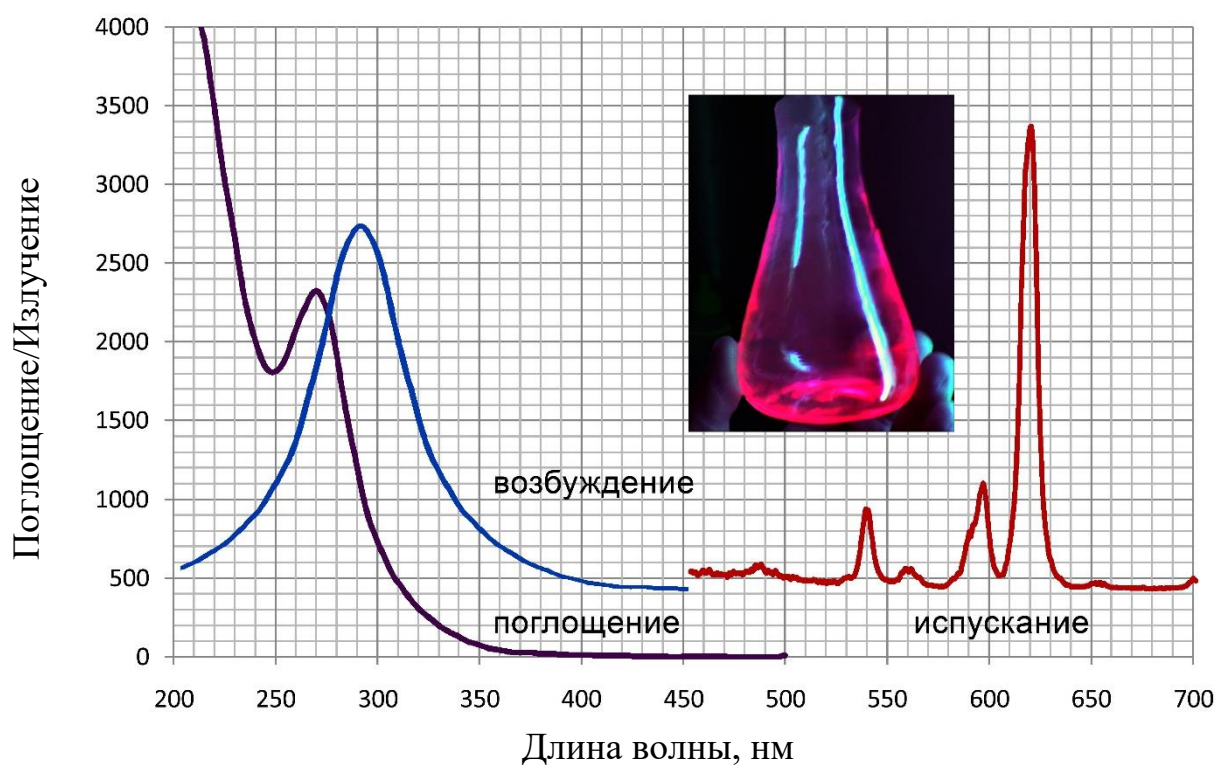
Синтез ванадатов редкоземельных элементов легко реализовать путём обменной реакции растворимых солей РЗЭ и ванадата щелочного металла; для получения наночастиц в виде коллоидного раствора необходимо использовать стабилизатор – комплексообразователь или полимер, например, цитрат [2], этилендиаминтетраацетат [3], полиакрилат [4] и пр.

В стакан наливают 100 мл дистиллированной воды, в которой растворяют 1034 мг нитрата иттрия (2.7 ммоль) и 134 мг нитрата европия (0.3 ммоль); затем в раствор добавляют 600 мг лимонной кислоты (3 ммоль). Стакан помещают на магнитную мешалку, включают перемешивание и прикапывают концентрированный раствор аммиака до pH 9–10 (раствор становится последовательно мутным и снова прозрачным). Отдельно 552 мг ортованадата натрия (3 ммоль) растворяют в 50 мл воды. При интенсивном перемешивании добавляют раствор NaVO_4 в первый стакан. Образовавшийся прозрачный бесцветный раствор, содержащий ионы в соотношении Y:Eu:V:Cit = 0.9:0.1:1:1 (мольн.), перемешивают при нагревании (90–95°C) в течение 0.5–3 часов. Опытным путём выбирают длительность нагрева: кратковременный нагрев приводит к получению мелких кристаллов со слабой люминесценцией;

увеличение продолжительности процесса ведёт к увеличению размера кристаллов и росту люминесценции, но в какой-то момент раствор может стать мутным (слишком крупные кристаллы). Необходимо прекратить нагревание, пока раствор ещё прозрачный, но за счёт светорассеяния имеет желтоватый оттенок (наблюдается выраженный конус Тиндаля).

Опционально: полученный раствор переносят в диализный мешок и проводят диализ против дистиллированной воды в течение 48–72 часов.

Опционально: несколько капель полученного раствора помещают в кварцевую колбу, покачиванием распределяют по стенкам и наблюдают в свете кварцевой УФ-лампы (см. рисунок).



Полученные наночастицы имеют сравнительно низкую токсичность и могут быть использованы в микробиологии для окрашивания клеточных культур при исследовании на люминесцентном микроскопе.

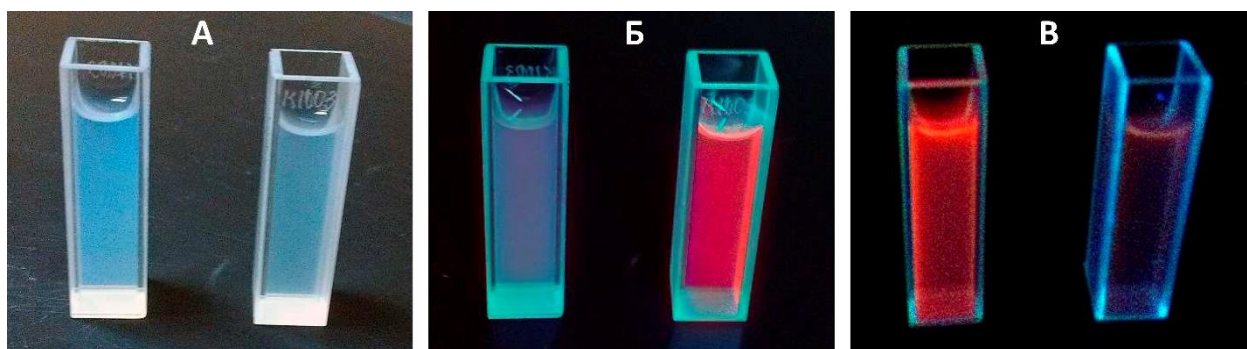
Примечание

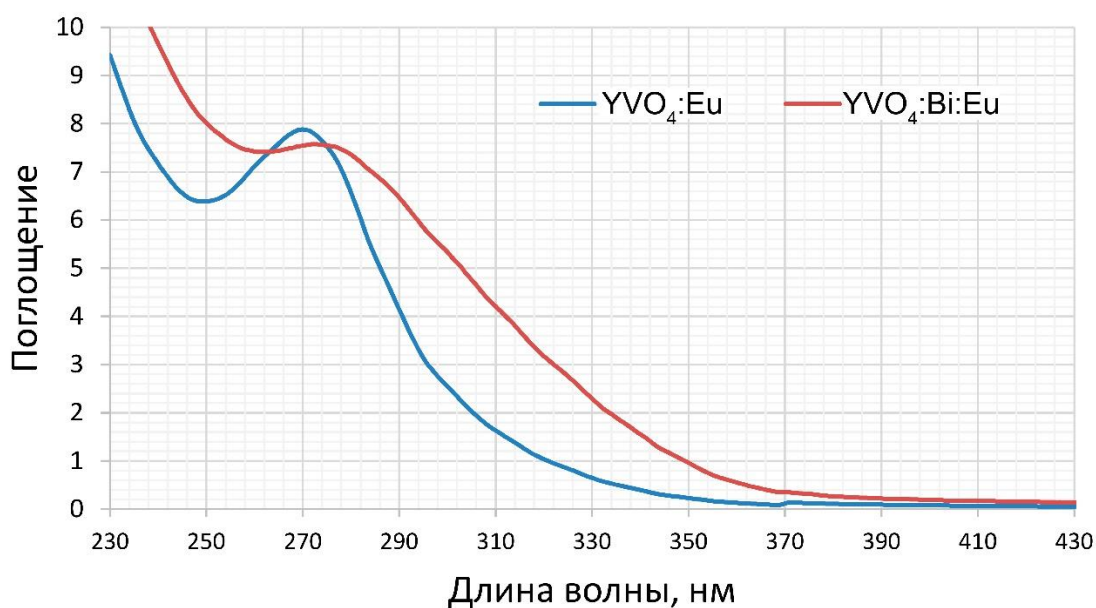
Существенным недостатком наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, ограничивающим их применение в микробиологии, является тот факт, что для возбуждения им требуется УФ-излучение с длиной волны менее 300 нм. Во-первых, такое коротковолновое излучение разрушительно для биологических объектов. Во-вторых (и это самое главное), большинство существующих люминесцентных

микроскопов не имеют соответствующих источников излучения. Для использования наночастиц в качестве биологической метки желательно, чтобы полоса их возбуждения располагалась в области ближнего ультрафиолета. Решить данную проблему можно путём введения в состав наночастиц $YVO_4:Eu$ небольшого количества висмута [5, 6]. При этом методика синтеза наночастиц может быть аналогична описанной выше, с незначительной модификацией.

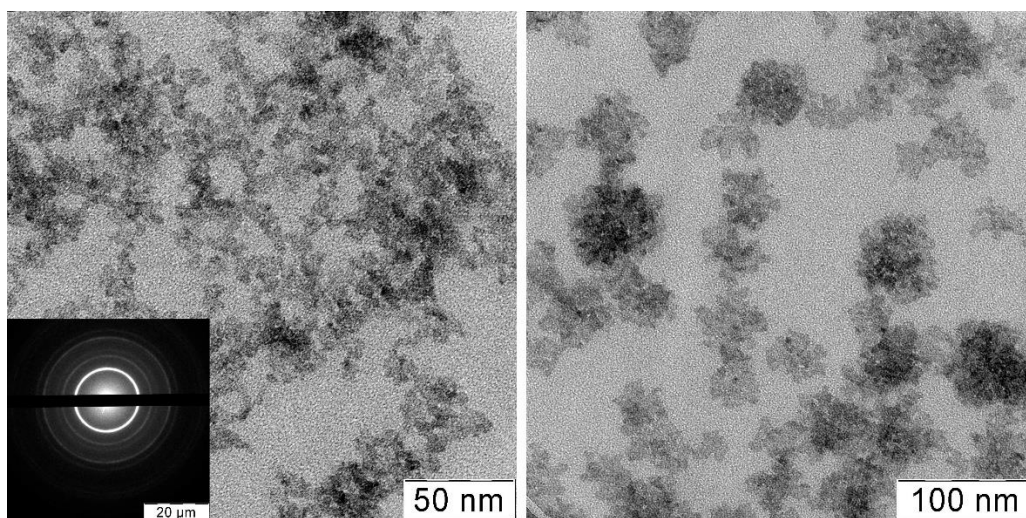
Опционально. В стакан помещают 920 мг нитрата иттрия (2.4 ммоль), 70 мг нитрата европия (0.15 ммоль), 204 мг (0.45 ммоль) нитрата висмута, 600 мг (3 ммоль) лимонной кислоты и 2–3 мл дистиллированной воды. Перемешивают содержимое до растворения компонентов, затем наливают в стакан 100 мл воды. Стакан помещают на магнитную мешалку, включают перемешивание и прикапывают концентрированный раствор аммиака до pH 9–10. Перемешивают раствор 15–20 минут до установления равновесия (раствор должен стать прозрачным). Отдельно 552 мг ортованадата натрия (3 ммоль) растворяют в 50 мл воды. При интенсивном перемешивании добавляют раствор ортованадата натрия в первый стакан. Образовавшийся прозрачный бесцветный раствор, содержащий ионы в соотношении $Y:Bi:Eu:V:Cit = 0.8:0.15:0.05:1:1$ (мольн.), перемешивают при нагревании (90–95°C) в течение 0.5–3 часов, как описано выше.

Полученный золь $YVO_4:Bi:Eu$ (на фотографиях слева) неотличим от аналогичного золя $YVO_4:Eu$ (на фотографиях справа) при обычном дневном освещении (см. фотографию А), хотя спектры поглощения этих золь в ультрафиолетовой области немного различаются. В лучах кварцевой медицинской УФ-лампы наночастицы, содержащие висмут, выглядят менее яркими (см. фотографию Б), зато при освещении УФ-лампой «чёрного света» (максимум излучения при ~370 нм) картина меняется на противоположную: наночастицы $YVO_4:Eu$ при дополнительном допировании висмутом светятся гораздо сильнее недопированных (см. фотографию В).





Размеры и форма частиц $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ при допировании висмутом практически не меняются (на микрофотографии слева – недопированные частицы, справа – допированные висмутом).



Дополнительные факты

■ Как и в случае наночастиц допированного марганцем сульфида цинка (см. главу [26](#)), со временем интенсивность люминесценции золь усиливается (полученные золи устойчивы при хранении в течение многих лет). Вероятно, это связано с тем, что при старении происходит уменьшение количества дефектов в кристаллах, что положительно сказывается на квантовом выходе.

■ Если при синтезе вместо иттрия использовать эквимоллярное количество гадолиния, полученные наночастицы будут практически так же ярко люминесцировать под действием УФ-излучения, но при этом ещё

дополнительно могут быть использованы в качестве контрастного вещества в магнитно-резонансной томографии (МРТ) [3, 7]. Также в качестве люминесцентной метки и МРТ-контрастного вещества может служить стабилизированный полиакрилатом композит, содержащий наночастицы допированного европием ортованадата иттрия или наночастицы допированного гадолинием диоксида церия [4]. В последнем случае композит может выполнять ещё одну биологическую функцию – защиты от окислительного стресса, вызываемого активными формами кислорода.

■ Когда вы рассматриваете приведённую в этой главе фотографию люминесцентных наночастиц $YVO_4:Eu$ на экране компьютера, за красный цвет пикселей отвечает всё тот же $YVO_4:Eu$. Открытие в 60-х годах прошлого столетия ванадата иттрия, допированного европием, и способа его получения в наноразмерном состоянии произвело революцию в телевизионной промышленности и определило направление развития компьютерной промышленности в сторону использования цветного изображения [8].

Полезная литература

1. Huignard A., Buissette V., Franville A. C. et al. Emission processes in $YVO_4:Eu$ nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry*. B. 2003. V. 107. P. 6754–6759.
2. Huignard A., Buissette V., Laurent G. et al. Synthesis and characterizations of $YVO_4:Eu$ colloids // *Chemistry of Materials*. 2002. V. 14 (5). P. 2264–2269.
3. Клочков В. К. Водные коллоидные растворы нанолуминофоров $nReVO_4:Eu^{3+}$ ($Re = Y, Gd, La$) // *Наноструктурное материаловедение*. 2009. № 2. С. 3–8.
4. Долгополова Е. А., Иванова О. С., Щербаков А. Б. и др. Получение водных золей $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ и нанокомпозитов $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}/Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$, стабилизированных полиакриловой кислотой // *Журнал неорганической химии*. 2013. Т. 58 (11). С. 1438–1445.
5. Xia Z., Chen D., Yang M., Ying T. Synthesis and luminescence properties of $YVO_4:Eu^{3+}, Bi^{3+}$ phosphor with enhanced photoluminescence by Bi^{3+} doping // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010. V. 71 (3). P. 175–180.
6. Takeshita S., Isobe T., Niikura S. Low-temperature wet chemical synthesis and photoluminescence properties of $YVO_4:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ nanophosphors // *Journal of Luminescence*. 2008. V. 128 (9). P. 1515–1522.
7. Nuñez N. O., de la Fuente J. M., Rivera S., Ocaña M. Surface modified $Eu:GdVO_4$ nanocrystals for optical and MRI imaging // *Dalton Transactions*. 2013. V. 42 (30). P. 10725–10734.
8. Poelman D., Smet P. Europium-doped phosphors for lighting: the past, the present and the future // *2011 International Workshop on Advanced Nanovision Science*. Ghent University, Department of Solid state sciences, 2011. P. 18–21.

**Глава
30****НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ,
СНАБЖЁННЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ
МЕТКОЙ****Описание объекта исследований**

Оксид редкоземельного элемента церия (CeO_2) в наноразмерном состоянии – чрезвычайно перспективный материал для биомедицинского применения [1, 2]. Наночастицы оксида церия существенно влияют на протекание редокс-процессов в живой клетке, особенно в условиях окислительного стресса, вызываемого активными формами кислорода. При этом наночастицы CeO_2 имеют низкую токсичность, что обеспечивает сравнительную безопасность их применения *in vivo*. Собственная люминесценция наночастиц CeO_2 недостаточна для мониторинга их накопления в живой клетке. Более того, за счёт способности гасить возбуждение адсорбированных молекул, функционализация непосредственно поверхности наночастиц люминесцентными метками не позволяет получить яркий композит. Поэтому при синтезе золей для биомедицинской визуализации люминесцентные метки закрепляют не на частице, а на стерической молекуле полимера-стабилизатора (или применяют специальные молекулы – линкеры), обеспечивая таким образом дистанцию между меткой и поверхностью наночастицы, нивелируя гашение. Например, в качестве метки используют флуоресцеин-изотиоцианат (ФИТЦ), а в качестве полимерной молекулы могут выступать полисахариды (α -глюканы).

Описание задачи

Получение люминесцентных золей наночастиц CeO_2 . Синтез состоит из двух частей: получение нелюминесцентного золя наночастиц диоксида церия, стабилизированного полисахаридами, и функционализация стабилизатора ФИТЦ. (Аналогичный протокол может быть использован для введения люминесцентной метки в золи других наночастиц, стабилизированных полисахаридами.)

Реактивы, необходимые для работы

1. Церия(III) хлорид гептагидрат, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
2. Мальтодекстрин, декстрозный эквивалент DE 10–12.

3. Декстран низкомолекулярный или крахмал водорастворимый (опционально).
4. Аммиак водный, NH_4OH .
5. Спирт изопропиловый, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$.
6. Флуоресцеин-изотиоцианат (ФИТЦ).
7. Пиридин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.
8. Дилаурат дибутилолова, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]_2$.
9. Диметилсульфоксид (ДМСО), $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.
10. Вода дистиллированная.
11. ФИТЦ-декстран (опционально).
12. Ацетон, CH_3COCH_3 (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 250 мл – 1 шт.
2. Колба с притёртой пробкой объёмом 100 мл – 1 шт.
3. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
4. Стекланная палочка – 1 шт.
5. Пипетка объёмом 100 мкл – 1 шт.
6. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
7. Магнитная мешалка с нагревом.
8. Центрифуга (опционально).
9. Ультразвуковая ванна (опционально).
10. Сушильный шкаф (опционально).
11. Мешок для диализа с размером пор, отвечающим молекулярной массе около 12 кДа (опционально).
12. Клеточная культура для микроскопии (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Люминесцентный биологический микроскоп.
3. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

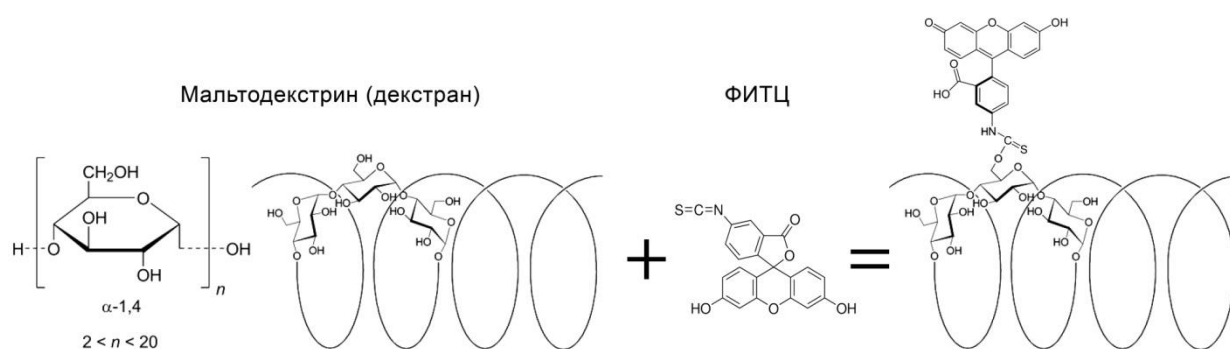
1. Синтез наночастиц SeO_2 , стабилизированных полисахаридами

Синтез проводят по методике, приведённой в статье [3]. В стакан наливают 200 мл дистиллированной воды, растворяют 3.7 г (10 ммоль) гептагидрата хлорида церия(III) и устанавливают стакан на магнитную мешалку. Туда же добавляют 5 г мальтодекстрина (опционально: можно использовать низкомолекулярный декстран или водорастворимый крахмал), перемешивают до полного растворения и удаления пузырьков воздуха и в течение 2–4 часов по каплям добавляют 1 М раствор NH_4OH , поддерживая pH 8–9.

Далее реакционную смесь выдерживают при перемешивании в течение нескольких часов, корректируя при необходимости pH. После завершения синтеза pH коллоидного раствора доводят до 12, дополнительно перемешивают раствор в течение 8 часов, затем добавляют к нему 400 мл изопропилового спирта и доводят до кипения. Образовавшийся осадок отделяют декантацией или центрифугированием, несколько раз промывают изопропиловым спиртом, сушат при 60°C до постоянной массы и измельчают. В результате получается сыпучий порошок от белого до кремового цвета, легко растворимый в воде с образованием прозрачного золя наночастиц диоксида церия.



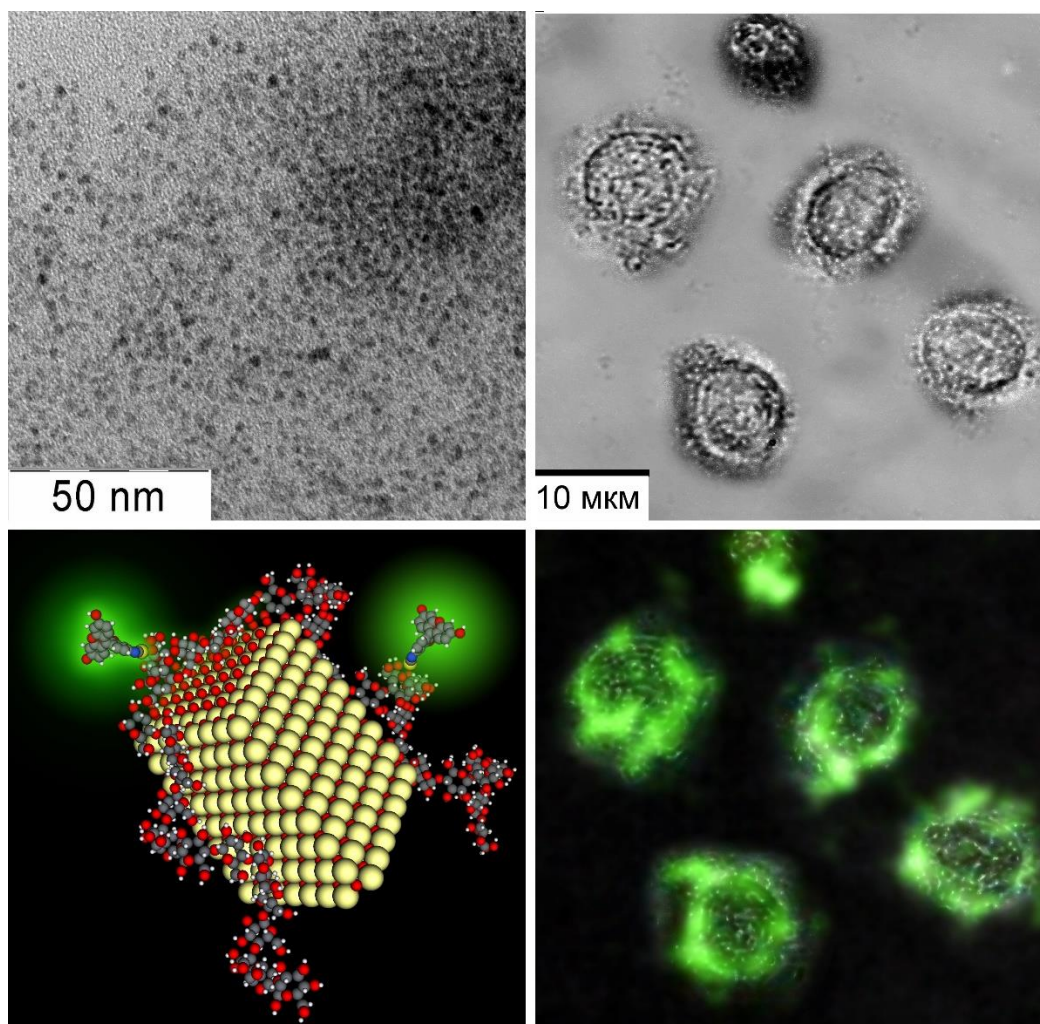
2. Функционализация наночастиц CeO_2 люминесцентной меткой



В колбу с притёртой пробкой помещают 20 мл безводного ДМСО и 0.5 мл пиридина. Засыпают в колбу 3 г порошка, полученного в предыдущем опыте, закрывают плотно пробкой. Устанавливают колбу на магнитную мешалку и перемешивают при 95°C до полного растворения порошка (процесс может занять несколько часов). Опционально: добавляют 20 мкл дилаурата дибутилолова (катализатор реакции изотиоцианатов с гидроксильными

группами). Добавляют 100 мг ФИТЦ (во избежание фотообесцвечивания ФИТЦ все дальнейшие манипуляции проводят в стороне от источников яркого освещения) и продолжают перемешивание при нагревании в течение 2–4 часов. Отключают нагрев, охлаждают раствор и добавляют 50 мл изопропилового спирта. Выпавший осадок отделяют декантацией (опционально: лучше воспользоваться центрифугой, 10 000 g в течение 10 минут). При этом непрореагировавший и не связанный с полисахаридом ФИТЦ растворяется в спирте и может быть отделён. Повторяют промывание 7–8 раз до исчезновения окраски спирта. При этом также вымывается ДМСО: первоначально осадок выглядит как клейкая смолообразная масса, по мере отмывания он становится зернистым и хрупким. Отмытый осадок высушивают при 60°C в темноте до постоянной массы и хранят в холодильнике. Опционально: восстановленный ярко-жёлтый (люминесцирующий под воздействием УФ-излучения) золь диоксида церия можно доочистить диализом.

3. Опционально. Полученным золем можно окрасить культуру клеток и исследовать её с помощью люминесцентного микроскопа [4]



Также можно поместить в полученный золь (с концентрацией наночастиц диоксида церия 10–20 мг/л) несколько ветвистоусых рачков (дафний), выдержать 1–2 часа, выловить рачков и промыть на сачке, а затем посмотреть при УФ-освещении или под люминесцентным биологическим микроскопом.

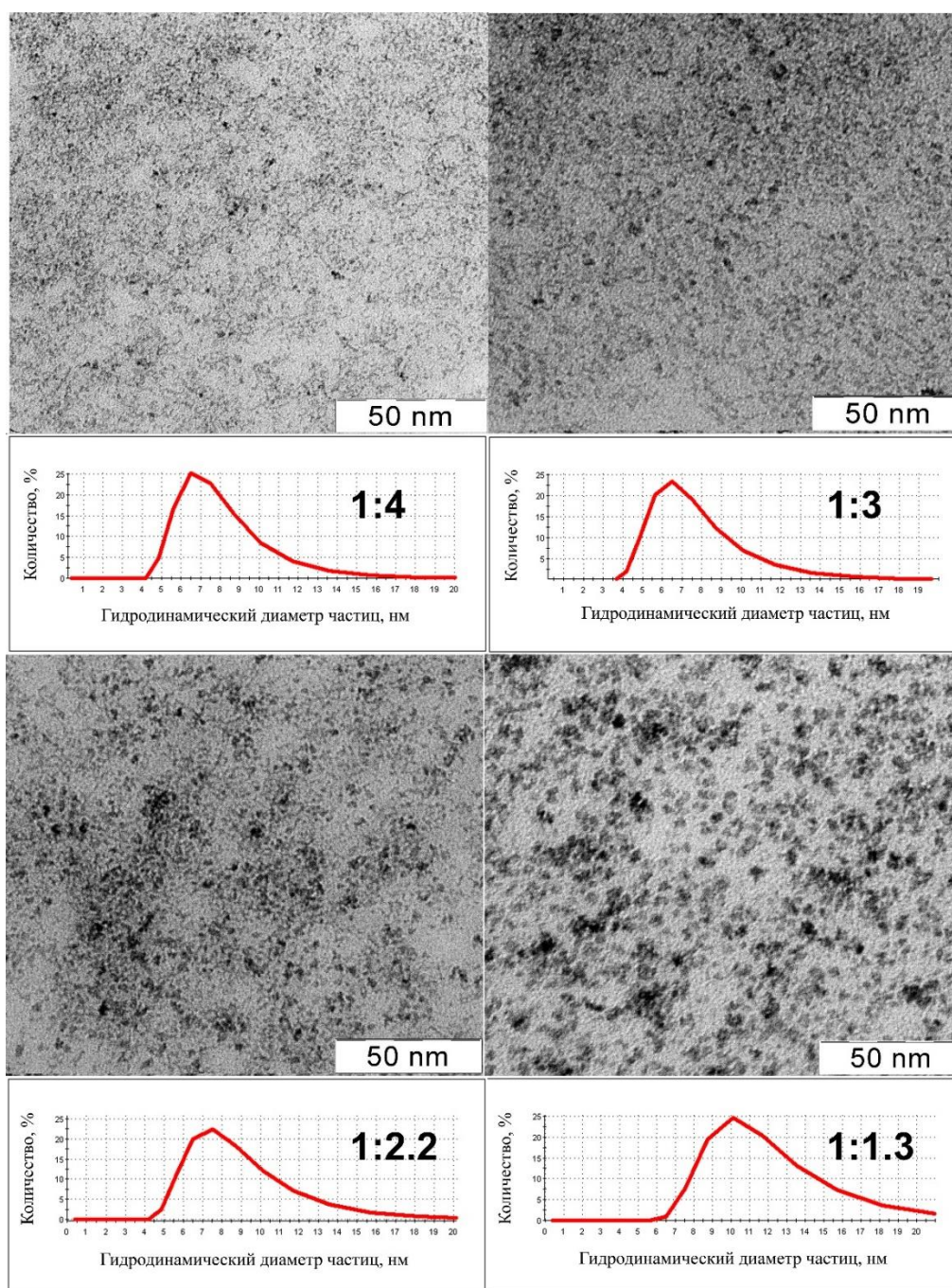
Примечания

1. Модификация с использованием ФИТЦ придаёт нейтральным полисахаридам отрицательный заряд, а готовым зольям – отрицательный дзета-потенциал. Аналогичный протокол можно использовать для введения родамин-изотиоцианата (РИТЦ) – в этом случае дзета-потенциал золя будет положительным.

2. Для получения люминесцентных наночастиц диоксида церия необязательно использовать протокол функционализации стабилизированных полисахаридами наночастиц с помощью ФИТЦ, если в наличии имеется готовый (коммерческий) реагент ФИТЦ-полисахарид (ФИТЦ-декстран). В этом случае возможны два пути получения люминесцентных наночастиц: в первом случае синтез проводят аналогично описанному, но вместо мальтодекстрина используют ФИТЦ-декстран. Во втором случае используют готовые наночастицы CeO_2 в виде зольей, не содержащих стабилизатора (например, полученные в главе [31](#) [\[5\]](#)). Для сохранения яркости люминесценции желательно сократить количество манипуляций с ФИТЦ-декстраном, поэтому второй способ предпочтительнее.

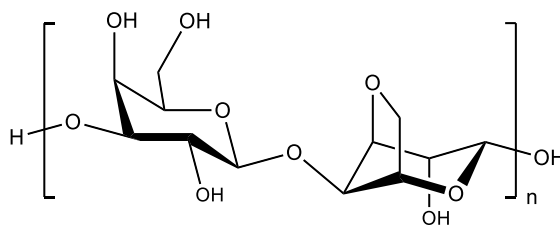
Дополнительные факты

■ Изменяя перед синтезом соотношение церий:мальтодекстрин, можно варьировать размеры наночастиц в получаемом золе; при этом антиоксидантные и цитопротекторные свойства наночастиц тоже будут изменяться [\[3\]](#). На рисунке приведены микрофотографии наночастиц, полученных при разном соотношении компонентов, и показано их распределение по размеру.



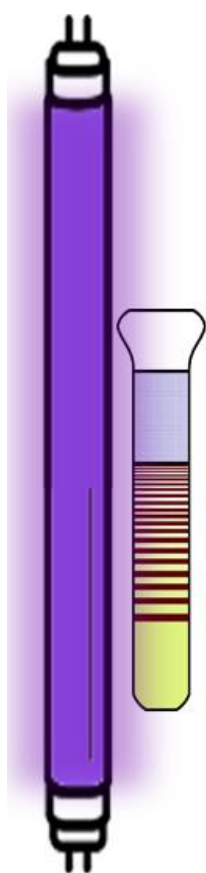
■ При исследовании биологических объектов с использованием в качестве люминесцентных меток органических красителей остро стоит вопрос разрушения красителя под действием интенсивного облучения УФ-лампой. Для снижения фотодеструкции люминесцентных меток используют энзиматические системы нейтрализации активных форм кислорода (Oxylase[®], OxyFluor[™] и т. п.). Любопытно, что наночастицы CeO_2 обеспечивают фотопротекторный эффект, превосходящий таковой при использовании коммерчески доступного энзиматического комплекса OxyFluor[™], традиционно применяемого в биологических исследованиях [6].

■ Комплекс ионов церия и полисахарида сравнительно слабый, поэтому при резком повышении pH образующиеся частицы CeO_2 выпадают в осадок. При постепенном повышении pH сначала формируются наночастицы гидроксида церия (III), которые при

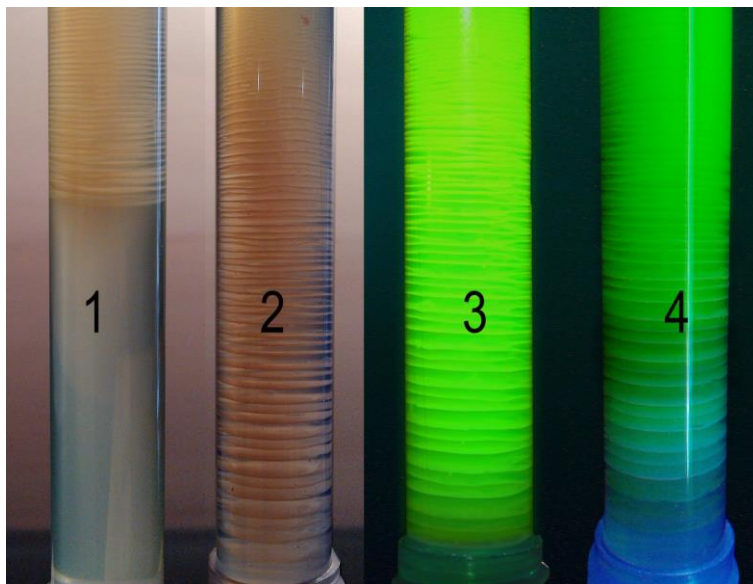


Агар-агар

дальнейшем добавлении аммиака медленно окисляются до церия (IV) и переходят в CeO_2 ; стабильность золя при этом сохраняется. Более подробно данный процесс можно исследовать в среде высокомолекулярного гелеобразующего полисахарида – агар-агара. Методика проведения опыта и теория диффузионно-лимитированного процесса описаны в главе [60](#) (аналогично примеру с гидроксидом кобальта). В пробирке – 0.01 М раствор хлорида церия (III) в 1% агаре, над пробиркой – 1 М раствор аммиака. При движении фронта аммиака в агаровом геле плавно повышается pH; при некотором значении достигается произведение растворимости $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и начинается выпадение осадка, при этом наблюдается образование колец Лизеганга – упорядоченных структур осаждения (см. на фотографии 1 – через 48 ч, 2 – через 120 ч экспозиции). При дальнейшем движении фронта аммиака и повышении pH ионы $\text{Ce}(\text{III})$ окисляются растворённым кислородом до $\text{Ce}(\text{IV})$; таким образом, «свежие» кольца содержат преимущественно трёхвалентный церий, а в «старых» преобладает четырёхвалентный в виде CeO_2 . В этом можно убедиться, используя способность наночастиц диоксида церия защищать люминесцентные метки от выгорания. С поверхности агарового слоя в пробирке сливают аммиачный раствор, вместо него наливают 0.1% водный раствор флуоресцеина и оставляют стоять как в предыдущем опыте. В отличие от кальцеина (см. главу [31](#)), флуоресцеин слабо адсорбируется на наночастицах CeO_2 и свободно диффундирует через агаровый гель: через несколько дней содержимое пробирки будет равномерно окрашено (фото 3). Удаляют с поверхности агарового слоя раствор флуоресцеина, а саму пробирку помещают в непосредственной близости от медицинской кварцевой УФ-лампы, и выдерживают при облучении 160-240 мин. После этого изучают внешний вид содержимого пробирки при освещении лампой Вуда (фото 4). Видно, что внизу пробирки (где кольца содержат преимущественно оксид трёхвалентного церия, который не обладает фотопротекторными свойствами) и в промежутках



между кольцами (где наночастицы оксида церия отсутствуют или находятся в меньших концентрациях) краситель в значительной мере выгорел, тогда как внутри «старых» колец люминесценция флуоресцеина сохранилась. Для лучшего эффекта опыт желательно проводить в кварцевой пробирке (опционально).



Полезная литература

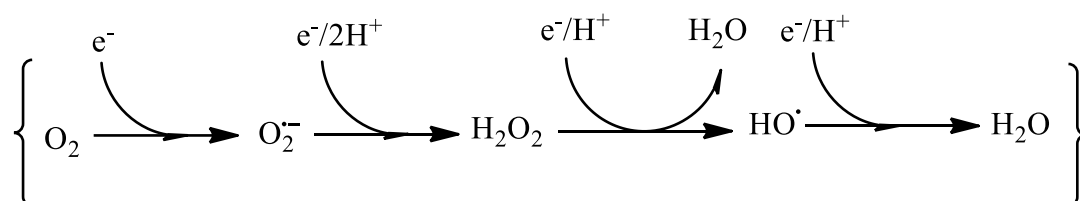
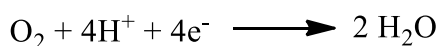
1. Иванов В. К., Щербаков А. Б., Баранчиков А. Е., Козик В. В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2013. 284 с.
2. Иванов В. К., Щербаков А. Б., Жолобак Н. М., Иванова О. С. Необычные свойства диоксида церия // Природа. 2011. Т. 3. С. 47–57.
3. Щербаков А. Б., Жолобак Н. М., Иванов В. К. и др. Синтез и антиоксидантная активность биосовместимых водных золь нанокристаллического диоксида церия, стабилизированных мальтодекстрином // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57 (11). С. 1499–1507.
4. Иванов В. К., Щербаков А. Б., Жолобак Н. М. Щедрый дар Цереры // Химия и жизнь. 2012 (5). С. 14–17.
5. Иванов В. К., Полежаева О. С., Щербаков А. Б. и др. Гидротермально-микроволновой синтез стабильных золь нанокристаллического диоксида церия для биомедицинского применения // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55 (1). С. 3–8.
6. Guha A., Basu A. Role of rare earth oxide nanoparticles (CeO_2 and La_2O_3) in suppressing the photobleaching of fluorescent organic dyes // Journal of Fluorescence. 2014. V. 24 (3). P. 683–687.

Глава 31

НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ – СЕНСОР НА АКТИВНЫЕ ФОРМЫ КИСЛОРОДА

Описание объекта исследований

Активные формы кислорода (АФК) – это ионы кислорода, свободные радикалы и пероксиды как неорганического, так и органического происхождения [1]. В животных и растительных клетках АФК постоянно образуются в результате цепочки реакций одноэлектронного восстановления кислорода.



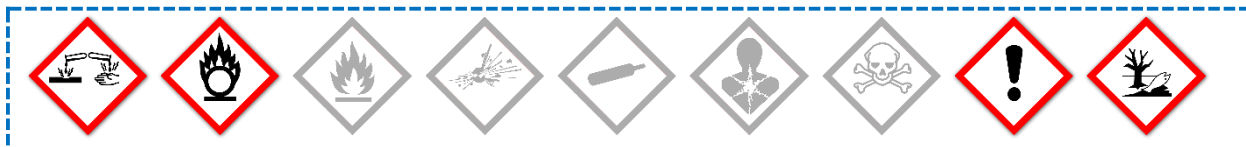
Необходимый уровень АФК в организме регулируют ферменты; в случае дисбаланса между образованием и нейтрализацией АФК возникает окислительный стресс. Благодаря развитию нанотехнологий появилась возможность не только регистрировать уровень АФК в клетке, но и управлять окислительным стрессом – например, с помощью наночастиц диоксида церия [2]. В предыдущей главе (см. главу 30) уже отмечалось, что наночастицы оксида церия способны гасить возбуждение адсорбированных молекул, в том числе органических люминофоров на своей поверхности. За счёт высокой оксифильности наночастицы CeO_2 избирательно взаимодействуют с АФК [3], при этом адсорбированные молекулы люминофоров вытесняются с поверхности, и их люминесценция восстанавливается.

Описание задачи

Синтез нанокompозита на основе CeO_2 для люминесцентного мониторинга наличия АФК – в том числе *in vitro*. Синтез включает получение золя «голых» наночастиц диоксида церия, без использования стабилизатора, и формирование комплекса наночастица–органический краситель, специфически реагирующего на присутствие АФК.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Церия(III) нитрат гексагидрат, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
3. Анионообменная смола (например, Amberlite IRA-410 Cl).
4. Гидроксид натрия, NaOH , 1 М раствор.
5. Кальцеин (флуорексон) или его динатриевая соль.
6. Пероксид водорода, H_2O_2 , 3% раствор.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.
2. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 1 шт.
3. Стекланная пробирка или пробирка Эппендорфа – 1-2 шт.
4. Колба объёмом 150 мл с пробкой – 1 шт.
5. Пипетка объёмом 1 мл – 1 шт.
6. Стекланная палочка – 1 шт.
7. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
8. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
9. Установка для микроволнового синтеза (например, Berghof Speedwave MWS-3) (опционально).
10. Политетрафторэтиленовые автоклавы объёмом 100 мл – 2 шт. (опционально).
11. Сушильный шкаф.
12. Мешок для диализа с размером пор, отвечающим молекулярной массе около 12 кДа (опционально).
13. Культура клеток (опционально).
14. Лакмусовая бумага.

Оборудование, необходимое для анализа

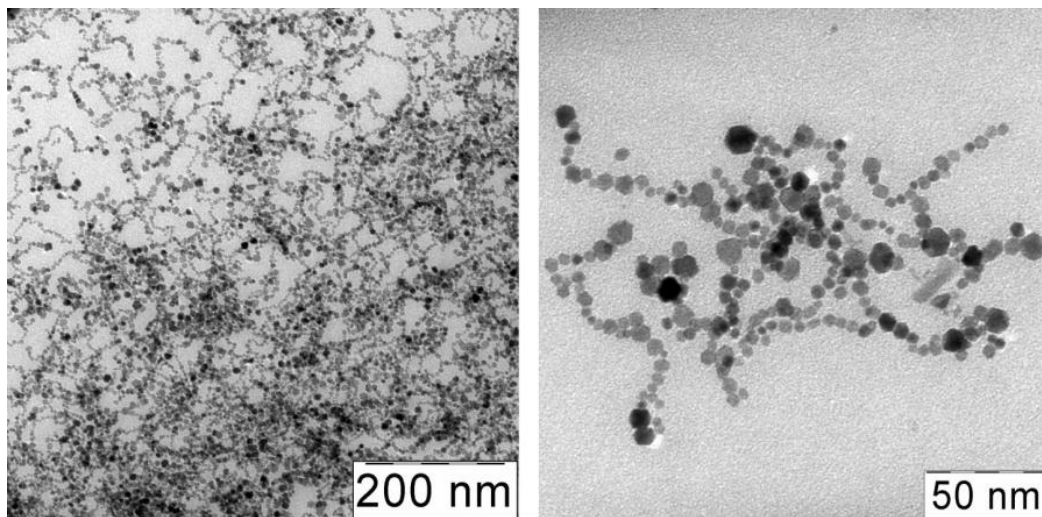
1. УФ-лампа «чёрного света» (лампа Вуда).
2. Люминесцентный спектрометр (опционально).
3. Электронный микроскоп (опционально).
4. Люминесцентный биологический микроскоп (опционально).

Описание эксперимента

1. Синтез водного золя, содержащего «голые» наночастицы CeO_2

Получение ОН-формы анионообменной смолы. Анионообменную смолу (примерно 20 г) засыпают в стеклянный стакан и заливают 1 М раствором NaOH. Выдерживают 15–20 минут, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Сливают раствор щёлочи, смолу многократно промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по лакмусу.

Синтез. В стеклянный стакан наливают 100 мл дистиллированной воды и растворяют 450 мг нитрата церия. При постоянном перемешивании в стакан добавляют анионообменную смолу в ОН-форме до pH 10. Полученный золь гидроксида церия отделяют от смолы декантацией. Далее термообработку можно провести двумя способами; опциональный вариант, дающий наилучшие результаты, предполагает гидротермальную обработку в микроволновой установке [4]. Для этого полученный раствор незамедлительно переносят в политетрафторэтиленовые автоклавы (степень заполнения 50%) и подвергают гидротермально-микроволновой обработке при 130–190°C в течение 30–180 минут. По окончании эксперимента автоклавы извлекают из печи и охлаждают до комнатной температуры на воздухе.

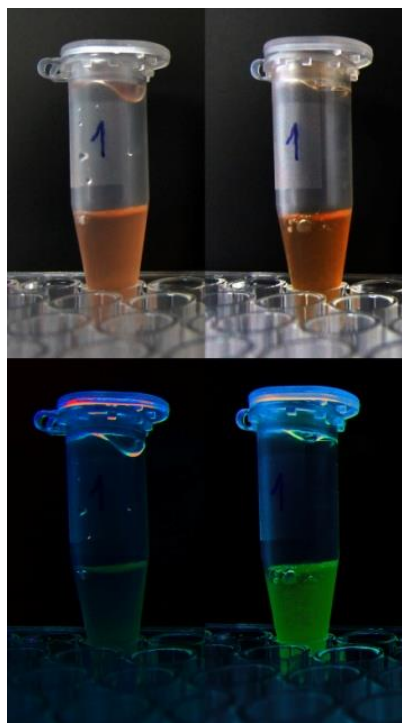


При отсутствии соответствующего оборудования можно проводить термообработку в более мягких условиях. При этом раствор после ионообменной обработки немедленно переносят в колбу, плотно закрывают, устанавливают в сушильный шкаф (термостат) при 90–95°C и выдерживают при этой температуре 6–12 часов; по окончании эксперимента колбу извлекают из термостата и охлаждают до комнатной температуры на воздухе.

На микрофотографии показаны частицы CeO_2 , полученные при экспозиции 8 часов при температуре 95°C .

Получают 100 мл золя диоксида церия с концентрацией 0.01 М.

2. Получение сенсора на АФК



Наночастицы CeO_2 хорошо связывают АФК [3], прежде всего пероксид водорода. При этом с поверхности частиц вытесняются слабосвязанные (адсорбированные) молекулы и ионы. Кальцеин – люминесцентное органическое соединение – образует с поверхностью диоксида церия конъюгат, не обладающий способностью к люминесценции. В результате взаимодействия такого конъюгата с H_2O_2 кальцеин вытесняется с поверхности наночастиц, и его люминесценция восстанавливается [5].

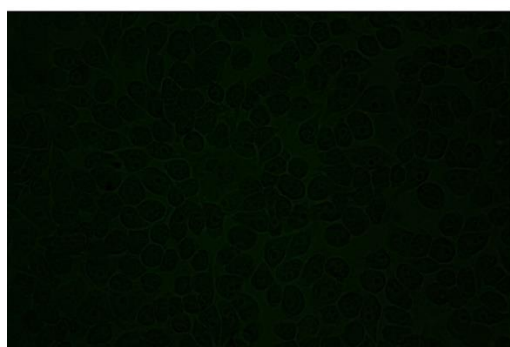
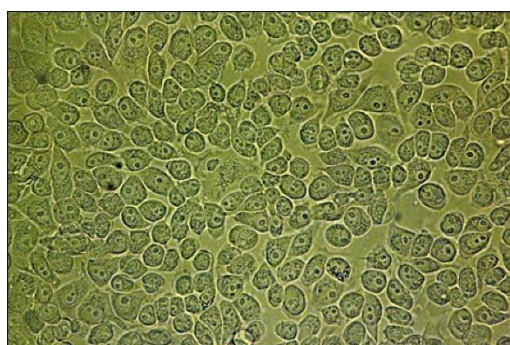
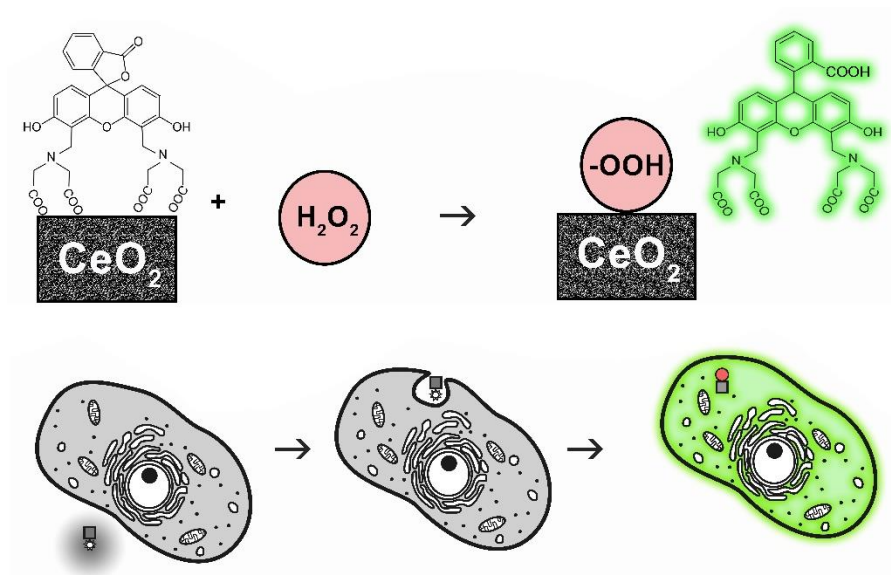
Навеску 67 мг динатриевой соли кальцеина (~0.1 ммоль) растворяют в 10 мл воды. К 10 мл золя наночастиц диоксида церия, полученного на предыдущем этапе, добавляют 0.1 мл раствора кальцеина, перемешивают и оставляют стоять в тёмном прохладном месте (опционально: очищают диализом против дистиллированной воды). Полученный оранжевый нелюминесцирующий золь тестируют в реакции с пероксидом водорода. Наливают небольшое количество золя в пробирку (пробирку Эппендорфа) и осматривают при УФ-освещении, затем добавляют к раствору каплю 3% раствора H_2O_2 , встряхивают и повторно осматривают при УФ-освещении. Должно наблюдаться различие, как на приведённой фотографии (слева – до введения пероксида водорода, справа – после; сверху – при обычном комнатном свете, внизу – при УФ-освещении) [5].

Примечание

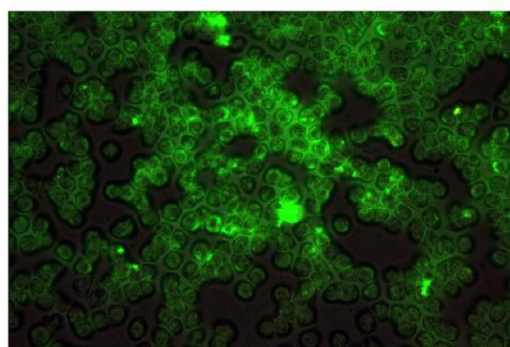
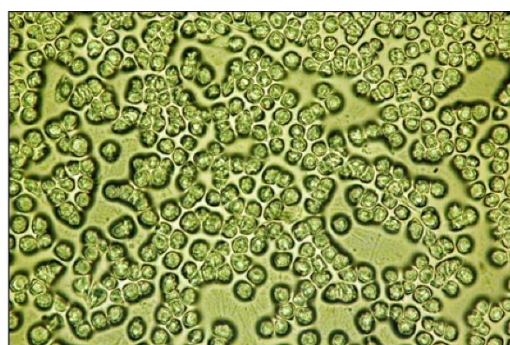
Интересно наблюдать появление и исчезновение окраски (от бесцветной, затем светло-жёлтой до тёмно-фиолетовой и снова бесцветной) растворов соединений церия после обработки анионообменной смолой. На этой стадии идёт окисление церия(III) растворённым в воде кислородом; гидроксосоединения церия переменной валентности окрашены.

Дополнительные факты

■ Полученный наносенсор можно использовать как при исследовании химических реакций, так и в живых клетках *in vitro*:



Клетки, обработанные композитом
НДЦ + кальцеин



Клетки, обработанные композитом
НДЦ + кальцеин, а затем H_2O_2

Полученный композит способен выполнять ещё одну биологическую функцию – защиты от окислительного стресса и активных форм кислорода. Например, показано, что в присутствии такого композита снижается разрушительное действие на клетку не только пероксида водорода, но и некоторых вирусов [5].

■ Если для синтеза водного золя, содержащего «голые» наночастицы, использовать смесь солей РЗЭ в определённой пропорции с нитратом церия, то можно получить наночастицы твёрдых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$). Например, очень перспективны наночастицы CeO_2 , допированного гадолинием. Как известно, ион Gd^{3+} имеет 7 неспаренных электронов и обладает исключительно высоким магнитным моментом ($7.94 \mu\text{B}$), что позволяет использовать гадолинийсодержащие соединения в качестве контрастирующих агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ). Нанокристаллический оксид гадолиния является одним из наиболее перспективных контрастирующих агентов для МРТ, поскольку характеризуется более высоким значением констант продольной релаксации по сравнению с координационными соединениями Gd^{3+} , используемыми сейчас в медицине. Допирование диоксида церия ионами Gd^{3+} не только позволяет повысить его кислородную нестехиометрию и, следовательно, увеличить антиоксидантную активность, но и обеспечивает возможность визуализации распределения наночастиц $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ в организме [6].

Полезная литература

1. Apel K., Hirt H. Reactive oxygen species: metabolism, oxidative stress, and signal transduction // *Annual Review of Plant Biology*. 2004. V. 55. P. 373–399.
2. Иванов В. К., Щербakov А. Б., Баранчиков А. Е., Козик В. В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2013. 284 с.
3. Shcherbakov A. B., Zholobak N. M., Ivanov V. K. Biological, biomedical and pharmaceutical applications of cerium oxide // *Cerium oxide (CeO_2): synthesis, properties and applications*. – Elsevier, 2020. – С. 279-358.
4. Иванов В. К., Полежаева О. С., Щербakov А. Б. и др. Гидротермально-микроволновой синтез стабильных золь нанокристаллического диоксида церия для биомедицинского применения // *Журнал неорганической химии*. 2010. Т. 55 (1). С. 3–8.
5. Zholobak N. M., Shcherbakov A. B., Vitukova E. O. et al. Direct monitoring of the interaction between ROS and cerium dioxide nanoparticles in living cells // *RSC Advances*. 2014. V. 4 (93). P. 51703–51710.
6. Гасимова Г. А., Иванова О. С., Баранчиков А. Е. и др. Синтез водных золь нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2011. Т. 2 (3). С. 113–120.

Глава
32**НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ –
ЗАЩИТА ОТ ГИДРОКСИЛЬНОГО
РАДИКАЛА****Описание объекта исследований**

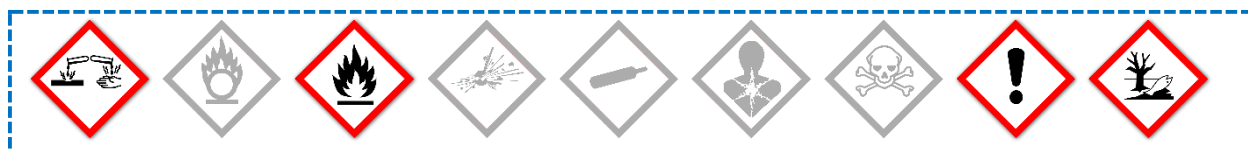
Гидроксильный радикал (OH^\bullet) является одной из наиболее агрессивных активных форм кислорода, он окисляет практически все органические молекулы – в том числе белки, нуклеиновые кислоты и другие биополимеры, способен отрывать атом водорода от молекул ненасыщенных жирных кислот и инициировать перекисное окисление липидов. В результате избыточной генерации OH^\bullet (например, в неблагоприятных условиях окружающей среды, при воспалительных процессах и пр.) в организме развивается окислительный стресс. Помочь справиться с гидроксильным радикалом могут нанотехнологии [1].

Описание задачи

Синтез наночастиц CeO_2 , стабилизированных цитратом аммония, и демонстрация их защитного действия в реакции разрушения органического красителя гидроксильным радикалом.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Церия(III) хлорид гептагидрат, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
3. Лимонная кислота моногидрат, $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
4. Аммиак, NH_4OH , концентрированный водный раствор.
5. Сульфат железа(II), FeSO_4 .
6. Пероксид водорода, H_2O_2 , 30% раствор.
7. Краситель кристаллический фиолетовый.
8. Изопропиловый спирт, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 4 шт.
2. Пипетка объёмом 10 мл – 1 шт.
3. Стекланная палочка – 1 шт.
4. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
5. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
6. Магнитная мешалка с нагревом.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

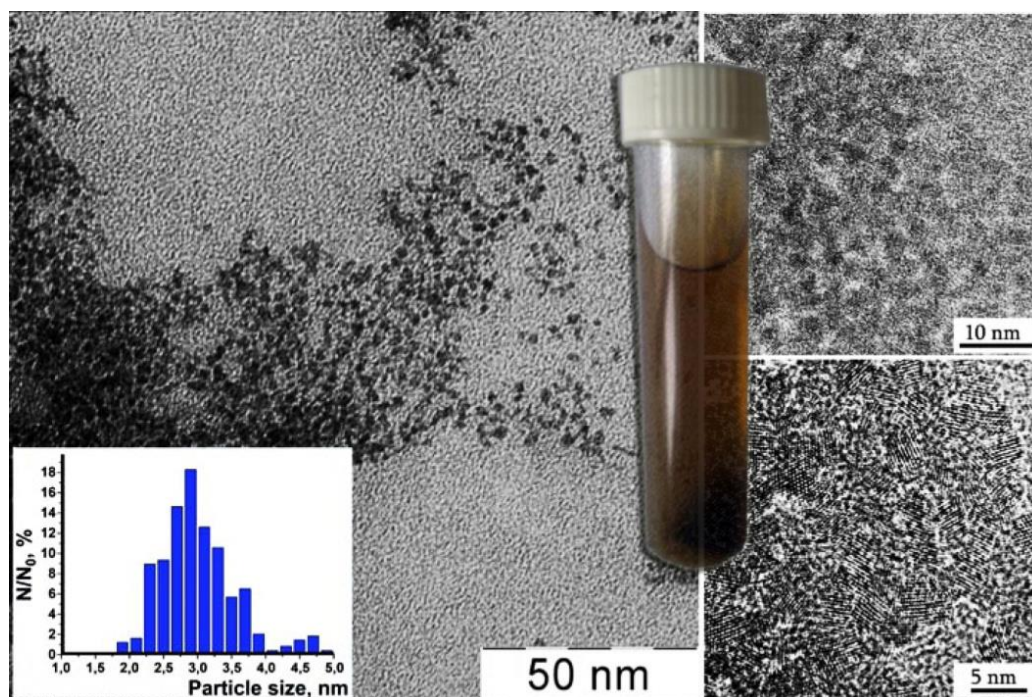
1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

1. Синтез наночастиц диоксида церия, стабилизированных цитратом аммония

В стакан наливают 100 мл дистиллированной воды, помещают 3.73 г хлорида церия (0.01 моль) и 2 г лимонной кислоты (0.01 моль). Стакан устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают его содержимое до полного растворения компонентов. В стакан быстро приливают 10 мл концентрированного раствора аммиака и наблюдают изменение окраски: от бесцветной до жёлтой и коричневой. Включают нагрев и продолжают перемешивание раствора в течение 2–3 часов при 90–95°C (Внимание: работать под вытяжкой!). При этом образуется тёмно-коричневый (почти чёрный) раствор, прозрачный в тонком слое, содержащий наночастицы CeO_2 , стабилизированные цитратом аммония. Опционально: золь можно очистить от побочных продуктов (хлорид аммония) переосаждением; для этого в раствор по каплям добавляют изопропиловый спирт до выпадения частиц, осадок отделяют от маточного раствора, перерастворяют в 100 мл дистиллированной воды, добавляют 1 мл аммиака и кипятят 5–10 минут для удаления следов спирта.

Данная методика синтеза позволяет получить золь, содержащий сверхмалые наночастицы CeO_2 , обладающие высокой каталитической и биологической активностью [2].

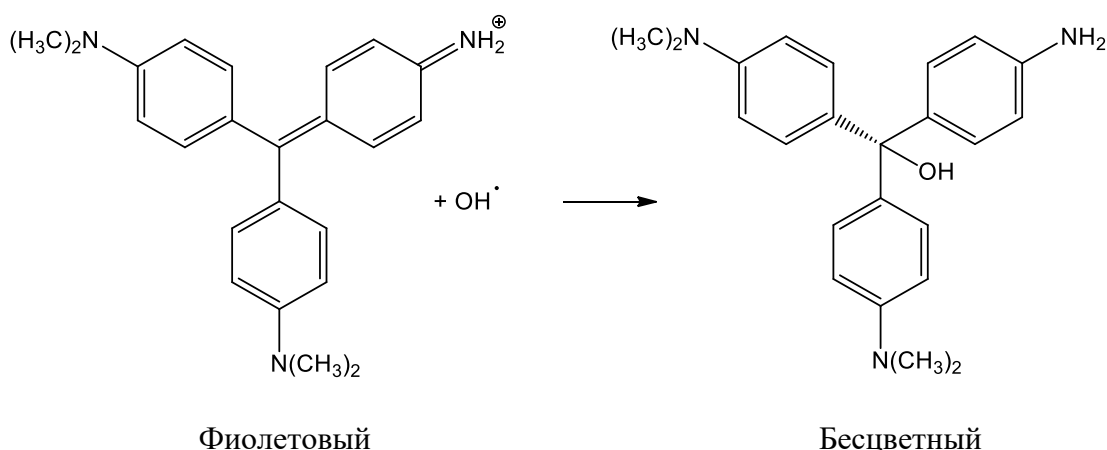


2. Изучение защитного действия наночастиц диоксида церия

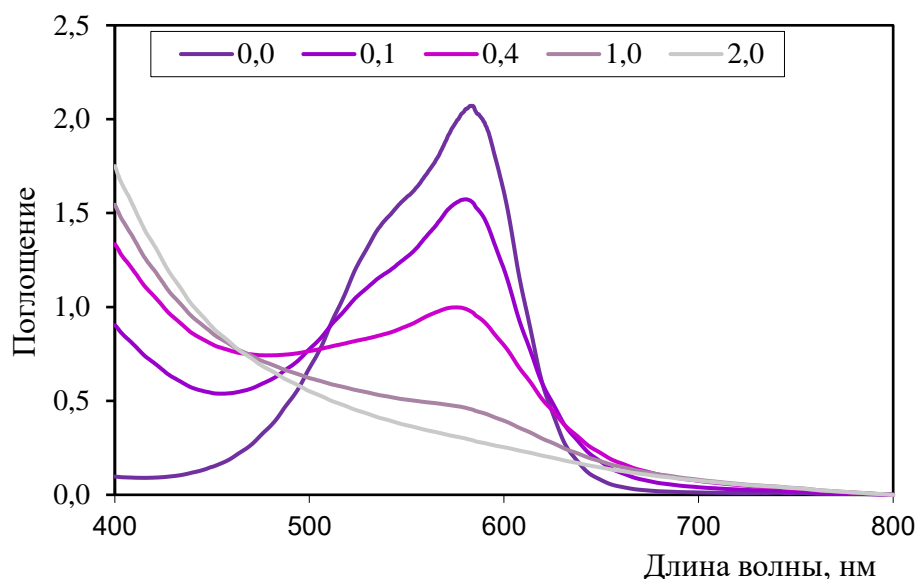
Гидроксильный радикал легко образуется из пероксида водорода в присутствии солей двухвалентного железа (реакция Фентона):



Этот радикал разрушает большинство органических молекул и обесцвечивает красители, например краситель кристаллический фиолетовый:



Таким образом, по обесцвечиванию красителя можно отслеживать образование и расходование в системе гидроксильного радикала [3]. На рисунке приведён типичный набор спектров поглощения раствора красителя кристаллического фиолетового и соли Fe²⁺ при добавлении разного количества H₂O₂ (0, 0.1, 0.4, 1.0, 2.0 мл).



Готовят свежие растворы сульфата железа(II) (0.2 М), пероксида водорода (0.2 М), кристаллического фиолетового (5 мМ). В два стакана наливают по 100 мл дистиллированной воды, добавляют по 1 мл раствора красителя и 1 мл раствора H_2O_2 . В один стакан дополнительно добавляют 2 мл золя CeO_2 . В оба стакана приливают по 1 мл раствора сульфата железа, быстро перемешивают и наблюдают изменение окраски. Если реакция происходит недостаточно быстро, можно добавить в оба стакана ещё по 1 мл растворов FeSO_4 и H_2O_2 .

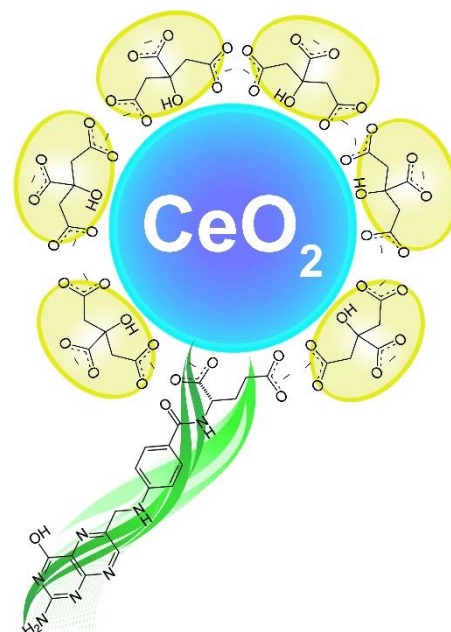
Примечание

Очистка золя диоксида церия от примесей снижает его цитотоксичность, что имеет существенное значение в биологических экспериментах. В свою очередь, на протекание описанных выше химических опытов примесь хлорид-ионов практически не влияет, и золи дополнительной очистки не требуют.

Дополнительные факты

■ Активность наночастиц диоксида церия в реакции ингибирования гидроксильного радикала с красителем кристаллическим фиолетовым существенно зависит от свойств наночастиц CeO_2 : с уменьшением размера защитное действие частиц возрастает [4].

■ Оказалось, что наночастицы CeO_2 активно защищают от АФК (и



гидроксильного радикала) нормальные клетки, но гораздо слабее защищают клетки опухоли (и даже сами по себе токсичны для некоторых видов рака). Если к стабилизированным цитрат-анионом наночастицам CeO_2 в качестве дополнительного лиганда прикрепить фолиевую кислоту, такой «троянский нанобукет», способный избирательно накапливаться в раковых клетках, может быть использован в редокс-терапии злокачественных опухолей [5].

Полезная литература

1. Иванов В. К., Щербаков А. Б., Баранчиков А. Е., Козик В. В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2013. 284 с.
2. Иванова О. С., Шекунова Т. О., Иванов В. К. и др. Одностадийный синтез коллоидных растворов диоксида церия для биомедицинского применения // Доклады РАН. Сер. Химия. 2011. Т. 437. С. 638–641.
3. Xue Y., Luan Q. F., Yang D. et al. Direct evidence for hydroxyl radical scavenging activity of cerium oxide nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. V. 115. P. 4433–4438.
4. Щербаков А. Б., Жолобак Н. М., Иванов В. К. и др. Синтез и антиоксидантная активность биосовместимых водных золь нанокристаллического диоксида церия, стабилизированных мальтодекстрином // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57 (11). С. 1499–1507.
5. Shcherbakov A. B., Zholobak N. M., Spivak N. Y., Ivanov V. K. Advances and prospects of using nanocrystalline ceria in cancer theranostics // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2014. V. 59 (13). P. 1556–1575.

**Глава
33****НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ
КАК УФ-ФИЛЬТР В СОСТАВЕ
СОЛНЦЕЗАЩИТНОЙ КОСМЕТИКИ****Описание объекта исследований**

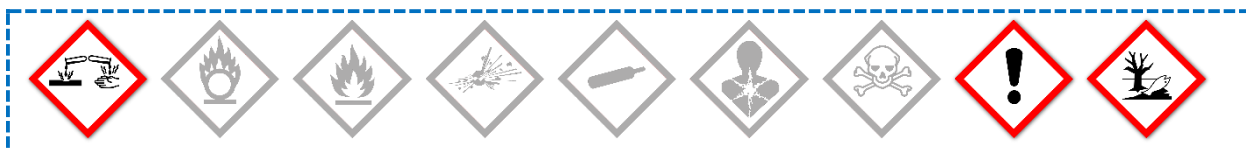
Солнце – основной источник энергии и жизни на Земле. Ультрафиолетовое излучение является частью электромагнитного спектра солнечного света. УФ-излучение очень важно для здоровья человека, однако длительное воздействие солнечного излучения может привести к развитию острых и хронических заболеваний. В настоящее время для защиты кожи повсеместно используют солнцезащитные средства (кремы, лосьоны), в состав которых включены УФ-фильтры – вещества, способные уменьшать вредное воздействие ультрафиолета. Используемые сегодня неорганические компоненты УФ-фильтров – оксиды титана (TiO_2) или цинка (ZnO) – имеют много недостатков. В качестве альтернативы TiO_2 и ZnO для солнцезащитных препаратов предложено использовать нанокристаллический диоксид церия (НДЦ) [1, 2]. В последнее десятилетие НДЦ привлекает внимание исследователей в качестве неорганического антиоксиданта, способного эффективно защищать живые системы от окислительного стресса [1]. При этом золи CeO_2 активно поглощают УФ-излучение (имеют высокий коэффициент экстинкции) и, подобно ZnO и TiO_2 , прозрачны в видимой области спектра (400–800 нм), что открывает перспективу использования НДЦ в качестве УФ-фильтра и расширяет линейку возможных косметических композиций [3, 4].

Описание задачи

Синтез наночастиц CeO_2 , изготовление модельной композиции солнцезащитного крема и оценка её защитного действия в условиях УФ-освещения.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Церия(III) хлорид гептагидрат, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
3. Пантенол (Д-пантенол, декспантенол).
4. Аммиак, NH_4OH , концентрированный водный раствор.
5. Обычный (увлажняющий, дневной) крем.
6. Глицерин (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 100 мл – 2 шт.
2. Пипетка объёмом 10 мл – 1 шт.
3. Стеклянная палочка – 1 шт.
4. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
5. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
6. Магнитная мешалка с нагревом.
7. Маркер жёлтый люминесцентный.
8. Стандартный лист бумаги А4.

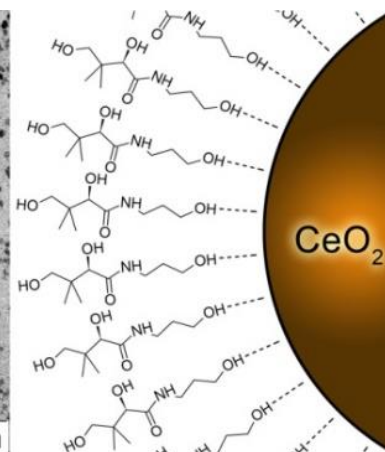
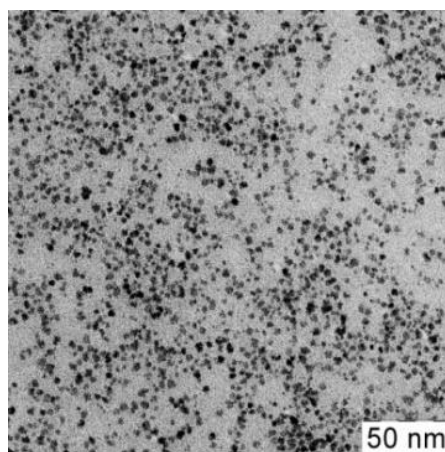
Оборудование, необходимое для анализа

1. УФ-лампа.
2. Электронный микроскоп (опционально).

Описание эксперимента

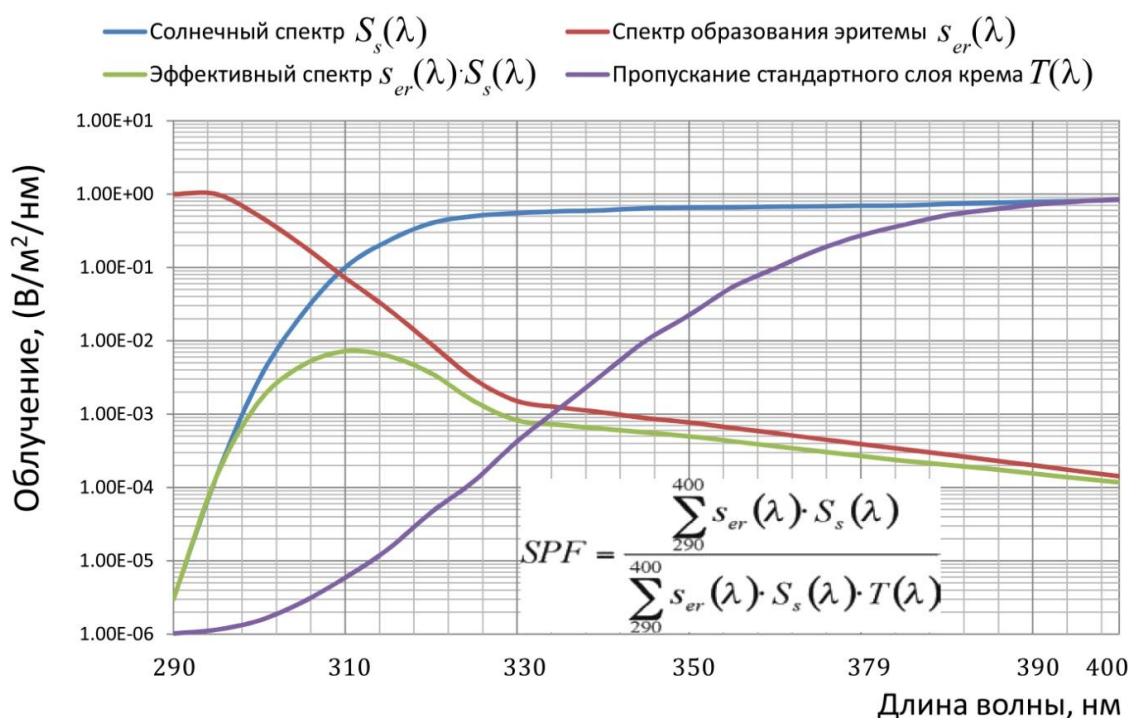
1. Синтез наночастиц CeO_2 , стабилизированных пантенолом

В стакан ёмкостью 100 мл наливают 50 мл дистиллированной воды, помещают туда 1.12 г хлорида церия (3 ммоль), устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают до растворения. Затем в стакан загружают 8 г



пантенола (75% раствор) и при интенсивном перемешивании по каплям в течение 2–4 ч добавляют 1 М раствор NH_4OH , поддерживая pH 8. Далее реакционную смесь выдерживают при перемешивании в течение нескольких часов, корректируя при необходимости pH.

2. Изучение УФ-протекторного действия золя диоксида церия

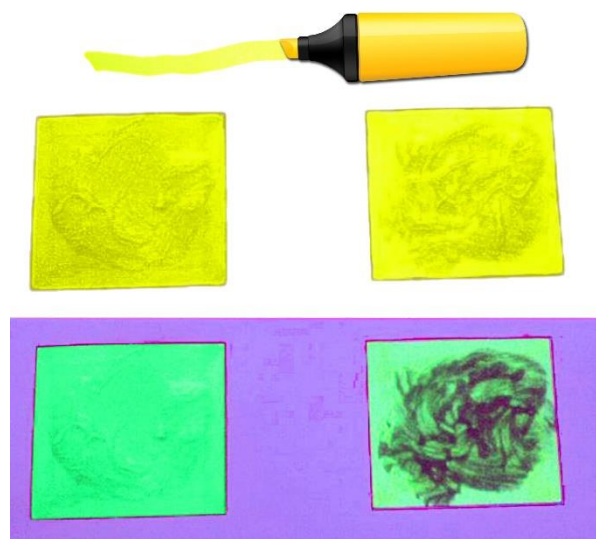


Стандартные солнцезащитные средства — это обычные косметические препараты, в которые введены компоненты, задерживающие ультрафиолетовые лучи (УФ-фильтры). Дополнительно такие средства могут содержать увлажняющие компоненты и/или компоненты, снижающие возможные последствия солнечных ожогов (например, пантенол). Таким образом, чтобы из «обычного» крема сделать солнцезащитный, достаточно ввести в него некоторое количество наночастиц диоксида церия. Опционально: для чистоты эксперимента в качестве водорастворимой основы солнцезащитного крема можно использовать глицерин.

В стеклянный стакан помещают 10 г дневного крема или глицерина, добавляют 2 г пантенолового золя CeO_2 и тщательно перемешивают стеклянной палочкой до однородной консистенции. В результате образуется солнцезащитная композиция с содержанием наночастиц диоксида церия ~7%.

Визуально оценить полученный крем на предмет блокирующего действия по отношению к УФ-излучению можно, используя метод «жёлтых квадратов» [5]. На белом листе бумаги рисуют два квадрата и закрашивают их с использованием жёлтого маркера. Маркер содержит флуоресцентный краситель пиранин, окрашенная им поверхность ярко светится в ультрафиолетовом свете. На оба квадрата распределяют крем в количестве,

какое обычно наносится на аналогичный по площади участок кожи: на один (на рисунке слева) – без наночастиц, на второй (справа) – с наночастицами CeO_2 (на фотографии представлен глицериновый вариант рецептуры). Лист рассматривают при обычном освещении и в лучах УФ-лампы. Видно, что наночастицы задерживают прохождение ультрафиолета: в местах нанесения композиции с наночастицами краситель не люминесцирует.



Примечание

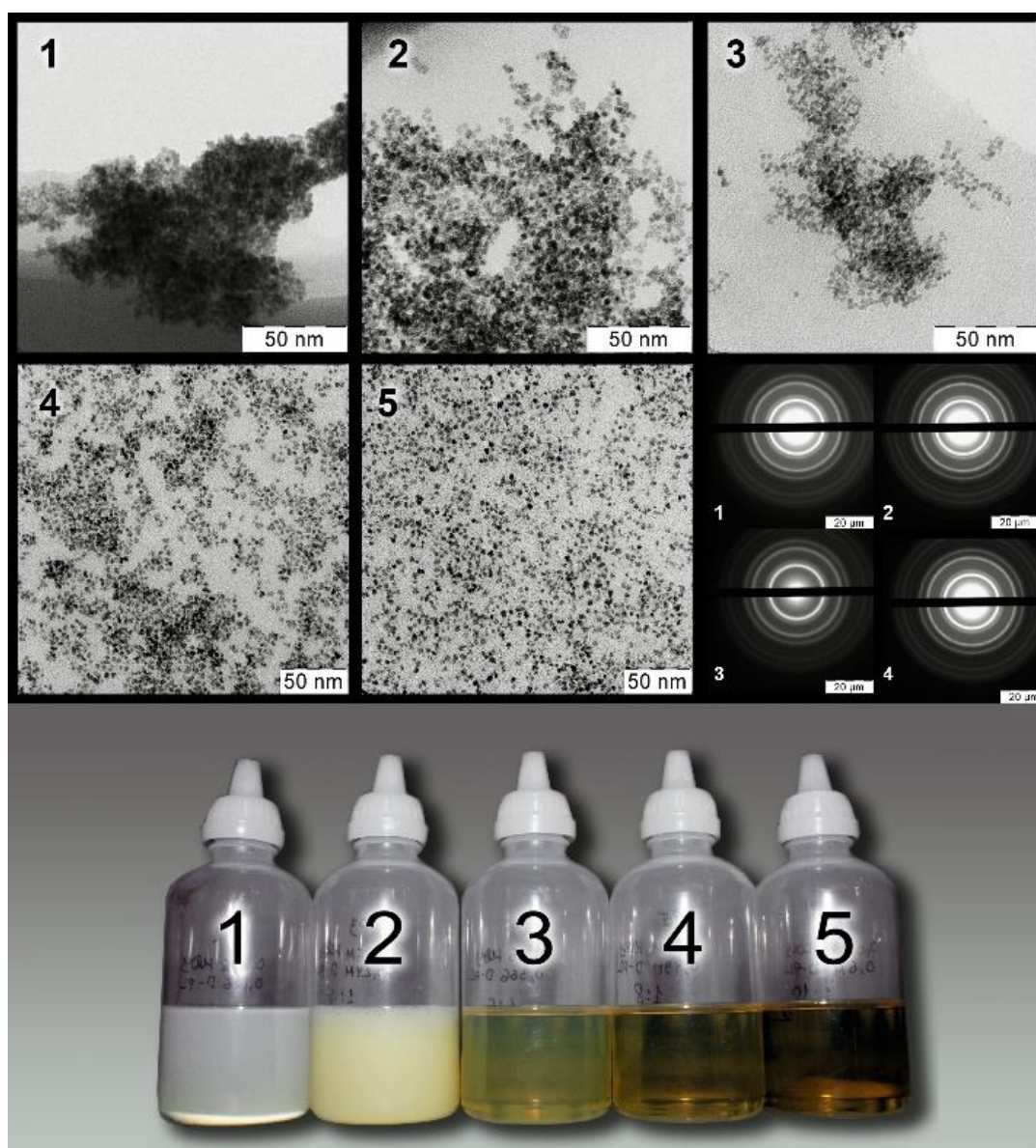
Аналогичным способом можно изготовить высококонцентрированный золь наночастиц диоксида церия в пантеноле. В стакан наливают 20 г дистиллированной воды, помещают 37.3 г хлорида церия (0.1 моля), устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают до растворения (при необходимости можно подогреть). Затем в стакан загружают 50 г пантенола и при нагревании до 60°C продолжают перемешивание до получения однородной жидкости. После этого перемешивают ещё 20 минут и по каплям вводят 10 мл концентрированного раствора аммиака. Перемешивание продолжают ещё 4 часа, избыток воды при этом испаряется. В результате образуется тёмно-коричневый (прозрачный в тонком слое) высококонцентрированный золь, содержащий 2 М (34%) наночастиц CeO_2 . Данная методика синтеза позволяет получить в виде готовой косметической композиции стабилизированные пантенолом наночастицы CeO_2 ультрамалого размера, которые обладают высокой биологической активностью и УФ-протекторными свойствами. При хранении из концентрированного пантенолового золя диоксида церия, полученного данным способом, может выкристаллизоваться примесь хлорида аммония, которую удаляют декантацией.

Дополнительные факты

■ Стабилизированные пантенолом наночастицы диоксида церия не только выступают в роли УФ-фильтра, но также сохраняют жизнеспособность клеток кожи (фибробластов) при солнечных ожогах. В последнем случае

наночастицы CeO_2 и пантенол усиливают взаимное терапевтическое действие (наблюдается синергизм) [4].

■ Как и в случае золей CeO_2 , стабилизированных мальтодекстрином (см. главу 30), изменяя соотношение церий:пантенол при синтезе, можно менять размер получаемых частиц CeO_2 и таким образом варьировать не только солнцезащитный фактор (SPF) композиции, но и другой, не менее важный параметр – UVA/UVB-индекс (соотношение защиты от ультрафиолетового излучения разной длины волны). Для наночастиц диоксида церия с увеличением размера частиц этот показатель возрастает [4]. На рисунке показаны золи, полученные при следующих мольных соотношениях церий:пантенол: 1 – 1:2, 2 – 1:4, 3 – 1:6, 4 – 1:8 и 5 – 1:10.



Полезная литература

1. Zholobak N. M., Ivanov V. K., Shcherbakov A. B. et al. UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2011. V. 102 (1). P. 32–38.
2. Herrling T., Seifert M., Jung K. Cerium dioxide: future UV-filter in sunscreen // *SOFW-Journal*. 2013. V. 139 (5). P. 10–14.
3. Иванов В. К., Щербakov А. Б., Баранчиков А. Е., Козик В. В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2013. 284 с.
4. Zholobak N. M., Shcherbakov A. B., Bogorad-Kobelska A. S. et al. Panthenol-stabilized cerium dioxide nanoparticles for cosmeceutic formulations against ROS-induced and UV-induced damage // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2014. V. 130 (1). P. 102–108.
5. Guedens W. J., Reynders M., van den Rul H. et al. ZnO-based sunscreen: the perfect example to introduce nanoparticles in an undergraduate or high school chemistry lab // *Journal of Chemical Education*. 2013. V. 91 (2). P. 259–263.

Глава 34

УСИЛЕНИЕ/ОСЛАБЛЕНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮМИНОЛА НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Описание объекта исследований

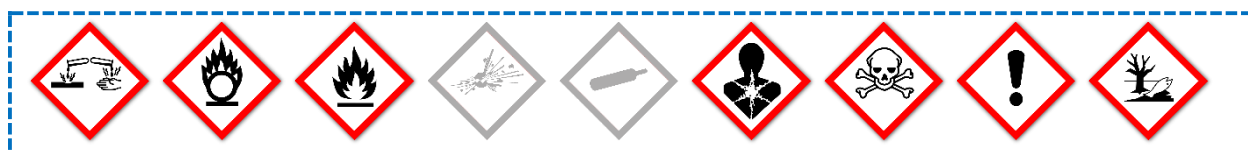
Люминол – органическое соединение, обладающее способностью к хемилюминесценции в присутствии окислителей. Так, пероксид водорода в щелочной среде является «классическим» окислителем люминола, при действии которого в растворе люминола наблюдается ярко-синее свечение. Наночастицы некоторых веществ (например, серебра [1]) обладают способностью усиливать, а других (например, диоксида церия [2]) – гасить хемилюминесценцию люминола.

Описание задачи

Синтез наночастиц серебра и изучение их влияния на хемилюминесценцию люминола. Оценка влияния на этот процесс наночастиц диоксида церия.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Люминол, $C_8H_7N_3O_2$.
3. Серебро азотнокислое, $AgNO_3$.
4. Натрия боргидрид, $NaBH_4$.
5. Натрия цитрат дигидрат, $Na_3Cit \cdot 2H_2O$.
6. Церия(III) нитрат гексагидрат, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.
7. Лимонная кислота моногидрат, $HOC(COOH)(CH_2COOH)_2 \cdot H_2O$.
8. Аммиак, NH_4OH , концентрированный водный раствор.
9. Пероксид водорода, H_2O_2 , 30% раствор.
10. Изопропиловый спирт, $(CH_3)_2CHOH$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.

2. Стеклянный стакан объёмом 100 мл – 4 шт.
3. Пипетка объёмом 1 мл – 1 шт.
4. Стеклянная палочка – 1 шт.
5. Чашка Петри – 1 шт.
6. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
7. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
8. Магнитная мешалка с нагревом.
9. Бытовой холодильник (температура в камере 4°C).

Описание эксперимента

1. Синтез наночастиц серебра, стабилизированных цитратом натрия

В стакан наливают 100 мл дистиллированной воды, помещают 100 мг AgNO_3 и 300 мг $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Стакан устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают до полного растворения компонентов. Затем стакан переносят в бытовой холодильник, накрывают чашкой Петри и оставляют стоять 45–60 минут для охлаждения до температуры в камере. В другом стакане в 45 мл воды растворяют 10 мг боргидрида натрия и также охлаждают в холодильнике. Первый стакан извлекают из холодильника, снова устанавливают на магнитную мешалку и при непрерывном интенсивном перемешивании прикапывают в него охлаждённый раствор NaBH_4 . Итоговый тёмно-коричневый золь содержит наночастицы серебра (<20 нм, 4 мМ в пересчёте на Ag^0) и может некоторое время храниться в тёмном прохладном месте. После отстаивания в течение 24 часов (что необходимо для полного расходования ионов серебра и разложения следов боргидрида) золь готов к дальнейшему исследованию.

2. Синтез наночастиц диоксида церия, стабилизированных цитратом натрия

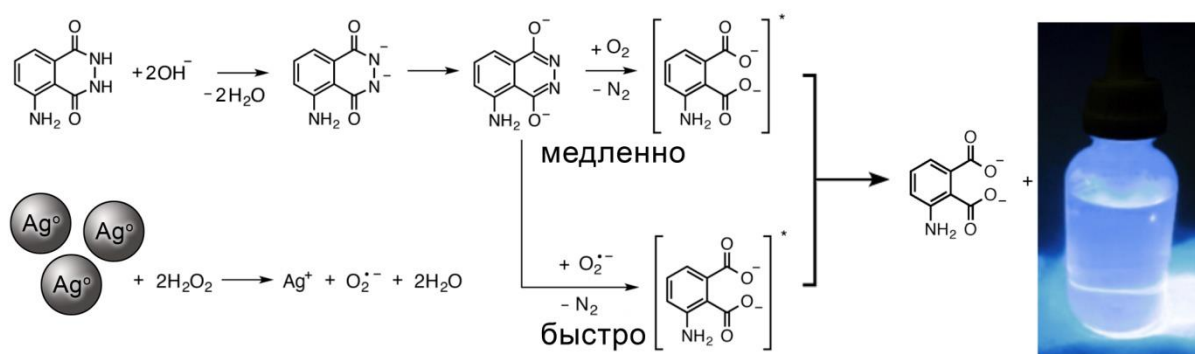
Синтез выполняют аналогично приведённому в главе [32](#), за тем исключением, что вместо хлорида церия используют эквимольное количество нитрата церия (4.34 г).

3. Изучение влияния наночастиц на хемилюминесценцию люминола

Готовят базовый раствор люминола с концентрацией примерно 10 мМ, для чего растворяют 40 мг люминола и 8 мг гидроксида натрия в 20 мл воды. В четыре стакана наливают по 50 мл дистиллированной воды и в каждый добавляют по 2 мл раствора люминола. Затем в третий и четвёртый стаканы

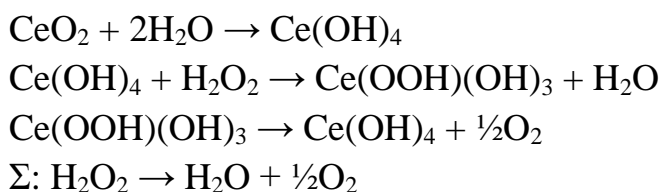
добавляют 0.5 мл золя серебра. Во второй и третий стаканы добавляют 0.5 мл золя диоксида церия. Во все стаканы вводят 0.5 мл 30% раствора пероксида водорода, быстро перемешивают их содержимое и затемняют комнату. Наблюдают различия в интенсивности хемилюминесценции.

Механизм влияния наночастиц серебра на хемилюминесценцию люминола можно представить следующей схемой:



В щелочном растворе люминола образуется дианион, который взаимодействует с кислородом. Продуктом этой реакции является крайне нестабильный органический дирадикал, моментально распадающийся с образованием азота и молекулы 3-аминофталевой кислоты в возбуждённом электронном состоянии. При возвращении молекулы из возбуждённого в основное электронное состояние излучается фотон. В присутствии наночастиц металлического серебра пероксид водорода разлагается с выделением не кислорода, а гораздо более активного супероксидного радикала [3, 4], который окисляет люминол быстрее, и интенсивность хемилюминесценции повышается.

Наночастицы диоксида церия нейтрализуют активные формы кислорода подобно ферментам каталазе и супероксиддисмутазе, однако, механизм их действия иной. Соединения четырехвалентного церия в нейтральных и щелочных средах способны связывать и инактивировать H₂O₂ без изменения степени окисления церия; этот процесс происходит за счет образования пероксидов (гидропероксида или пергидроксида, вероятно, η² типа) четырёхвалентного церия, которые разлагается с образованием кислорода и воды [2]:



Примечание

Хлорид-ион взаимодействует с серебром и снижает его каталитическую активность. Поэтому использовать золь наночастиц диоксида церия, приготовленный из хлорида церия(III) по методике, описанной в главе [32](#), некорректно.

Дополнительные факты

Свойство наночастиц серебра усиливать окислительную способность пероксида водорода используют на практике при создании дезинфицирующих композиций. Помимо этого, серебро взаимодействует с сульфогидрильными группами каталазы микроорганизмов и ингибирует активность фермента в разрушении пероксида, за счёт чего антимикробное действие H_2O_2 ещё больше усиливается [[5](#)].

Полезная литература

1. Chen H., Gao F., He R., Cui D. Chemiluminescence of luminol catalyzed by silver nanoparticles // Journal of Colloid and Interface Science. 2007. V. 315 (1). P. 158–163.
2. Shcherbakov A. B., Zholobak N. M., Ivanov V. K. Biological, biomedical and pharmaceutical applications of cerium oxide // Cerium oxide (CeO_2): synthesis, properties and applications. – Elsevier, 2020. – С. 279-358.
3. Jones A. M., Garg S., He D. et al. Superoxide-mediated formation and charging of silver nanoparticles // Environmental Science & Technology. 2011. V. 45 (4). P. 1428–1434.
4. He D., Garg S., Waite T. D. H_2O_2 -mediated oxidation of zero-valent silver and resultant interactions among silver nanoparticles, silver ions, and reactive oxygen species // Langmuir. 2012. V. 28 (27). P. 10266–10275.
5. Щербakov А. Б., Корчак Г. И., Сурмашева Е. В. и др. Препараты серебра: вчера, сегодня и завтра // Фармацевтический журнал. 2006. № 5. С. 45–57.

Глава 35

НАНОКОМПОЗИТ ЗОЛОТО-ДИОКСИД ЦЕРИЯ

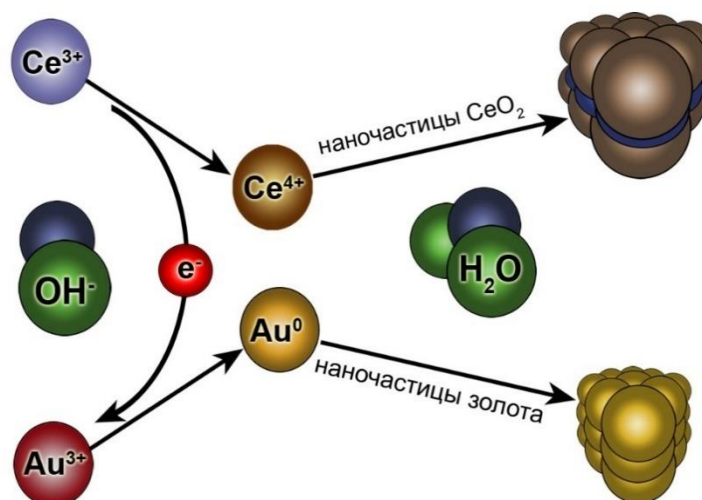
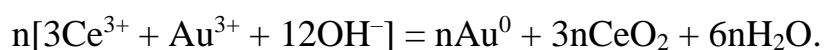
Описание объекта исследований

В последнее время наноконпозиты Au-CeO₂ привлекают внимание исследователей благодаря присущим им уникальным каталитическим свойствам. Например, было обнаружено, что наночастицы золота на поверхности диоксида церия обладают значительной каталитической активностью в реакциях горения органических соединений (2-пропанола, метанола, толуола) [1], парового риформинга метанола и этанола [2], конверсии водяного газа [3, 4], окисления CO [5] и др.

При синтезе наночастиц методом конденсации («снизу вверх») часто используют реакции окисления или восстановления. Например, восстановлением ионов металлов получают металлические наночастицы (см. главы 5–13), окислением ионов соответствующих элементов – золи селена и серы (см. главу 22), диоксида церия (см. главы 30–34). При этом в каждой такой реакции образуются наночастицы одного типа (состава); для получения композитов, состоящих из двух и более видов разных наночастиц, синтез обычно проводят в несколько последовательных стадий.

Так, для получения наноконпозитов Au-CeO₂ используют разнообразные методики, включая газофазные, жидкофазные и твёрдофазные [6, 7, 8, 9]. Последние варианты наиболее распространены. Как правило, сначала в присутствии окислителя (кислорода воздуха) из соединений трёхвалентного церия в щелочной среде получают наночастицы диоксида церия. Затем из водных растворов тетрахлораурата(III) с помощью дополнительного восстановителя на поверхность CeO₂ осаждают нанодисперсное золото.

В то же время в рамках одной синтетической процедуры можно объединить две реакции, по одной из которых за счёт реакции окисления будут образовываться наночастицы CeO₂, а по другой за счёт восстановления ионов золота будут образовываться наночастицы Au. При соответствующем подборе стехиометрии дополнительные восстановители и окислители не требуются, наноконпозит Au-CeO₂ формируется сразу по реакции



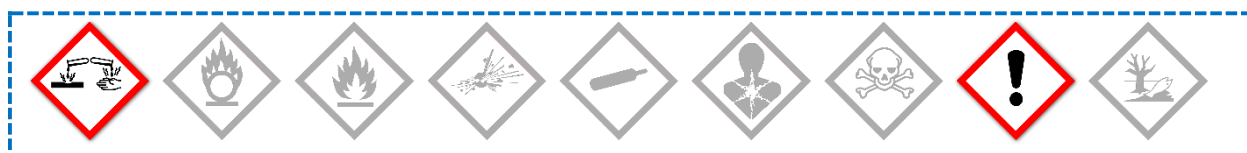
Таким образом, при смешении щелочных растворов Au(III) и Ce(III) должны одновременно образовываться частицы CeO_2 и элементарного золота.

Описание задачи

Одностадийный синтез нанокompозита Au- CeO_2 .

Реактивы, необходимые для работы

1. Золотохлористоводородная кислота, $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
2. Церия(III) хлорид гептагидрат, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
3. Гидроксид натрия, NaOH , 1 М раствор.
4. Вода дистиллированная.
5. Полиакриловая кислота, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH})_n$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 1 шт.
2. Стекланная палочка – 1 шт.
3. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
4. Весы электронные лабораторные 3-го класса точности или точнее.
5. Магнитная мешалка с нагревом.

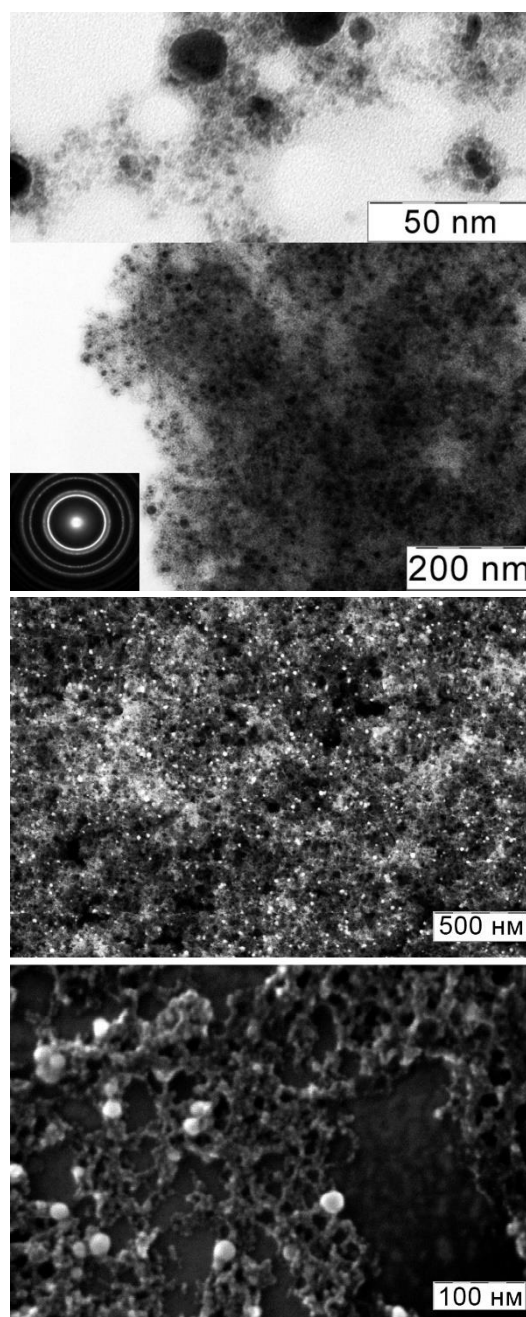
6. Ультразвуковая ванна (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Прибор для анализа золь методом динамического светорассеяния.
3. Электронный микроскоп.

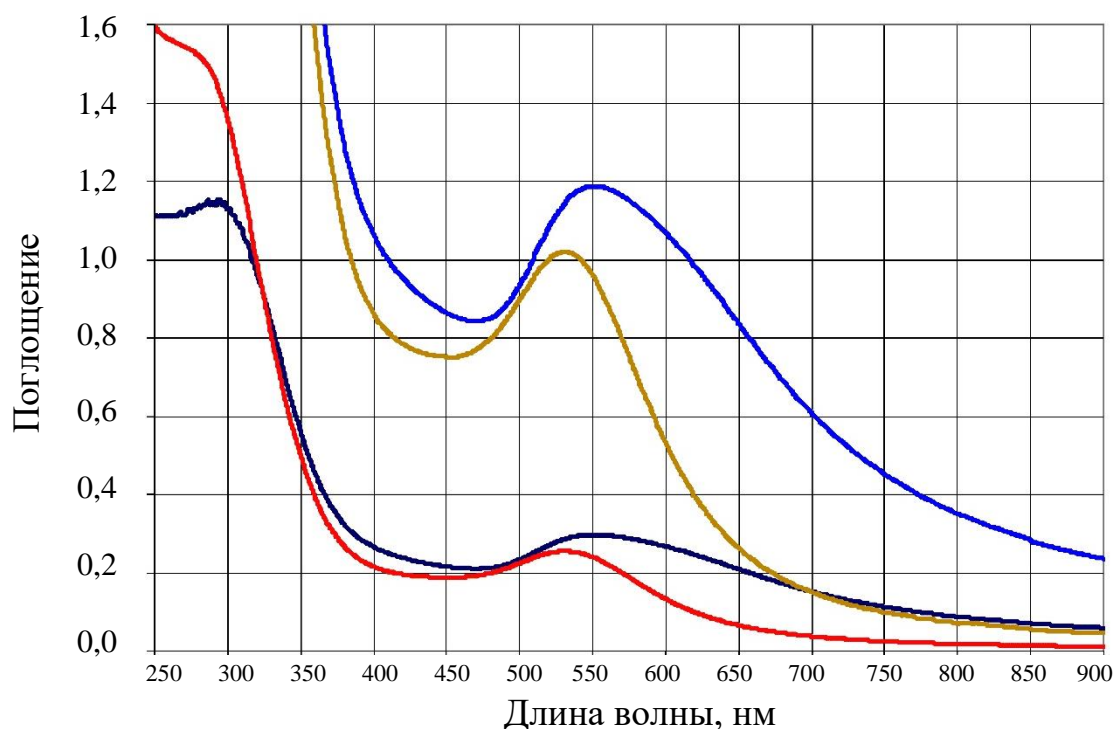
Описание эксперимента

Готовят водный раствор, содержащий 0.03 мМ хлорида церия(III) и 0.01 мМ золотохлористоводородной кислоты. Наливают 100 мл раствора в стакан, устанавливают его на магнитную мешалку, включают перемешивание и нагрев, доводят до кипения и вносят раствор NaOH до pH 10. Образовавшийся золь гидроксида церия(III) быстро окисляется хлорауратом, что приводит к формированию наночастиц диоксида церия. В свою очередь, при восстановлении хлораурата образуются наночастицы золота, которые осаждаются совместно с наночастицами CeO_2 . Наноккомпозит Au- CeO_2 в виде тёмного осадка отмывают от избытка хлорид-ионов переосаждением; очищенные наночастицы легко пептизируются при внешнем воздействии (например, с помощью ультразвука) с образованием прозрачного яркоокрашенного раствора (от бордового до фиолетового цвета). Микрофотографии и данные электронной дифракции образующегося наноккомпозита приведены на рисунках, полученных с применением просвечивающего (вверху) и растрового (внизу) электронных микроскопов.



Примечание

Полученные описанным способом водные золи золота стабилизируются наночастицами диоксида церия и благодаря этому агрегативно устойчивы. Введение дополнительных полимерных стабилизаторов (поливинилпирролидона, полиакриловой кислоты и т. п.) позволяет дополнительно повысить устойчивость коллоидных растворов. Так, если в исходную реакцию смесь ввести 50 мг полиакриловой кислоты, наночастицы золота получаются более мелкими и монодисперсными, а золи – более стабильными. Спектры поглощения полученных зольей приведены на графике (общий вид и плазмонные полосы, увеличенные в 4 раза): синие кривые – наноккомпозит Au-CeO₂ без дополнительного стабилизатора, красная/оранжевая – с использованием полиакрилата. В спектрах видны характеристические полосы поглощения наночастиц золота (520 или 550 нм) и диоксида церия (290 нм).



Полезная литература

1. Scire S., Minico S., Crisafulli C. et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003. V. 40 (1). P. 43–49.
2. Yi N., Si R., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M. Active gold species on cerium oxide nanoshapes for methanol steam reforming and the water gas shift reactions // *Energy & Environmental Science*. 2010. V. 3 (6). P. 831–837.

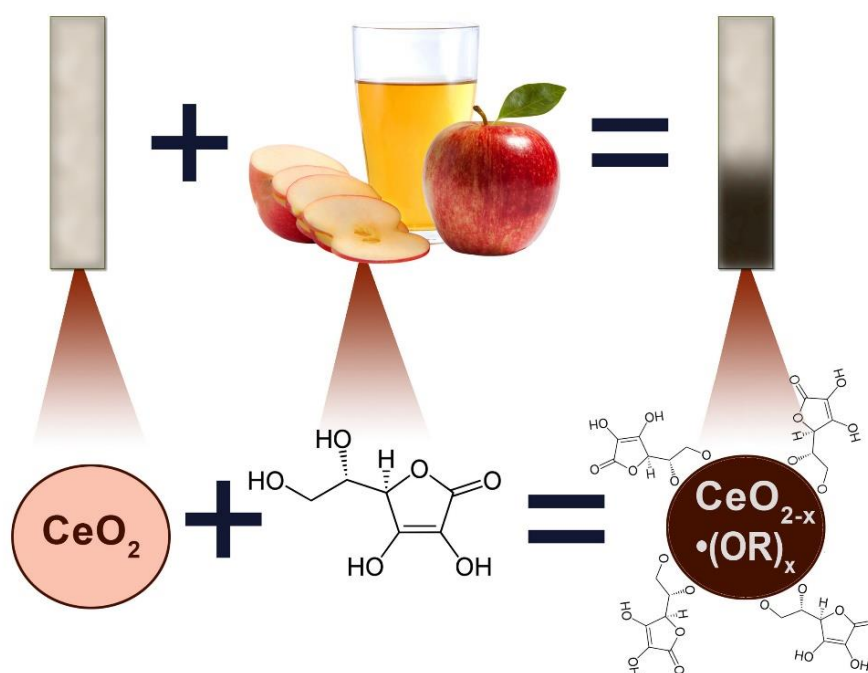
3. Fu Q., Deng W., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M. Activity and stability of low-content gold–cerium oxide catalysts for the water–gas shift reaction // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005. V. 56 (1). P. 57–68.
4. Fu Q., Kudriavtseva S., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M. Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction // *Chemical Engineering Journal*. 2003. V. 93 (1). P. 41–53.
5. Aguilar-Guerrero V., Lobo-Lapidus R. J., Gates B. C. Genesis of a cerium oxide supported gold catalyst for CO oxidation: transformation of mononuclear gold complexes into clusters as characterized by X-ray absorption spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. V. 113 (8). P. 3259–3269.
6. Yang Y., Saoud K. M., Abdelsayed V. et al. Vapor phase synthesis of supported Pd, Au, and unsupported bimetallic nanoparticle catalysts for CO oxidation // *Catalysis Communications*. 2006. V. 7 (5). P. 281–284.
7. Wang X. Y., Wang S. P., Wang S. R. et al. The preparation of Au/CeO₂ catalysts and their activities for low-temperature CO oxidation // *Catalysis Letters*. 2006. V. 112 (1-2). P. 115–119.
8. Vicario M., Llorca J., Boaro M. et al. Redox behavior of gold supported on ceria and ceria-zirconia based catalysts // *Journal of Rare Earths*. 2009. V. 27 (2). P. 196–203.
9. Andreeva D., Ivanov I., Ilieva L. et al. Nanosized gold catalysts supported on ceria and ceria-alumina for WGS reaction: Influence of the preparation method // *Applied Catalysis A: General*. 2007. V. 333 (2). P. 153–160.

Глава 36

ТЕСТ-ПОЛОСКИ НА АНТИОКСИДАНТЫ

Описание объекта исследований

Антиоксиданты – это природные или синтетические вещества, способные замедлять процесс окисления. Наиболее распространённые природные (натуральные) антиоксиданты, поступающие в организм человека с пищей: аскорбиновая кислота (витамин С), токоферол (витамин Е), β-каротин (провитамин А) и ликопин. К антиоксидантам также относят полифенолы: флавин и флавоноиды (часто встречаются в овощах), танины (в какао, кофе, чае), антоцианы (в красных ягодах, вине и винограде) и т. д. [1]. Антиоксиданты очень важны для нормального функционирования организма человека, поэтому актуальна задача экспресс-анализа наличия антиоксидантов в продуктах питания. Удобным и экспрессным является метод, основанный на использовании бумажных тест-полосок, содержащих индикатор, который в присутствии анализируемого вещества (например, антиоксиданта) изменяет цвет. В качестве индикатора на антиоксиданты перспективно использовать наночастицы диоксида церия [2, 3].



Из-за высокой оксифильности ионы Ce^{4+} взаимодействуют с гидроксильными группами органических молекул, в результате чего образуются

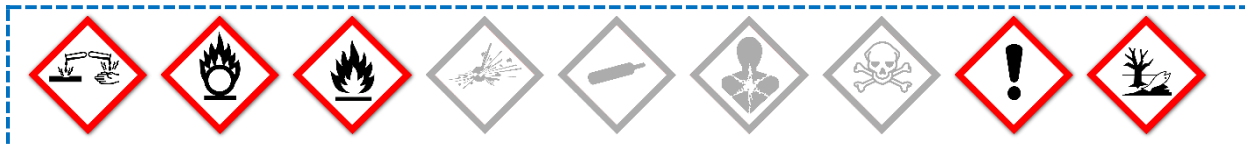
тёмноокрашенные алкоксиды церия(IV), интенсивность окраски которых зависит от степени переноса заряда и пропорциональна восстановительной (антиоксидантной) активности лиганда [3].

Описание задачи

Изготовление индикаторных тест-полосок с наночастицами CeO_2 для определения присутствия антиоксидантов. Оценка содержания антиоксидантов в продуктах питания (опционально).

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Церия(III) нитрат гептагидрат, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
3. Аскорбиновая кислота (витамин С), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.
4. Танин или галлотанин (опционально).
5. Чай, фрукты, овощи, соки (опционально).
6. Гексаметилентетрамин (уротропин), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (опционально).
7. Аммиак, NH_4OH , концентрированный водный раствор.
8. Изопропиловый спирт, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 2 шт.
2. Пипетка объёмом 1 мл – 1 шт.
3. Стекланная палочка – 1 шт.
4. Чашка Петри – 1 шт.
5. Набор пробирок на штативе.
6. Круглые бумажные фильтры размером чуть меньше чашки Петри.
7. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
8. Сушильный шкаф.
9. Сканер (опционально).
10. Пробирка (флакон) с притёртой пробкой – 1 шт. (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

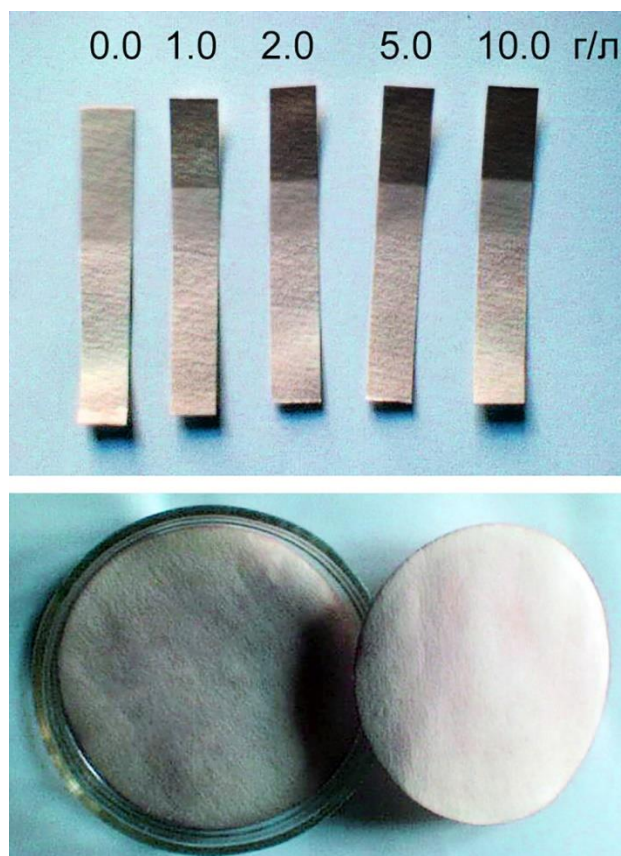
1. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

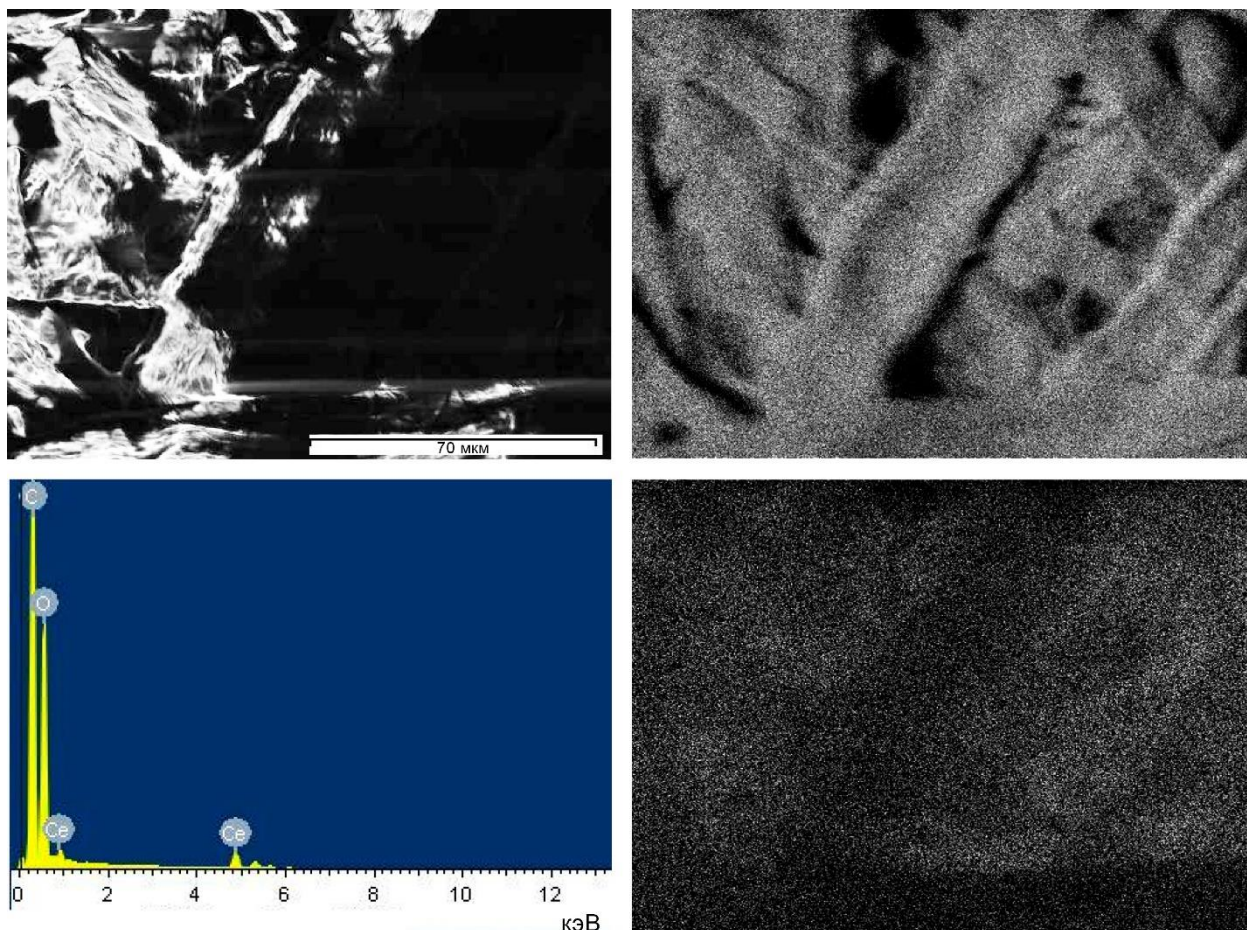
1. Изготовление бумажных полосок, содержащих наночастицы диоксида церия

В стакан наливают 10 мл дистиллированной воды и растворяют в ней 500 мг нитрата церия. Во второй стакан наливают 2 мл концентрированного водного раствора аммиака и 10 мл изопропилового спирта. В чашку Петри помещают один-два круглых бумажных фильтра (в приведённом опыте использован фильтр «синяя лента») и заливают раствором соли церия. Следят за тем, чтобы бумага была покрыта жидкостью равномерно, пузырьки воздуха выталкивают из-под бумаги через край стеклянной палочкой. Переносят чашку в сушильный шкаф и выдерживают при 90°C 15–20 минут (до полного высыхания бумаги). При этом ионы церия распределяются по полиглюкозидным цепочкам молекул целлюлозы и связываются в промежуточное соединение, как и в случае низкомолекулярных полиглюканов (см. главу [30](#)).

Извлекают чашку из сушильного шкафа, охлаждают её и выливают на поверхность фильтровальной бумаги водно-спиртовой раствор аммиака. Покачиванием перемешивают раствор в чашке и выдерживают при комнатных условиях 15–20 минут. При этом происходит гидролиз соли церия, окисление ионов Ce(III) и образование наночастиц CeO_2 , стабилизированных целлюлозой. Сливают из чашки спиртовой раствор и несколько раз промывают фильтровальную бумагу дистиллированной водой от побочных продуктов реакции (азотнокислый аммоний и пр.). Снова устанавливают чашку в сушильный шкаф и выдерживают при 60°C 15–20 минут (до высыхания). Извлекают фильтровальную бумагу из чашки (в случае если бумага значительно деформировалась, можно прогладить её утюгом, избегая перегрева и



потемнения). Разрезают бумагу на одинаковые полоски шириной около 5 мм и складывают их в пробирку (флакончик) с притёртой пробкой для хранения. Исследуют бумагу с наночастицами диоксида церия с помощью доступного оборудования. На приведённой микрофотографии видно, что наночастицы (светлые точки) равномерно распределены по всей поверхности образца.



2. Анализ стандартных растворов антиоксидантов

В 30 мл воды растворяют 300 мг аскорбиновой кислоты (можно использовать аптечные таблетки витамина С). Методом последовательного разведения готовят серию растворов с концентрацией 0, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 и 10.0 г/л аскорбиновой кислоты. В каждый раствор окунают по одной полоске, выдерживают 10–15 секунд и выкладывают на белую бумагу.

Через 1 минуту регистрируют изменение окраски. Составляют цветовую шкалу «интенсивность окраски – содержание аскорбиновой кислоты в растворе». Опционально: повторяют тот же опыт с танином (галлотанином).

3. Анализ содержания антиоксидантов в продуктах (опционально)

С помощью изготовленных тест-полосок и цветовой калибровочной схемы можно оценить содержание антиоксидантов в продуктах: в зелёном и чёрном чае, свежавыжатом и пакетированном яблочном соке и пр.

Примечания

1. Целлюлоза бумаги представляет собой полиглюкан, т. е. полимер, состоящий из фрагментов глюкозы. Она сама по себе содержит гидроксильные группы и обладает некоторыми восстановительными свойствами, поэтому цвет наночастиц диоксида церия в матрице полиглюканов не белый, а светло-бежевый. Из-за этого же многие золи оксида церия, стабилизированные полисахаридами или гидроксикислотами, окрашены от желтого до темно-коричневого цвета [3, 4].
2. Использование спиртового раствора аммиака преследует цель замедлить скорость гидролиза соли церия и обеспечить равномерное распределение частиц в объёме фильтровальной бумаги. Другой способ добиться равномерного гидролиза – использовать водный раствор уротропина. Для этого в 10 мл воды растворяют 2 г уротропина, заливают в чашку Петри с сухой фильтровальной бумагой, пропитанной солями церия, накрывают крышкой и выдерживают в сушильном шкафу 12 часов при 60°C. После этого раствор сливают, промывают фильтровальную бумагу дистиллированной водой и высушивают по ранее описанной схеме. В этом случае наночастицы диоксида церия получаются крупнее, готовые индикаторные полоски не имеют посторонней окраски (белые), но их чувствительность несколько ниже, чем в предыдущем случае.
3. Количественную оценку содержания антиоксидантов можно провести, оценивая насыщенность окраски индикаторной бумаги с использованием сканера и программ для цветоделения (см. главу 58).
4. Те же самые тест-полоски можно использовать и для определения присутствия H_2O_2 : при наличии в системе пероксида водорода наночастицы CeO_2 , содержащиеся в целлюлозном волокне, будут окрашиваться в цвета оранжевой гаммы, от светлого до тёмного.

Дополнительные факты

Используя изготовленные по другой методике тест-полоски, также содержащие наночастицы диоксида церия, авторы [5] исследовали антиоксидантную активность 24 различных сортов чая.

Полезная литература

1. Hudson, B. J. Food antioxidants. Springer Science & Business Media. 2012. 317 pp.
2. Sharpe E., Frasco T., Andreescu D., Andreescu S. Portable ceria nanoparticle-based assay for rapid detection of food antioxidants (NanoCerac) // Analyst. 2013. V. 138 (1). P. 249–262.
3. Shcherbakov A. B., Zholobak N. M., Ivanov V. K. Biological, biomedical and pharmaceutical applications of cerium oxide // Cerium oxide (CeO₂): synthesis, properties and applications. – Elsevier, 2020. – С. 279-358.
4. Щербakov А. Б., Жолобак Н. М., Иванов В. К. и др. Синтез и антиоксидантная активность биосовместимых водных золь нанокристаллического диоксида церия, стабилизированных мальтодекстрином // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57 (11). С. 1499–1507.
5. Sharpe E., Andreescu S., Andreescu D. Effects of brewing conditions on the antioxidant capacity of twenty-four commercial green tea varieties // Food Chemistry. 2016. V. 192. P. 380–387.

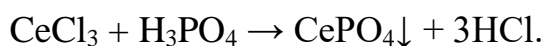
Глава 37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ФОСФАТА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННОГО ТЕРБИЕМ. ПОЛИОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ

Описание объекта исследований

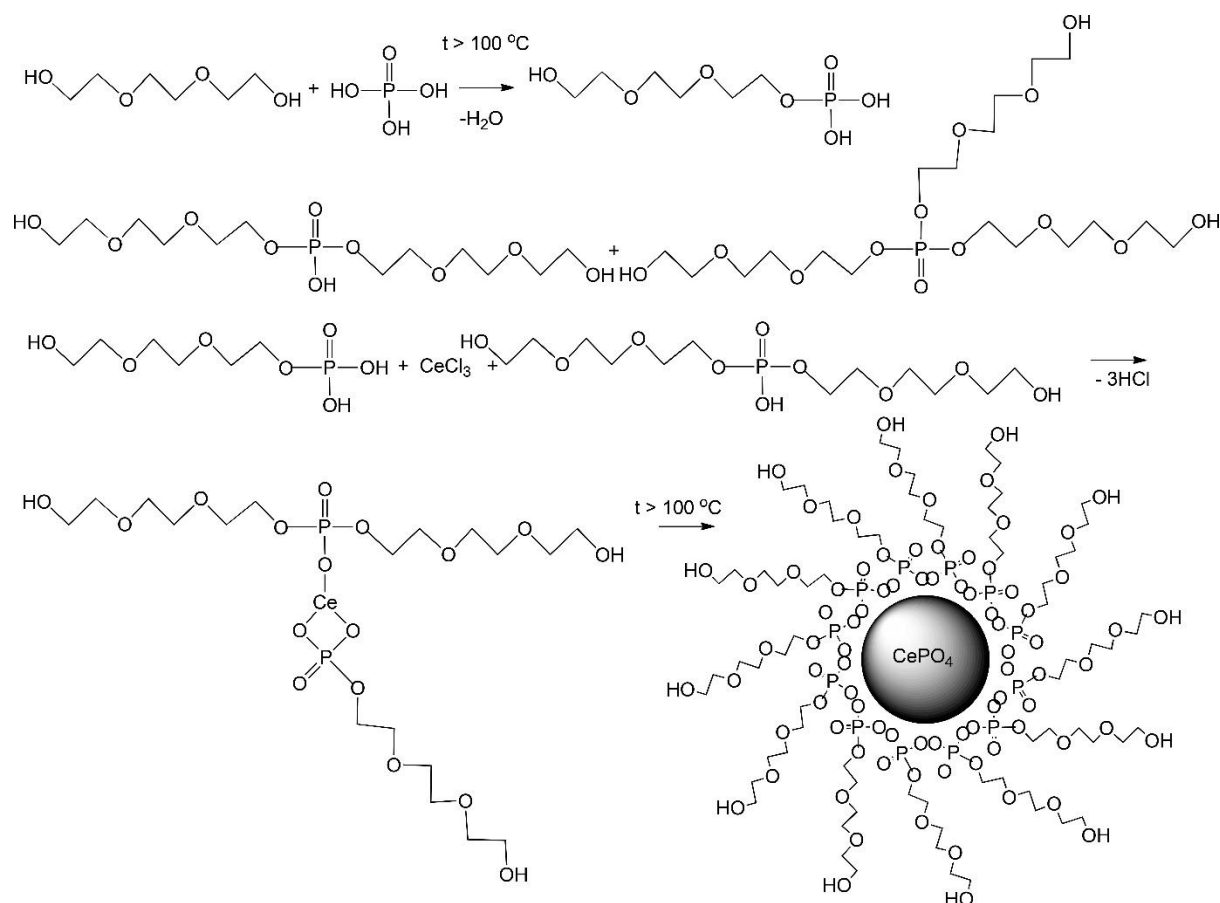
Фосфаты редкоземельных элементов широко применяются для получения люминофоров, сенсоров и жаропрочных материалов. Так, монацит (моноклинный фосфат церия, CePO_4) – один из наиболее стойких материалов при высоких температурах – находит применение в жаропрочной керамике [1]. Поскольку фосфат церия обладает исключительной структурной устойчивостью и способен образовывать твёрдые растворы с четырёхвалентными актинидами, такими как U^{4+} и Th^{4+} , композиты на основе CePO_4 имеют перспективы для захоронения ядерных отходов [2, 3]. Естественная слоистая структура гексагонального CePO_4 позволяет применять его в трибологии [4]. Наиболее широко CePO_4 и его твёрдые растворы используются в производстве люминесцентных ламп в качестве высокоэффективного эмиттера зелёного света [5, 6]. Фосфат церия, допированный другими редкоземельными элементами (прежде всего тербием – $\text{CePO}_4:\text{Tb}$), обладает яркой люминесценцией, квантовый выход которой может достигать 70% [7]. Люминесцентные наночастицы допированного фосфата церия в качестве люминесцентной метки являются привлекательным объектом и в биологических исследованиях, поскольку (в отличие от квантовых точек) обладают низкой токсичностью.

Фосфаты церия и других РЗЭ нерастворимы в воде и образуются в результате обменной реакции между растворимой солью РЗЭ и соединением-донором фосфат-иона:



Гораздо труднее при этом выдержать нанометровый размер образующихся кристаллов и обеспечить равномерное допирование нанокристаллов CePO_4 другим элементом в объёме золя. С этой целью синтез наночастиц CePO_4 проводят с использованием фосфорсодержащих прекурсоров в присутствии комплексообразователя или высококипящих растворителей. В представленной методике триэтиленгликоль и его производные одновременно являются и высококипящим растворителем, и комплексообразователем, и

прекурсором фосфат-иона. Сначала получают смесь одно-, двух- и трёхзамещённых фосфорнокислых эфиров триэтиленгликоля, а затем комплексный фосфат церия, который при высокой температуре формирует наночастицы:

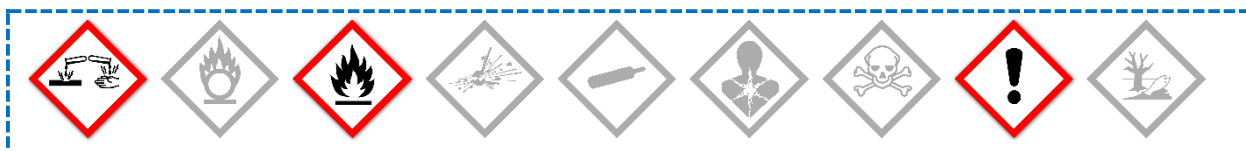


Описание задачи

Синтез люминесцентных наночастиц фосфата церия, допированного тербием, полиольным методом.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Ортофосфорная кислота, H_3PO_4 , концентрированная (85%).
3. Церия(III) хлорид гептагидрат, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
4. Тербия(III) хлорид гексагидрат, $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
5. Триэтиленгликоль, $\text{HO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
6. Изопропиловый спирт, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 100 мл – 1 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 200 мл – 1 шт.
3. Каплеотбойник – 1 шт.
4. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
5. Магнитная мешалка с нагревом.
6. Сушильный шкаф.
7. Центрифуга лабораторная (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа

1. УФ-лампа медицинская кварцевая.
2. Спектрофотометр (опционально).
3. Электронный микроскоп (опционально).

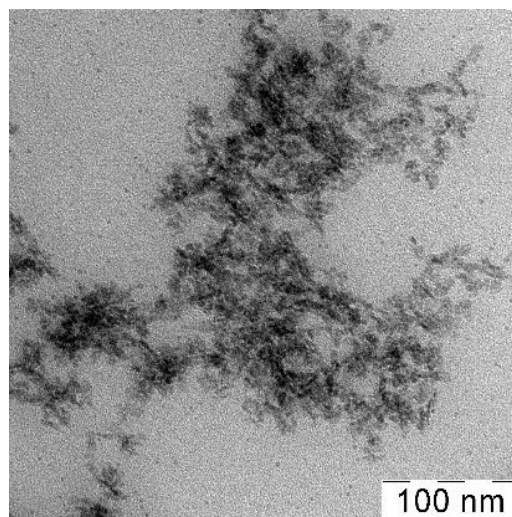
Описание эксперимента

В стеклянный стакан объёмом 100 мл загружают 40 мл триэтиленгликоля, в котором растворяют 4.25 ммоль хлорида церия и 0.75 ммоль хлорида тербия. Предварительно хлориды можно растворить в минимальном количестве воды (1–2 мл, при нагревании). Устанавливают стакан на магнитную мешалку, включают перемешивание и нагрев и доводят смесь до закипания триэтиленгликоля ($t_{\text{кип}} = 285^{\circ}\text{C}$); при этом из системы удаляется несвязанная и кристаллизационная вода. Снимают стакан и охлаждают до комнатной температуры.

В стеклянный стакан объёмом 200 мл загружают 50 мл триэтиленгликоля и добавляют 1 г концентрированной фосфорной кислоты. Устанавливают стакан на магнитную мешалку, включают перемешивание и нагрев, нагревают смесь до закипания триэтиленгликоля, выдерживают при этой температуре 15–20 минут (раствор при этом приобретает золотисто-жёлтую окраску), выключают нагрев и охлаждают раствор до комнатной температуры. Продолжая перемешивание, в стакан вливают остывший раствор солей РЗЭ в триэтиленгликоле (раствор должен оставаться прозрачным, если образовалась муть – где-то нарушена технология и опыт придётся переделывать).

Перемешивают систему в течение 10–15 минут, затем включают нагрев, доводят смесь до закипания триэтиленгликоля, накрывают стакан каплеотбойником и выдерживают при этой температуре 30–40 минут. Затем снимают стакан с магнитной мешалки и охлаждают до комнатной температуры. С помощью кварцевой УФ-лампы проверяют люминесцентные свойства золя. (Внимание! При работе с медицинским ультрафиолетом надевайте защитные очки!).

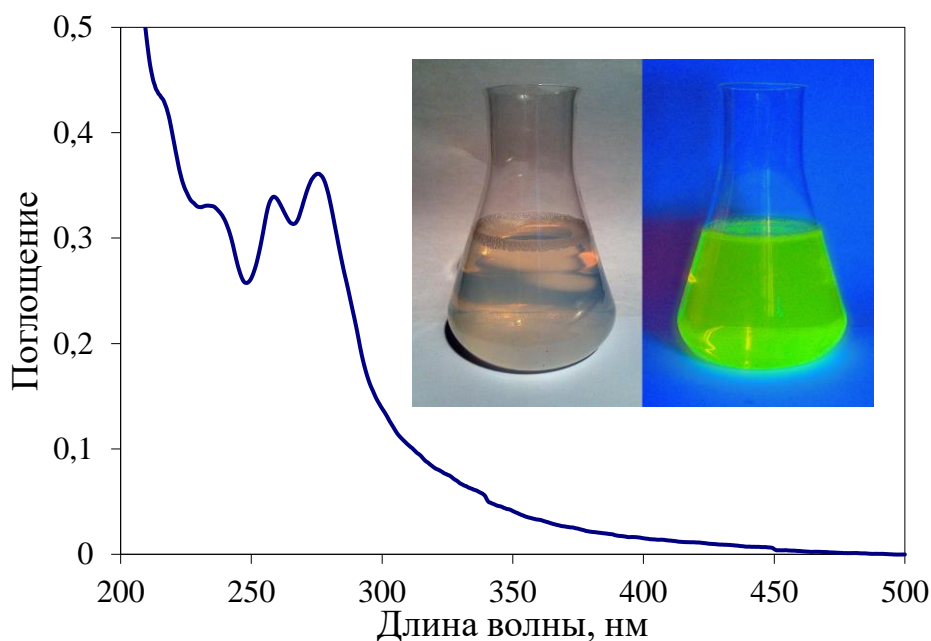
При необходимости золь фосфата церия, допированного тербием, можно очистить от избытка растворителя (триэтиленгликоля). Для этого к охлаждённому золю добавляют двойной избыток изопропилового спирта, выпавший осадок отделяют декантацией или с помощью центрифуги. Процесс очистки повторяют несколько раз. Наконец, отмытый спиртом осадок можно диспергировать в воде. Наночастицы фосфата церия, полученные описанным способом, показаны на микрофотографии.



Примечания

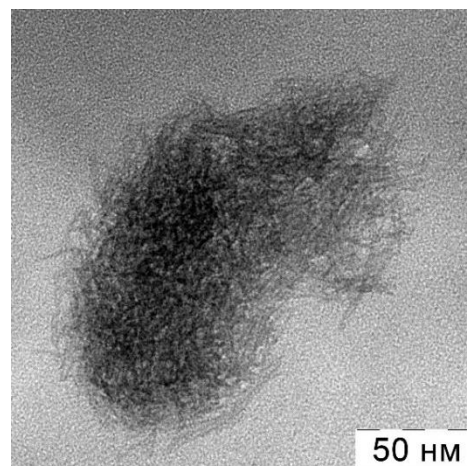
1. Замечание: обычное стекло непрозрачно в УФ-диапазоне 200–250 нм, в котором происходит возбуждение наночастиц CePO_4 ; в посуде из обычного стекла люминесценцию частиц увидеть невозможно – используйте кварцевую. Также наночастицы не будут возбуждаться при освещении бытовой УФ-лампой (лампой Вуда с чёрным стеклом), в её спектре отсутствует требуемый диапазон электромагнитного излучения.
2. Наночастицы $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ кристаллизуются в двух основных модификациях – гексагональной и моноклинной, причём интенсивность люминесценции второй модификации гораздо выше. УФ-спектры поглощения этих модификаций различаются [8]; исследованный способ позволяет получить наночастицы фосфата церия именно моноклинной сингонии, обладающие максимальной люминесценцией (см. соотношение полос 258 и 275 нм в спектре поглощения синтезированного золя).
3. Синтез успешно проходит и в растворах низших гликолей (этиленгликоль, диэтиленгликоль), но с возрастанием степени оксиэтилирования улучшаются

комплексообразующие свойства полиэтиленгликолей (ПЭГ) и, соответственно, люминесцентные свойства частиц. Лучшие результаты получаются для ПЭГ эфиров высших спиртов (например, ПЭГ-20 цетиловый/стеариловый спирт), при этом также повышается агрегативная устойчивость редиспергированных водных золь.



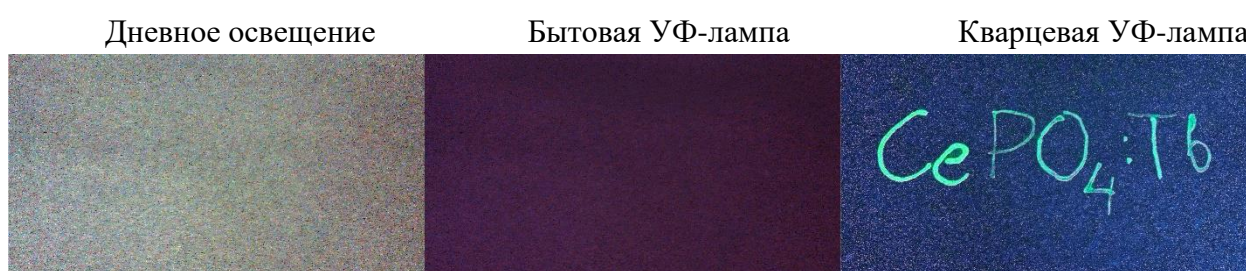
4. В водном растворе, в нейтральной и щелочной среде ионы Ce^{3+} в кристаллической решётке $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ легко окисляются растворённым кислородом; образующиеся при этом ионы Ce^{4+} гасят люминесценцию золя. Поэтому редиспергируйте наночастицы в слабокислом водном растворе при $\text{pH} < 5$. В виде сухого порошка наночастицы $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ устойчивы на воздухе.

5. По данной методике можно синтезировать и наночастицы фосфатов других РЗЭ. Например, наночастицы фосфата гадолиния, допированного одновременно церием и тербием [$\text{GdPO}_4:\text{Ce}(10\%)\text{Tb}(5\%)$], обладают практически такой же яркой люминесценцией и одновременно могут быть использованы в качестве контрастного вещества при магнитно-резонансной томографии. Люминесцентные наночастицы фосфата гадолиния, ко-допированного церием и тербием, синтезированные в расплаве ПЭГ-20 цетилового/стеарилового спирта (Eumulgin[®] В2, БАСФ), приведены на микрофотографии – они имеют нитевидную форму.



Дополнительные факты

Большой стоксов сдвиг выгодно отличает многие кристаллофосфоры от люминесцентных органических красителей. Поскольку наночастицы фосфата церия не поглощают в видимом и ближнем УФ-диапазонах (см. Примечания 1, 2), сделанные с их помощью надписи совершенно невидимы и обнаруживаются только в лучах кварцевой лампы; это свойство может быть использовано для нанесения всевозможных скрытых меток. Если на листе картона сделать надпись золем $\text{CePO}_4\text{:Tb}$, высушить её и посмотреть при обычном дневном свете, при освещении бытовой УФ-лампой и кварцевой (медицинской) УФ-лампой, можно увидеть такую картину:



Полезная литература

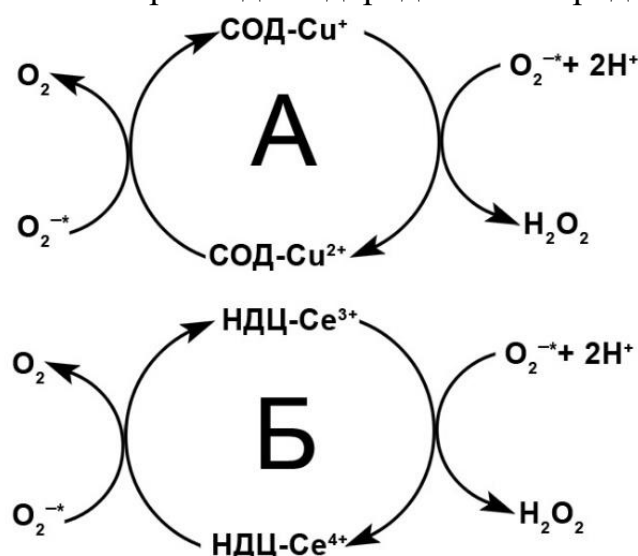
1. Bo L., Liya S., Xiaozhen L. et al. Structure and morphology transition of CePO_4 coatings on alumina fibers // *Journal of Materials Science Letters*. 2000. V. 19 (4). P. 343–347.
2. Leonardos O. H. Origin and provenance of fossil and recent monazite deposits in Brazil // *Economic Geology*. 1974. V. 69 (7). P. 1126–1128.
3. Herman R. G., Dominguez J. M. Radiation- and thermally-induced transformations of crystalline cerium(IV) phosphate CeP-E // *Materials Research Bulletin*. 1984. V. 19 (7). P. 905–914.
4. Chen P. et al. A quasi-2D material CePO_4 and the self-lubrication in micro-arc oxidized coatings on Al alloy // *Tribology International*. 2019. V. 138. P. 157–165.
5. Meyssamy H., Riwozki K., Kornowski A. et al. Wet.chemical synthesis of doped colloidal nanomaterials: particles and fibers of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$, and $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ // *Advanced Materials*. 1999. V. 11 (10). P. 840–844.
6. Riwozki K., Meyssamy H., Kornowski A., Haase M. Liquid-phase synthesis of doped nanoparticles: colloids of luminescing $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ and $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ particles with a narrow particle size distribution // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. V. 104 (13). P. 2824–2828.
7. Kömpe K., Borchert H., Storz J. et al. Green-emitting $\text{CePO}_4\text{:Tb/LaPO}_4$ core-shell nanoparticles with 70% photoluminescence quantum yield // *Angewandte Chemie International Edition*. 2003. V. 42 (44). P. 5513–5516.
8. Sisira S., Alexander D., Thomas K. et al. Microstructural characterization and optical properties of green emitting hexagonal and monoclinic $\text{CePO}_4\text{:Tb}^{3+}$ nanocrystals // *Materials Research Express*. 2017. V. 4 (2). P. 025010.

Глава 38

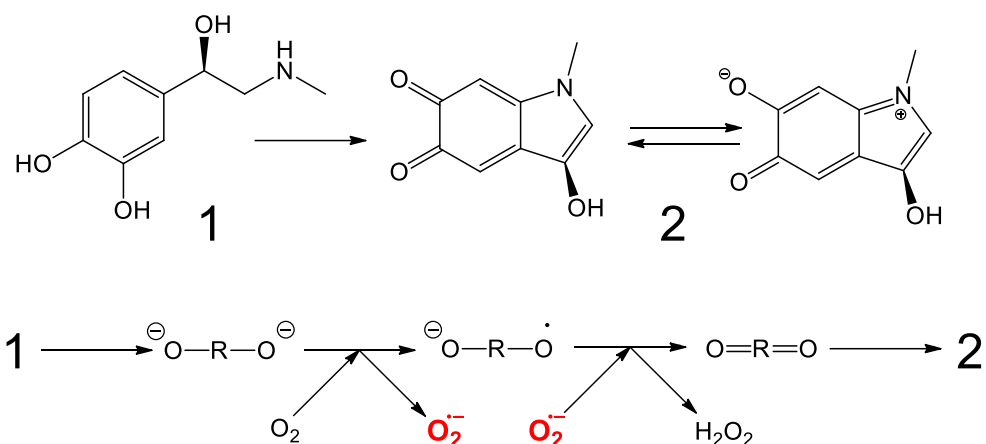
НАНОКОМПОЗИТ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН-ДИОКСИД ЦЕРИЯ КАК АНАЛОГ СУПЕРОКСИДДИСМУТАЗЫ

Описание объекта исследований

Как известно, ферменты (энзимы) участвуют практически во всех биологических процессах. В связи с этим одной из наиболее интересных и перспективных задач биомедицины и фармакологии является разработка небелковых аналогов энзимов. Перспективным материалом для этих целей является нанокристаллический диоксид церия (НДЦ). Известно, что наночастицы CeO_2 способны выполнять функцию каталазы, оксидазы, супероксиддисмутазы, галопероксидазы и некоторых других ферментов, регулируя уровень активных форм кислорода (АФК) и защищая организм от окислительного стресса [1]. Супероксидный радикал ($\text{O}_2^{\cdot-}$) – одна из наиболее разрушительных АФК (см. главу 31). Он способен повреждать белки, инициирует пероксидное окисление липидов, участвует в генерации гидроксильного радикала. В свою очередь, в биологических системах $\text{O}_2^{\cdot-}$ инактивируется с помощью фермента супероксиддисмутазы (СОД). Способность нанокристаллического диоксида церия выполнять функции СОД была обнаружена одной из первых в ряду его энзимоподобных свойств, причём механизмы процессов, протекающих в присутствии природного фермента и наночастиц CeO_2 , оказались похожими. Инактивация супероксид-анионов под действием СОД протекает в две стадии, дисмутация радикала приводит к образованию менее токсичных пероксида водорода и кислорода; энзим при этом регенерирует. Для медьсодержащей СОД процессы представлены на схеме А. Совокупная реакция $\text{O}_2^{\cdot-} + \text{O}_2^{\cdot-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ для нестехиометрического CeO_2 имеет аналогичный вид (Б) и включает две стадии, при этом в итоге эффективная степень окисления церия в CeO_2 также остаётся неизменной [2].



Адреналин – основной гормон мозгового вещества надпочечников, а также нейромедиатор. По химическому строению он является катехоламином. Процесс автоокисления катехинов в щелочной среде протекает через ряд последовательных стадий, на одной из которых образуется и расходуется супероксид-анион:



Очевидно, что ингибиторы супероксид-аниона (прежде всего СОД) будут инактивировать $O_2^{\bullet -}$ и таким образом тормозить автоокисление адреналина [3]. Регистрация процесса окисления адреналина в щелочной среде проводится по интермедиату «2», который имеет интенсивный максимум поглощения при 347 нм [4]. В главе 32 мы наблюдали способность наночастиц диоксида церия инактивировать гидроксильный радикал, а в главе 34 продемонстрировали каталазоподобную активность наночастиц CeO_2 в реакции гашения люминесценции люминола; в данном примере мы исследуем способность нанокристаллического диоксида церия выполнять функции фермента СОД.

Описание задачи

Синтез нанокомпозита ПВП- CeO_2 и изучение его способности выполнять функции СОД в реакции автоокисления адреналина [5, 6].

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Церия(III) хлорид гептагидрат, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$.
3. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(C_6H_9NO)_n$.
4. Аммиак водный, NH_4OH , 3 М раствор.
5. Изопропиловый спирт, $(CH_3)_2CHOH$.
6. Адреналин (эпинефрин), $(HO)_2C_6H_3CH(OH)CH_2NHCH_3$.
7. Гидроксид натрия, $NaOH$.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 100 мл – 3 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 1000 мл – 1 шт.
3. Стеклянный стакан объёмом 30 мл – 5–7 шт.
4. Пипетка объёмом 1 мл – 1 шт.
5. Стеклянная палочка – 1 шт.
6. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
7. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
8. Магнитная мешалка с нагревом.
9. рН-метр цифровой лабораторный.
10. Сушильный шкаф.
11. Центрифуга лабораторная (опционально).

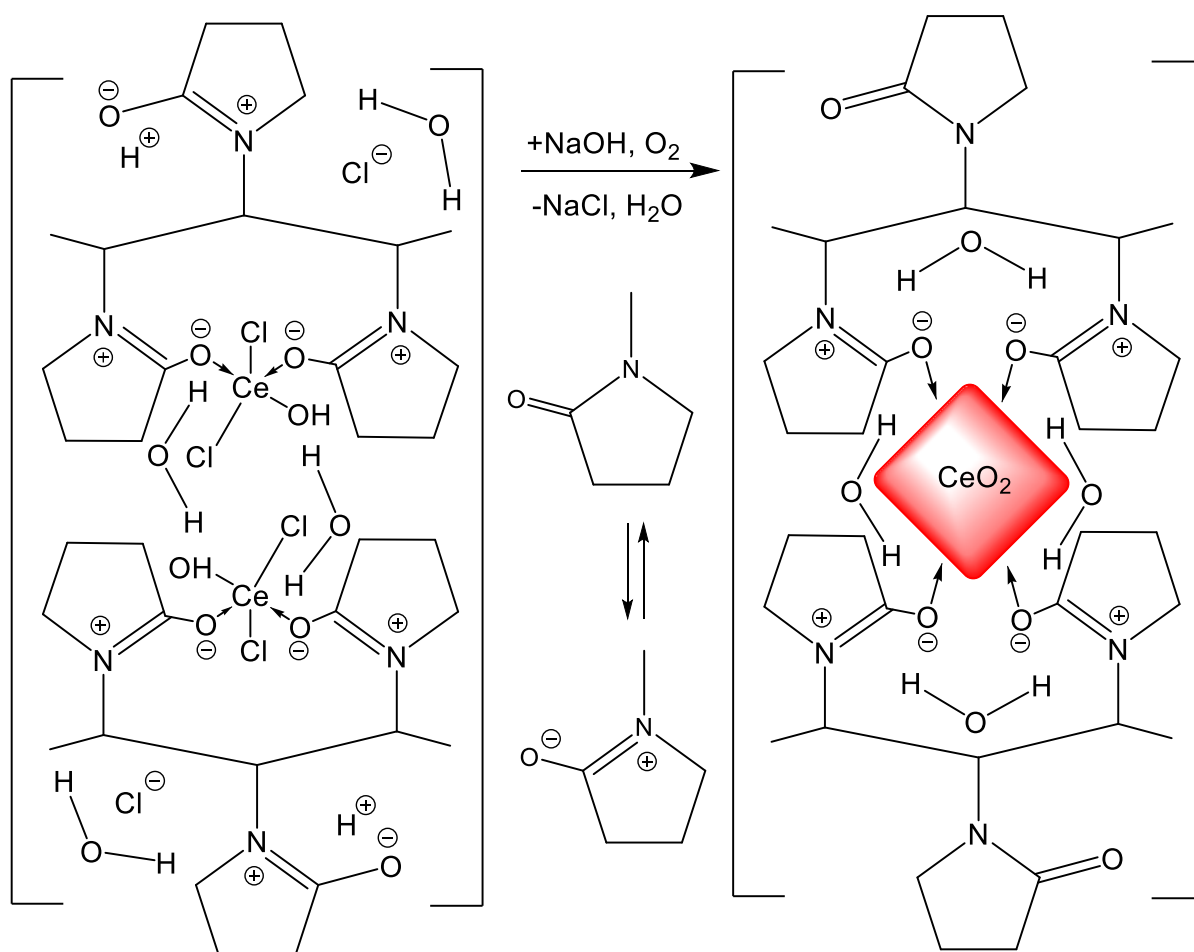
Оборудование, необходимое для анализа

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп (опционально).

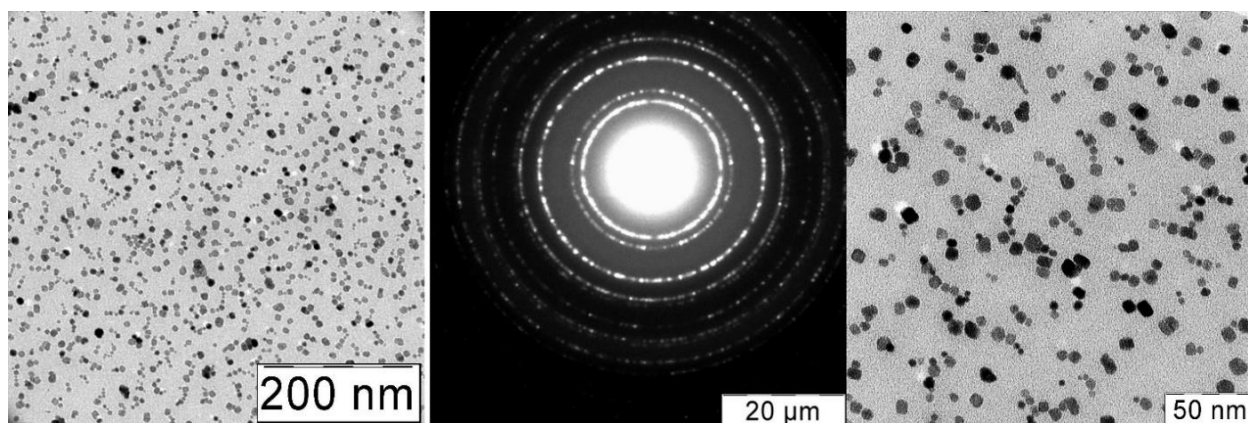
Описание эксперимента

1. Синтез наночастиц диоксида церия, стабилизированных ПВП

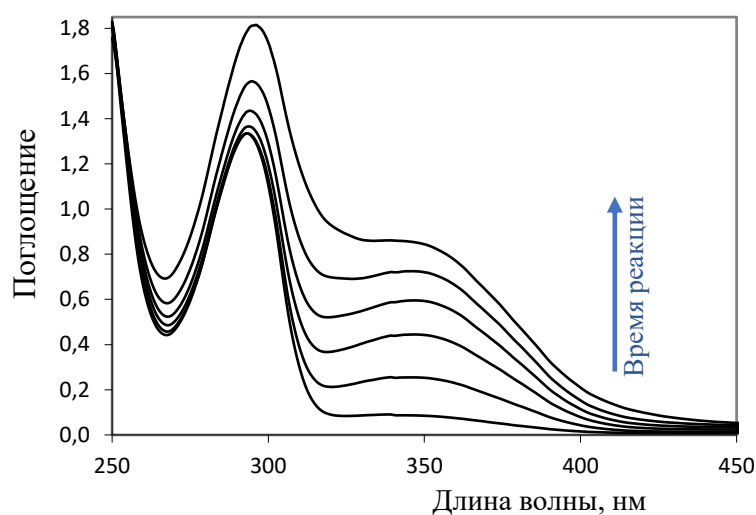
Для синтеза наночастиц, содержащих ионы переходных и редкоземельных металлов, широко используется поливинилпирролидон [7]. В водных растворах с солями металлов ПВП образует комплексы, регулирующие рост наночастиц, при этом он выступает одновременно в качестве темплата, регулятора размера частиц и стабилизатора. Комплексообразованию способствует химическое строение полимера (см. схематическое изображение); тем не менее связь ионов церия с ПВП сравнительно слабая (неионная) и может быть разрушена сильными кислотами или щелочами, поэтому гидролиз солей церия в присутствии ПВП следует проводить медленно.



Методика синтеза нанокompозита ПВП-НДЦ: 3.75 г гептагидрата хлорида церия(III) растворяют в 500 мл воды, добавляют к раствору 10 г ПВП К30. Помещают в стакан якорь магнитной мешалки, устанавливают стакан на мешалку, медленно, в течение 6 часов, по каплям добавляют водный раствор аммиака, поддерживая pH 7–8. Нагревают содержимое до кипения, при перемешивании выдерживают ещё 4 часа, при этом большая часть раствора должна упариться. Затем помещают остаток в сушильный шкаф и сушат при 95°C до пастообразного состояния. Остаток при нагревании и перемешивании растворяют в 200 мл изопропилового спирта и добавляют при перемешивании 2 мл концентрированного раствора аммиака. После отстаивания отделяют выпавший осадок хлорида аммония (удобнее всего сделать это при помощи центрифуги на низких оборотах). Полученный прозрачный опалесцирующий золь высушивают, порошок измельчают. Сухой продукт хорошо хранится, а при растворении в воде и многих органических растворителях золь CeO₂, стабилизированный ПВП, легко восстанавливается. Внешний вид частиц CeO₂ показан на микрофотографиях, выполненных с разным увеличением.



2. Инактивация супероксидного радикала и ингибирование автоокисления адреналина



Готовят свежий 0.01 М раствор адреналина, для этого навеску 18.3 мг адреналина растворяют в 10 мл дистиллированной воды. Отдельно готовят 1 М раствор гидроксида натрия, для этого 4 г NaOH растворяют в 100 мл дистиллированной воды. В 5–7 стаканчиках ёмкостью

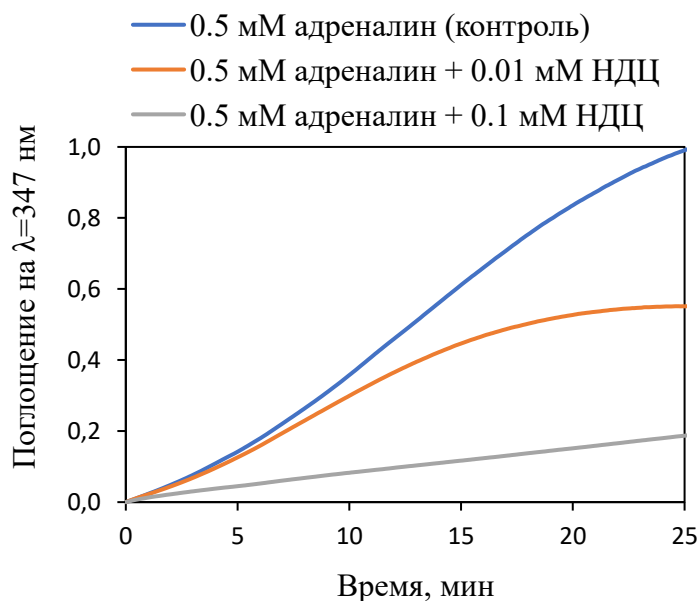
30 мл готовят по 19 мл раствора гидроксида натрия, имеющего pH 11.0. В первый стаканчик добавляют 2 мг чистого ПВП (контроль), перемешивают до растворения полимера и вводят 1 мл раствора адреналина (получают 0.5 мМ раствор), проверяют значение pH, при необходимости корректируют точно до pH 11.0 и быстро заливают в кювету спектрофотометра. Снимают спектр поглощения в диапазоне 250–450 нм с интервалом 1–5 минут (см. рисунок). Затем повторяют тот же опыт, но регистрируют оптическую плотность раствора в кювете при $\lambda = 347$ нм в течение 20–30 минут с временным интервалом 0.5–1 минута (опционально: если модель спектрофотометра допускает такой режим работы, записывают кинетические кривые изменения оптической плотности).

Во второй стаканчик вносят навеску нанокompозита ПВП-НДЦ в количестве 2 мг (содержание НДЦ ~0.34 мг). Концентрация раствора по SeO_2 должна быть ~0.1 мМ (это можно проверить с помощью спектрофотометра: молярная экстинкция данных наночастиц в диапазоне $\lambda = 290$ –300 нм составляет ~3500

$\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1}$). В раствор добавляют 1 мл раствора адреналина, корректируют pH до 11.0 и быстро заливают раствор в кювету спектрофотометра.

Записывают кинетические кривые изменения оптической плотности раствора при $\lambda = 347 \text{ нм}$ в течение 20–30 минут. Аналогичный опыт повторяют с другими количествами нанокompозита, строят графики зависимости

оптической плотности от времени. Примеры подобных кинетических кривых приведены на рисунке; видно, что присутствие нанокompозита существенно замедляет скорость автоокисления адреналина, процесс зависит от концентрации CeO_2 .

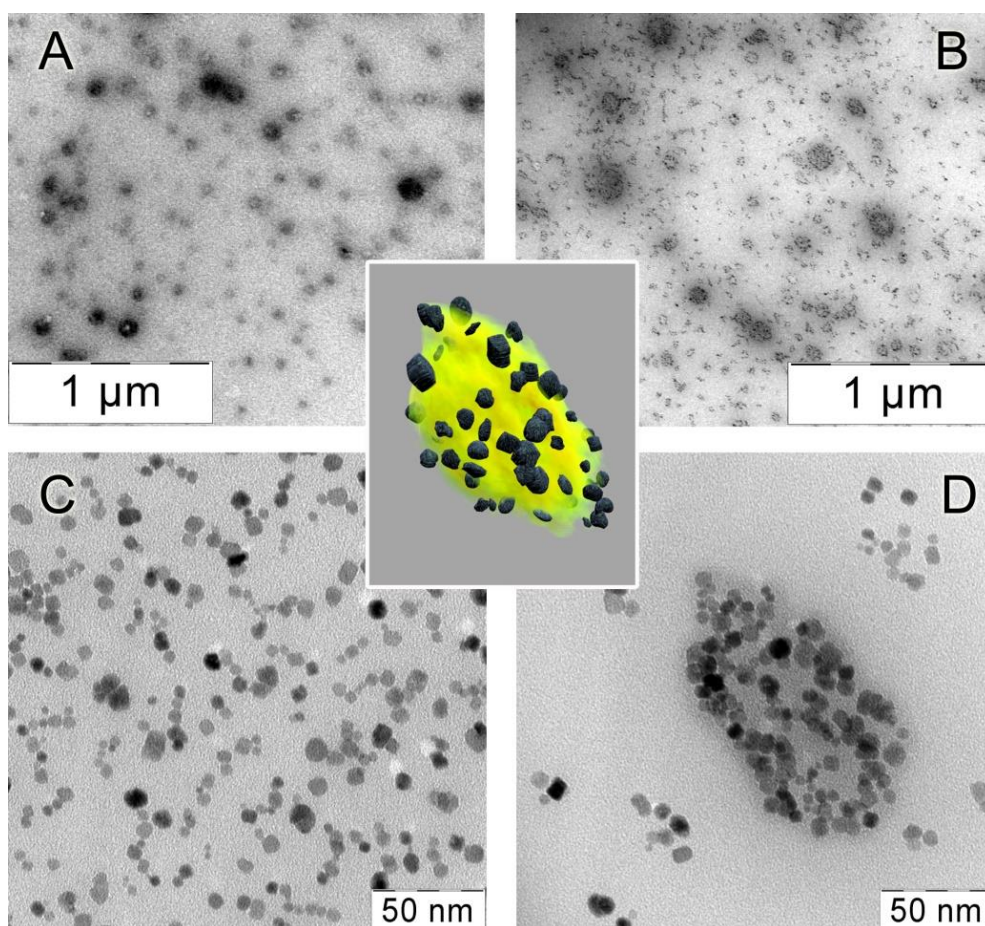


Примечания

1. Отделение золя диоксида церия от примесей снижает его цитотоксичность, что имеет существенное значение в биологических экспериментах. На результаты описанных выше опытов примесь хлорид-ионов практически не влияет, и золи дополнительной очистки не требуют.
2. Если химически чистый адреналин недоступен, можно использовать аптечный 0.01 М раствор, содержащий 1.83 мг/мл эpineфрина. Входящие в состав раствора стабилизирующие добавки не мешают проведению эксперимента.
3. ПВП не только участвует в образовании нанокompозита, но и препятствует агрегации наночастиц в широком диапазоне pH (включая и щелочную область (pH 11.0)). Агрегация наночастиц существенно влияет на их способность выполнять функцию СОД – в том числе и в реакции автоокисления адреналина [6].

Дополнительные факты

■ На базе полученного нанокомпозита ПВП-НДЦ можно синтезировать более сложные органо-неорганические гибриды, в том числе и для медико-биологических целей. Например, если вместо чистого поливинилпирролидона для стабилизации куркумина (см. главу [1](#)) использовать полученный нанокомпозит, можно получить высокоактивный препарат с целым комплексом интересных свойств [\[8\]](#). При этом наночастицы CeO_2 и куркумин самоорганизуются в комбинированные частицы гибридного строения. На микрофотографиях показаны: золь куркумина, стабилизированный ПВП (А); ПВП в присутствии наночастиц CeO_2 (Б); наночастицы CeO_2 (В); наночастицы CeO_2 в присутствии куркумина (Г). Видно образование гибридной частицы, состоящей из куркумина и CeO_2 ; на врезке представлена 3D модель.



■ Если полученный порошкообразный нанокомпозит ПВП-НДЦ растворить в каком-нибудь гликоле (например, в этилен- или пропиленгликоле) и выдержать при высокой температуре (при температуре кипения гликоля), произойдет поперечное сшивание фрагментов цепи поливинилпирролидона, и из нанокомпозита можно будет сформировать сферические монодисперсные агрегаты размером от нескольких десятков до

нескольких сотен нм; размер образующихся агрегатов строго зависит от температуры термообработки и молекулярной массы исходного ПВП [9].

Полезная литература

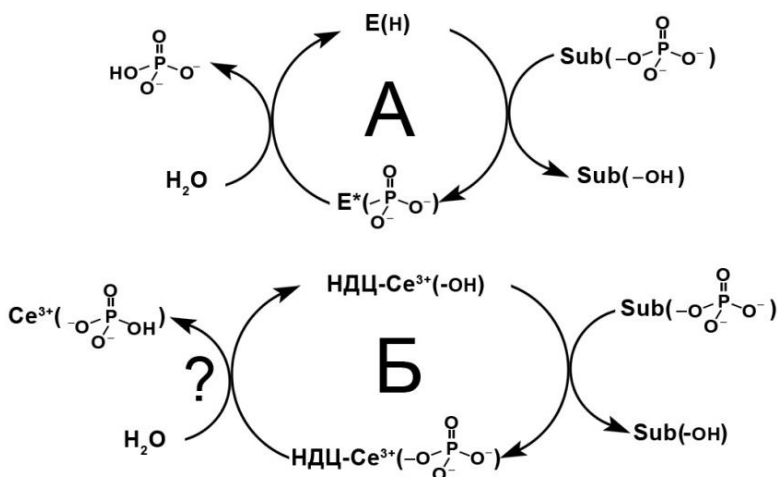
1. Щербаков А. Б., Иванова О. С., Спивак Н. Я. и др. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 2016. 474 с.
2. Popov A. L. et al. Cerium dioxide nanoparticles as third-generation enzymes (nanozymes) // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2017. – Т. 8. – №. 6.
3. Misra H. P., Fridovich I. The role of superoxide anion in the autooxidation of epinephrine and a simple assay for superoxide dismutase // Journal of Biological Chemistry. 1972. V. 247 (10). P. 3170–3175.
4. Сирота Т. В. Способ определения антиоксидантной активности супероксиддисмутазы и химических соединений. Пат. РФ 2144674. Опубл. 20.01.2000.
5. Shcherbakov A. B., Ivanov V. K., Sirota T. V., Tret'yakov Y. D. Inhibition of adrenaline autooxidation by nanocrystalline ceria // Doklady Chemistry. 2011. V. 437 (1). P. 60–62.
6. Klochkov V. K., Grigorova A. V., Sedyh O. O., Malyukin Y. V. The influence of agglomeration of nanoparticles on their superoxide dismutase-mimetic activity // Colloids and Surfaces A. 2012. V. 409. P. 176–182.
7. Koczur K. M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis // Dalton Transactions. 2015. V. 44 (41). P. 17883–17905.
8. Zholobak N. M. et al. Nanoceria-curcumin conjugate: Synthesis and selective cytotoxicity against cancer cells under oxidative stress conditions // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2020. – Т. 209. – С. 111921.
9. Izu N., Uchida T., Matsubara I. et al. Formation mechanism of monodispersed spherical core-shell ceria/polymer hybrid nanoparticles // Materials Research Bulletin. 2011. V. 46 (8). P. 1168–1176.

Глава 39

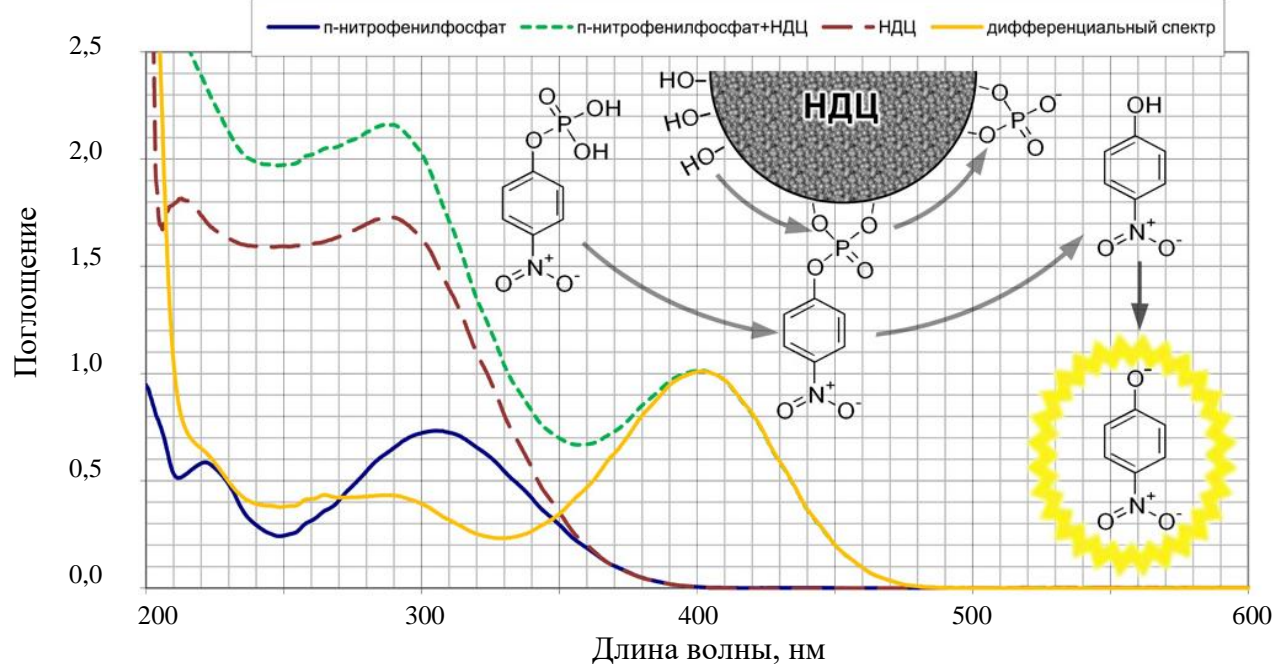
НАНОКОМПОЗИТ ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА-ДИОКСИД ЦЕРИЯ КАК АНАЛОГ ФОСФАТАЗЫ

Описание объекта исследований

В главе [38](#) мы синтезировали наноккомпозит ПВП-диоксид церия и исследовали его способность выполнять функции фермента супероксиддисмутазы. Там же было отмечено, что наночастицы CeO_2 проявляют активность как аналог не только оксидоредуктаз, но и других ферментов – например, фосфатазы [[1](#)]. На рисунке схематически показан механизм дефосфорилирования органических соединений в присутствии природного фермента (А) и наночастиц CeO_2 (Б). Диоксид церия также катализирует расщепление эфирной связи в органических эфирах фосфорной кислоты, например в п-нитрофенилфосфате (НФФ), аденозинтрифосфате, о-фосфо-L-тирозине и др. Начальная скорость реакции зависит от pH среды (увеличивается с уменьшением pH), а также от кислородной нестехиометрии наночастиц (уменьшается при увеличении степени окисления церия). Механизм, определяющий фосфатазную активность наночастиц диоксида церия (НДЦ), можно проанализировать на примере гидролиза НФФ – стандартного субстрата для определения уровня щелочной фосфатазы. Под действием фермента или НДЦ бесцветный НФФ отщепляет фосфатную группу с образованием п-нитрофенола, который при $\text{pH} \geq 7$ имеет ярко-жёлтую окраску.



Способность диоксида церия имитировать функции различных ферментов зависит от размера частиц, при этом наиболее активны самые мелкие наночастицы CeO_2 . Получить золи таких наночастиц можно разными способами, наиболее удобно использовать поликарбоновые кислоты – лимонную или полиакриловую (ПАК) [[2](#)].

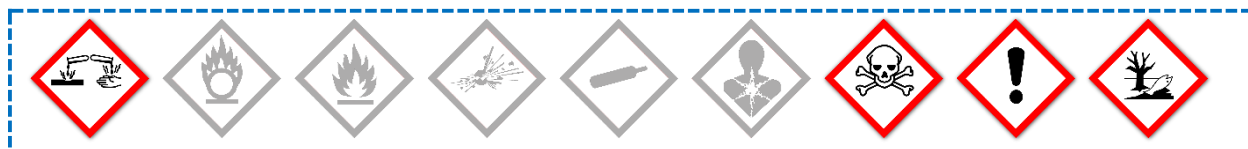


Описание задачи

Синтез нанокомпозита ПАК- CeO_2 и изучение его активности в реакциях дефосфорилирования п-нитрофенилфосфата – стандартного субстрата для определения уровня щелочной фосфатазы.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Церия(IV) сульфат, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, безводный или тетрагидрат.
3. Полиакриловая кислота (ПАК) или Na-ПАК (M 8000–10 000).
4. Аммиак водный, NH_4OH , 3 M раствор.
5. Пероксид водорода, H_2O_2 , 50% раствор.
6. 4-(2-Гидроксиэтил)пиперазин-1-этансульфоновая кислота (HEPES), $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$.
7. Серная кислота, H_2SO_4 , 0.05 M.
8. п-Нитрофенилфосфат (НФФ), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_6\text{P}$.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 100 мл – 1 шт.
2. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 2 шт.

3. Стекланный стакан объёмом 30 мл – 5 шт.
4. Пипетка объёмом 1 мл – 1 шт.
5. Стекланная палочка – 1 шт.
6. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
7. Набор стекланных пробирок объёмом 15–20 мл на штативе.
8. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
9. Магнитная мешалка с нагревом.
10. рН-метр цифровой лабораторный.

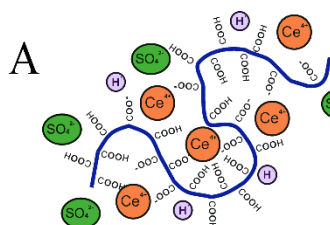
Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.
3. УФ-лампа «чёрного света» (лампа Вуда).

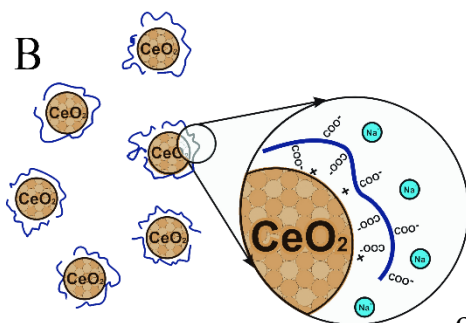
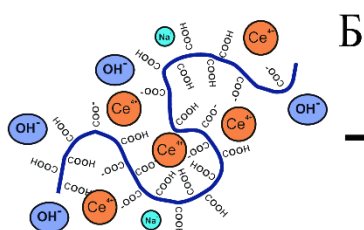
Описание эксперимента

1. Синтез нанокомпозиата ПАК- CeO_2 [3]

В стекланный стакан объёмом 100 мл наливают 50 мл 0.05 М серной кислоты и растворяют в ней 1.66 г сульфата церия. Отдельно в стакане объёмом 50 мл растворяют 2 г полиакриловой кислоты в 10 мл воды. При

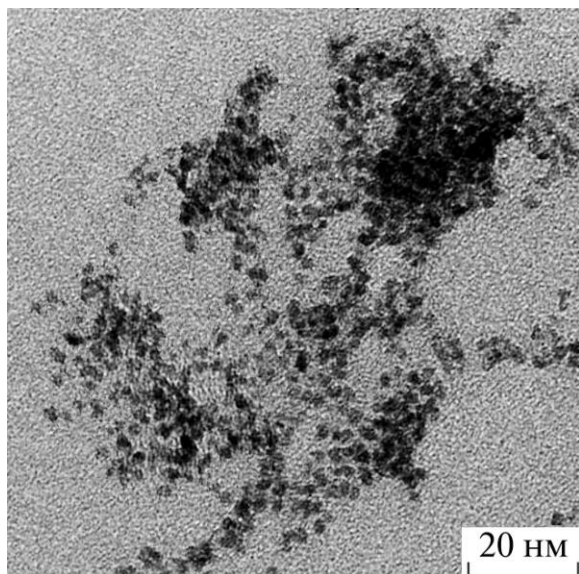


интенсивном перемешивании добавляют раствор полиакриловой кислоты к сернокислому раствору сульфата церия. Устанавливают стакан на мешалку, помещают в него якорь мешалки и при интенсивном перемешивании по каплям добавляют 10 мл 3 М водного раствора аммиака.



Перемешивание продолжают 15–20 минут, включают нагрев и перемешивают ещё 5–10 минут при температуре кипения смеси (под вытяжкой!). Затем раствор охлаждают и по каплям вносят 0.05 М раствор серной кислоты до рН 4.5. При этом золь диоксида церия, стабилизированный ПАК, коагулирует; его отделяют декантацией, промывают водой, разбавляют водой до 50 мл и с помощью водного раствора аммиака доводят

значение pH до 8.0. Образуется прозрачный светло-жёлтый нанокompозит, состоящий из наночастиц CeO_2 , стабилизированных ПАК. Основные стадии



синтеза отображены на рисунке: А – комплексообразование ионов церия; Б – гидролиз и формирование наночастиц CeO_2 ; коагуляция золя при значении кислотности среды, близком к изоэлектрической точке полиакриловой кислоты; В – восстановление золя с помощью аммиака. Исследуют (опционально) полученный нанокompозит с помощью имеющихся в наличии приборов и инструментов (см. микрофотографию).

2. Исследование фосфатазной активности нанокompозита ПАК- CeO_2

Готовят буферный раствор HEPES с pH 7.0. В стеклянный стакан объёмом 50 мл загружают 32 мг НФФ и растворяют его в 30 мл буферного раствора HEPES с pH 7.0 (2 мМ раствор НФФ). Прозрачный бесцветный раствор наливают в три пробирки по 10 мл в каждую. Первую пробирку оставляют для контроля, во вторую добавляют каплю 50% раствора пероксида водорода. Затем во вторую и третью пробирки добавляют по 0.1 мл золя НДЦ, стабилизированного ПАК (концентрация НДЦ в этих пробирках – 1 мМ в пересчёте на CeO_2), быстро перемешивают встряхиванием и оставляют стоять. Наблюдают за изменением окраски или фиксируют его с помощью спектрофотометра. В последнем случае регистрируют интенсивность полосы поглощения нитрофенолята натрия на длине волны 405 нм.

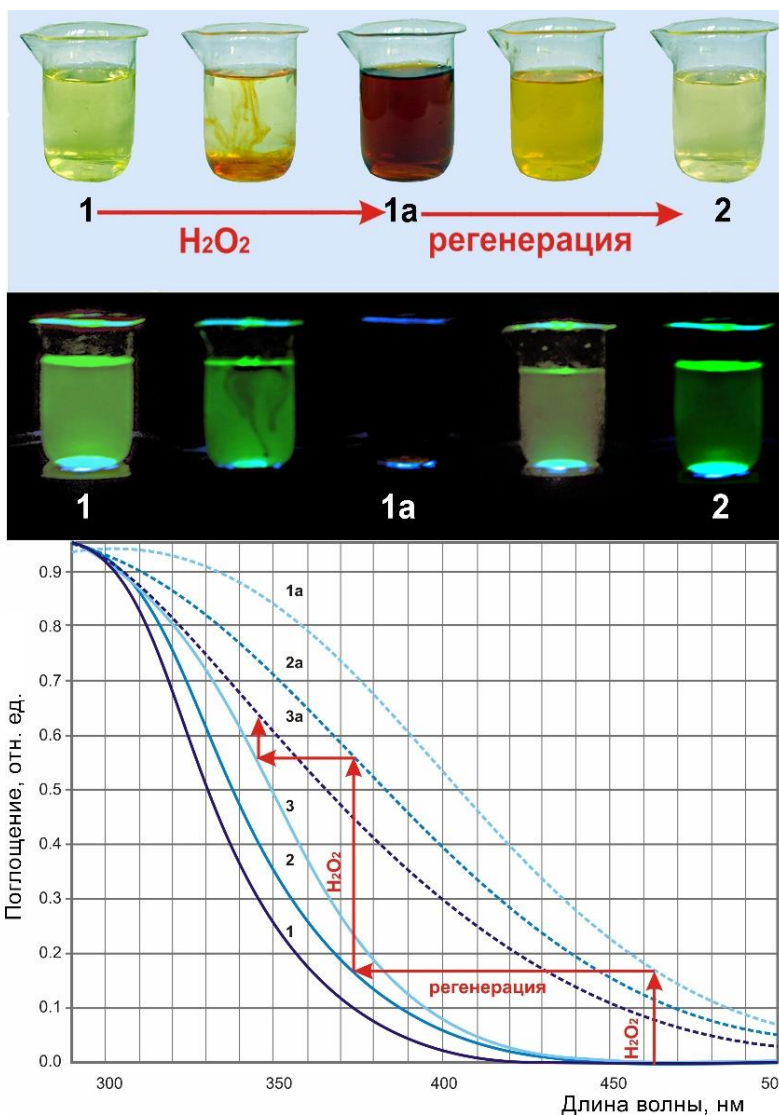


Примечания

1. Необходимо использовать свежеприготовленный раствор НФФ в буфере HEPES (pH 7.0).

2. Для опытов по измерению фосфатазной активности можно использовать любые высокодисперсные золи диоксида церия, в том числе и полученные с использованием цитрата (см. главы [32](#), [34](#)) или ПВП (см. главу [38](#)) [\[4\]](#). Но поскольку в процессе исследований часть наночастиц обрабатывают пероксидом водорода, наноккомпозит ПАК-CeO₂ более привлекателен с точки зрения визуализации процессов окисления-восстановления.

Полученный золь в лучах УФ-лампы Вуда имеет ярко-зелёную окраску, которая резко гаснет при добавлении H₂O₂. Если тёмный «погасший» раствор перекипятить (или дать ему постоять несколько дней), то наночастицы диоксида церия регенерируют и снова будут светиться зелёным в ультрафиолете. Такой цикл окисления-восстановления можно повторять много раз [\[3, 5\]](#).



3. Вместо реактива п-нитрофенилфосфата можно использовать таблетки из лабораторного набора для определения фосфатазы.

Дополнительные факты

■ Способность НДЦ разлагать фосфорорганические соединения была использована авторами [\[6\]](#) для дезактивации ряда пестицидов и дегазации

боевых отравляющих веществ (в том числе зомана и VX). Скорость дефосфорилирования нелинейно зависела от температуры отжига НДЦ. Допирование CeO_2 другими редкоземельными элементами (La, Pr, Nd) в концентрации 1–3% повышало степень конверсии фосфорорганических соединений.

■ Любопытно, что наноккомпозит ПАК- CeO_2 обладает значительным противовирусным действием [7].

Полезная литература

1. Щербаков А. Б., Иванова О. С., Спивак Н. Я. и др. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 2016. 474 с.
2. Иванов В. К., Полежаева О. С., Шапорев А. С. и др. Синтез и исследование термической устойчивости золей нанокристаллического диоксида церия, стабилизированных лимонной и полиакриловой кислотами // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55 (3). С. 368–373.
3. Усатенко А. В., Щербаков А. Б., Иванов В. К. Способ получения композиции, содержащей водорастворимые наночастицы оксида церия. Пат. UA 93073, 15.08.2008.
4. Zholobak N. M. et al. Nanoceria-curcumin conjugate: Synthesis and selective cytotoxicity against cancer cells under oxidative stress conditions // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2020. – Т. 209. – С. 111921.
5. Иванов В. К., Щербаков А. Б., Жолобак Н. М., Иванова О. С. Необычные свойства диоксида церия // Природа. 2011 (3). С. 47–57.
6. Janos P., Kuran P., Kormunda M. et al. Cerium dioxide as a new reactive sorbent for fast degradation of parathion methyl and some other organophosphates // Journal of Rare Earths. 2014. V. 32 (4). P. 360–370.
7. Жолобак Н. М., Олевинская З. М., Спивак Н. Я. и др. Антивирусное действие наночастиц оксида церия, стабилизированных низкомолекулярной полиакриловой кислотой // Мікробіологічний журнал. 2010. Т. 72 (3). С. 42–47.

Глава

40

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$. ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}$) МЕТОДОМ ГОМОГЕННОГО ГИДРОЛИЗА

Описание объекта исследований

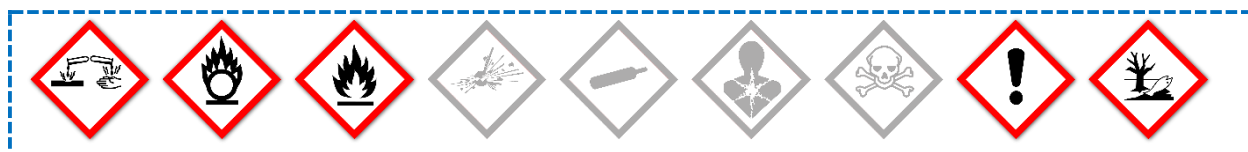
Нанокристаллический диоксид церия $\text{CeO}_{2-\delta}$ и материалы на его основе находят широкое применение благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Диоксид церия входит в состав защитных покрытий, трёхмаршрутных катализаторов, сенсорных устройств, биомедицинских препаратов и т. д. Особые функциональные свойства нанокристаллического $\text{CeO}_{2-\delta}$ обусловлены в первую очередь зависимостью его кислородной нестехиометрии от размера частиц, которая наиболее ярко проявляется при их уменьшении до 5–10 нм [1]. Считается, что именно кислородная нестехиометрия $\text{CeO}_{2-\delta}$ является ключевым фактором, определяющим биологическую активность этого материала [1, 2, 3, 4]. Значительного увеличения кислородной нестехиометрии нанокристаллического диоксида церия можно добиться за счёт его допирования элементами другой валентности, в том числе редкоземельными элементами [5].

Описание задачи

Синтез наночастиц диоксида церия, допированного другими РЗЭ.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Гексанитратоцерат(IV) аммония, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.
3. Нитрат европия(III) пентагидрат, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
4. Нитрат неодима(III) гексагидрат, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (опционально).
5. Нитрат гадолиния гексагидрат, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (опционально).
6. Гексаметиленetetрамин (ГМТА, уротропин), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 1 шт.
2. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
3. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
4. Магнитная мешалка с нагревом.
5. Сушильный шкаф.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

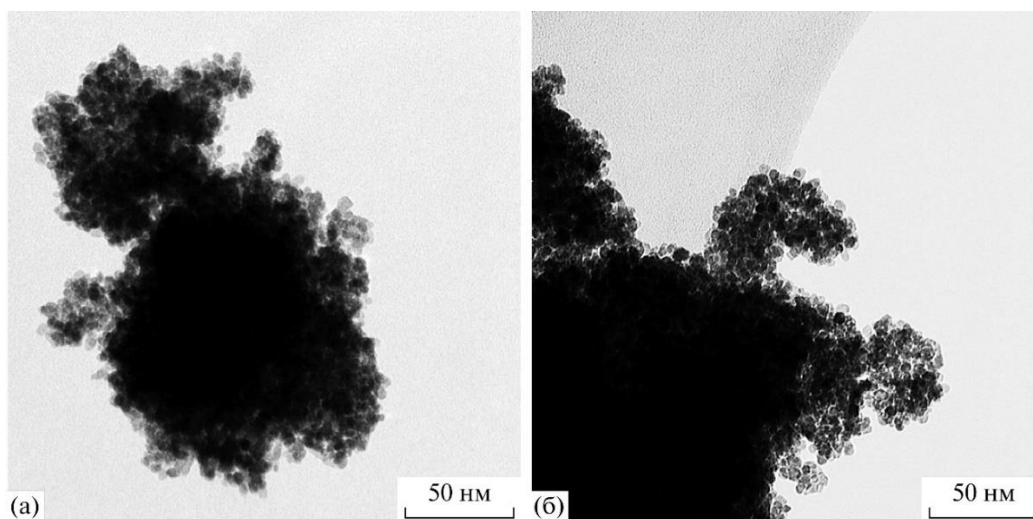
1. Электронный микроскоп.
2. УФ-лампа.

Описание эксперимента

В стакан помещают 208 мг (0.38 ммоль) гексанитратоцерата(IV) аммония и 8.5 мг (0.02 ммоль) нитрата европия. Наливают 90 мл дистиллированной воды, перемешивают до растворения и вводят 10 мл свежеприготовленного 0.4 М раствора ГМТА (4 ммоль). Итоговый раствор (100 мл) содержит 4 мМ РЗЭ в пропорции $\text{Ce}^{4+}:\text{Eu}^{3+}:\text{ГМТА} = 0.95:0.05:10$ (мольн.). Устанавливают стакан на магнитную мешалку, включают нагрев и перемешивают при 90°C в течение 60 минут. Образовавшийся осадок четырежды промывают дистиллированной водой, переносят в сушильный шкаф и сушат при 50°C в течение 24 ч.

Операцию повторяют с другими РЗЭ (опционально). При этом количество $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ и ГМТА остаётся неизменным, а $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ надо взять в количестве примерно 8.8 мг, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 9 мг.

Такой синтез позволяет получить однородные наночастицы диоксида церия размером менее 10 нм в виде твёрдых растворов с другими РЗЭ – $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$, $x = 0.05\text{--}0.2$ [5]. На микрофотографии показаны наночастицы, полученные согласно описанной методике и с тем же содержанием допанта: $\text{Ce}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (а) и $\text{Ce}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (б). С увеличением содержания допантов до 20% размеры частиц $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ уменьшаются от 7 до 4–4.5 нм.



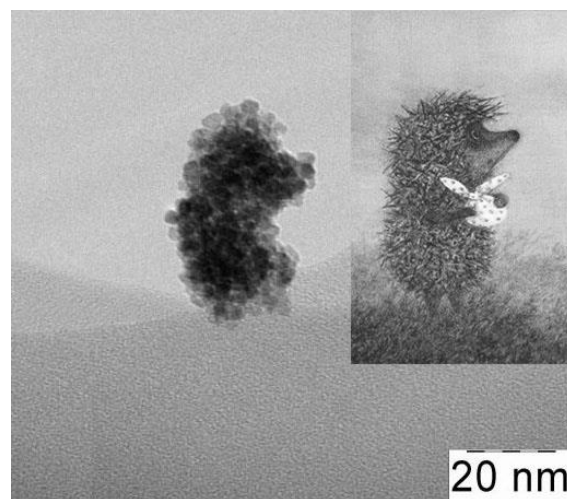
Примечание

Кратное увеличение концентраций исходных реагентов приводит к увеличению количества образующегося твёрдого раствора. При превышении определённой концентрации гексаметилентетрамина смешение исходных растворов приводит к образованию осадка гидроксидов РЗЭ.

Дополнительные факты

■ Если наночастицы $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ отжечь в муфельной печи при 800°C , то при освещении УФ-лампой можно наблюдать их люминесценцию; максимальная яркость свечения наблюдается при содержании европия $x = 0.06$ [6] (по другим данным, при $x = 0.01$ [7]). Твёрдый раствор имеет полосу возбуждения в районе 300–390 нм, связанную с переносом заряда от O^{2-} (2p) к Ce^{4+} (4f), при этом излучение наблюдается в «красном» диапазоне длин волн 570–672 нм за счёт $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_j$ перехода европия.

■ Наночастицы под электронным микроскопом часто располагаются замысловатым образом — включив фантазию, можно увидеть причудливых зверей и птиц. Вот и наночастицы диоксида церия, полученные описанным методом, сложились в кадр из известного мультфильма. А на микрофотографии наночастиц магнетита (см. главу 20) при определённом воображении можно увидеть собаку.



Полезная литература

1. Иванов В. К., Щербаков А. Б., Усатенко А. В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // Успехи химии. 2009. Т. 78 (9). С. 924–941.
2. Chen J., Patil S., Seal S., McGinnis J. F. Rare earth nanoparticles prevent retinal degeneration induced by intracellular peroxides // Nature Nanotechnology. 2006. V. 1 (2). P. 142–150.
3. Schubert D., Dargusch R., Raitano J., Chan S. W. Cerium and yttrium oxide nanoparticles are neuroprotective // Biochemical and Biophysical Research Communications. 2006. V. 342 (1). P. 86–91.
4. Иванов В. К., Баранчиков А. Е., Полежаева О. С. и др. Кислородная нестехиометрия нанокристаллического диоксида церия // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55 (3). С. 364–367.
5. Полежаева О. С., Иванов В. К., Долгополова Е. А. и др. Синтез нанокристаллических твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Eu}$) методом гомогенного гидролиза // Доклады РАН. Сер. Химия. 2010. Т. 433 (2). С. 196–198.
6. Zhou M., Wang X., Jiang G. J. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanopowders // Advanced Materials Research. 2009. V. 79. P. 597–600.
7. Roh J., Hwang S. H., Jang J. Dual-functional $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals for performance-enhanced dye-sensitized solar cells // ACS Applied Materials & Interfaces. 2014. V. 6 (22). P. 19825–19832.

Глава

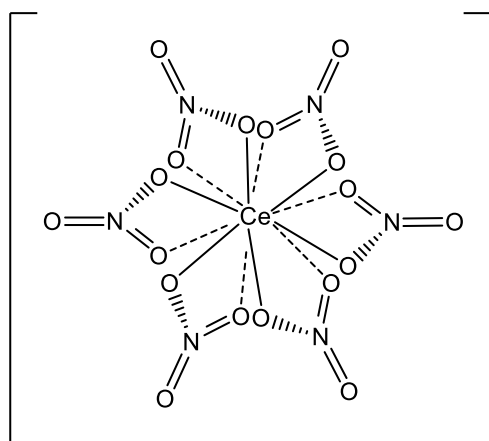
41

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ЗОЛИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИ

Описание объекта исследований

Перспективы применения наночастиц диоксида церия в промышленности, биологии и медицине отмечены в предыдущих главах, там же приведены примеры методик синтеза подобных золей. Как правило, во всех случаях для получения золей, содержащих мелкие наночастицы с узким распределением по размеру, используют всевозможные органические стабилизаторы – в противном случае золи CeO_2 устойчивы только в очень разбавленной форме (0.01 М и ниже). Применение органических стабилизаторов (полимеров, поверхностно-активных веществ) блокирует поверхность наночастиц; при этом дальнейшая модификация таких наночастиц – например, биологически активными веществами – затруднена и требует сложных физико-химических манипуляций по удалению исходных стабилизаторов. Более того, органические стабилизаторы способны восстанавливать Ce(IV) , в результате чего наночастицы CeO_2 в готовом золе имеют переменную стехиометрию, которую трудно контролировать.

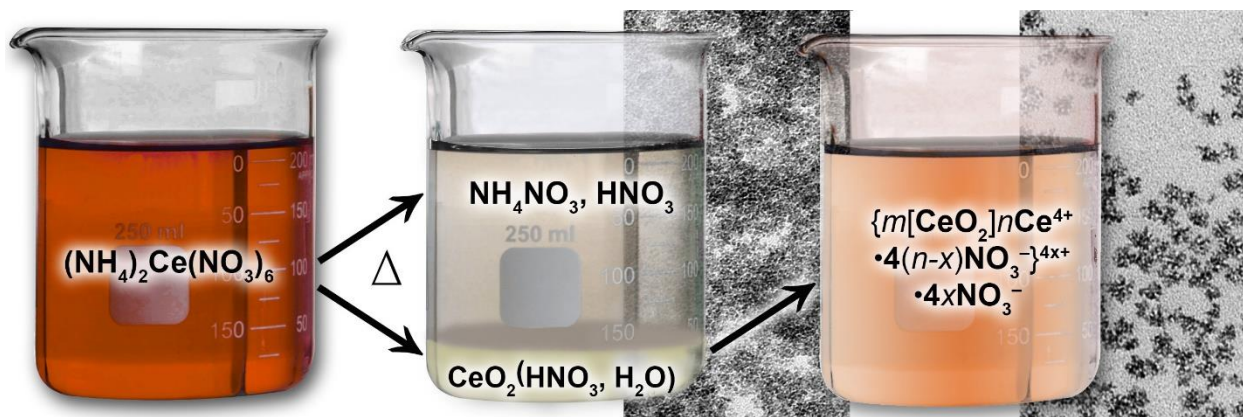
Авторы работы [1] предложили очень простой и удобный метод получения высококонцентрированных золей CeO_2 , в которых церий заведомо находится в степени окисления (IV), не требующий применения дополнительных



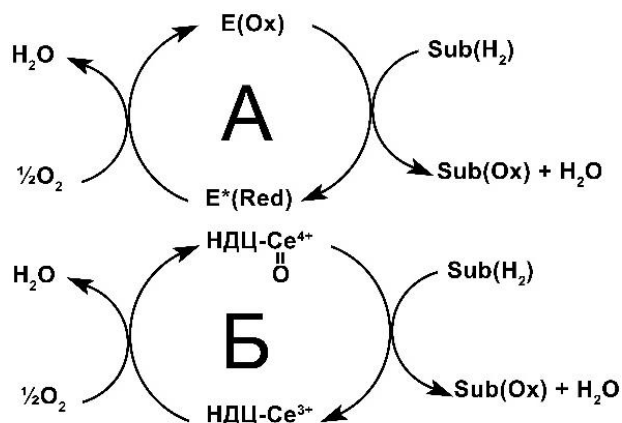
2- стабилизаторов. Метод основан на гидротермальной обработке водорастворимой комплексной соли – церия(IV)-аммония нитрата $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$. В ядре симметричного иона $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (в центре икосаэдра CeO_{12}) находится ион четырёхвалентного церия, который весьма склонен к гидролизу. При гидролизе образуются диоксид церия (в форме коллоидного раствора, стабилизированного

азотной кислотой) и нитрат аммония. По мере образования нитрата аммония, начиная с некоторой концентрации NH_4NO_3 (порог коагуляции золя), наночастицы CeO_2 коагулируют и могут быть отделены от маточного

раствора, промыты и редиспергированы в дистиллированной воде с образованием концентрированного золя.



Такой золь имеет много интересных свойств. Известно, например, что наночастицы диоксида церия способны исполнять роль ферментов оксидоредуктаз (каталазы, пероксидазы, супероксиддисмутазы, оксидазы и пр.). С уменьшением кислородной стехиометрии (соотношения $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) наночастиц CeO_2 возрастает их способность инактивировать гидроксильный радикал (см. главу 32). С увеличением кислородной стехиометрии, наоборот, возрастает каталазоподобная и оксидазоподобная активность наночастиц. Золь, заведомо содержащий только ионы Ce^{4+} , должен обладать высокой оксидазоподобной способностью. На рисунке показана принципиальная схема активности фермента оксидазы (А) и энзимоподобной активности наночастиц CeO_2 (Б) (Sub – субстрат, например краситель).



Описание задачи

Синтез электростатически стабилизированного концентрированного золя CeO_2 , исследование его свойств.

Реактивы, необходимые для работы

1. Церий(IV)-аммоний нитрат, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$.
2. N,N-диэтил-п-фенилендиамин, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.
3. Вода дистиллированная.

4. Азотная кислота, HNO_3 , 0.1 М раствор (опционально).
5. Аммиак водный, NH_4OH , 0.1 М раствор (опционально).
6. Изопропиловый спирт, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (опционально).
7. Этилацетат, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Политетрафторэтиленовый автоклав объёмом 100 мл – 1 шт.
2. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
3. Стеклоанная колба объёмом 100 мл с негерметичной крышкой – 1 шт.
4. Стеклоанный стакан объёмом 100 мл – 2 шт.
5. Стеклоанный стакан объёмом 50 мл – 4 шт.
6. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
7. Сушильный шкаф.
8. Фильтр «синяя лента».
9. Флакон с притёртой пробкой – 1 шт.
10. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт. (опционально).
11. Центрифуга лабораторная (опционально).

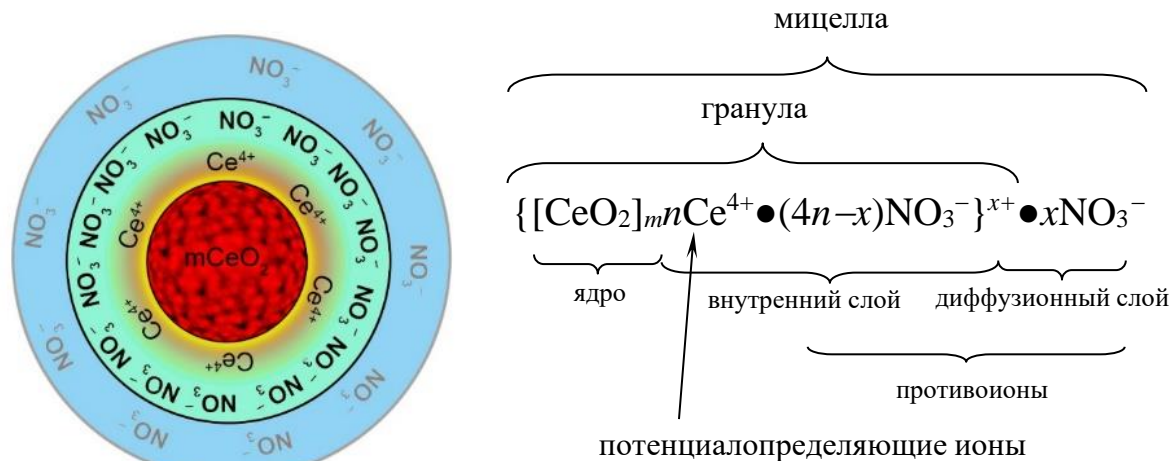
Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Лазерная указка.
3. Электронный микроскоп.
4. Прибор для анализа зольей методом динамического светорассеяния.

Описание эксперимента

В стеклоанный стакан объёмом 100 мл помещают 5.48 г церий-аммоний нитрата и наливают 50 мл дистиллированной воды. После растворения соли образуется ярко-оранжевый раствор. Фильтруют раствор через фильтр «синяя лента» и помещают в автоклав, который герметично закрывают и устанавливают в сушильный шкаф при 95°C. Выдерживают раствор при этой температуре 5–6 часов. За это время на дне образуется видимый осадок, а жидкость светлеет (из тёмно-оранжевой становится светло-жёлтой). Аккуратно сливают надосадочную жидкость (лучше отделить её на

центрифуге в течение 10 минут при 10 000 об/мин), затем в стакан наливают 80 мл воды. Осадок немедленно пептизируется с образованием белёсого золя (прозрачного в тонком слое), содержащего около 0.1 М CeO_2 . При этом образуются электростатически стабилизированные мицеллы диоксида церия:



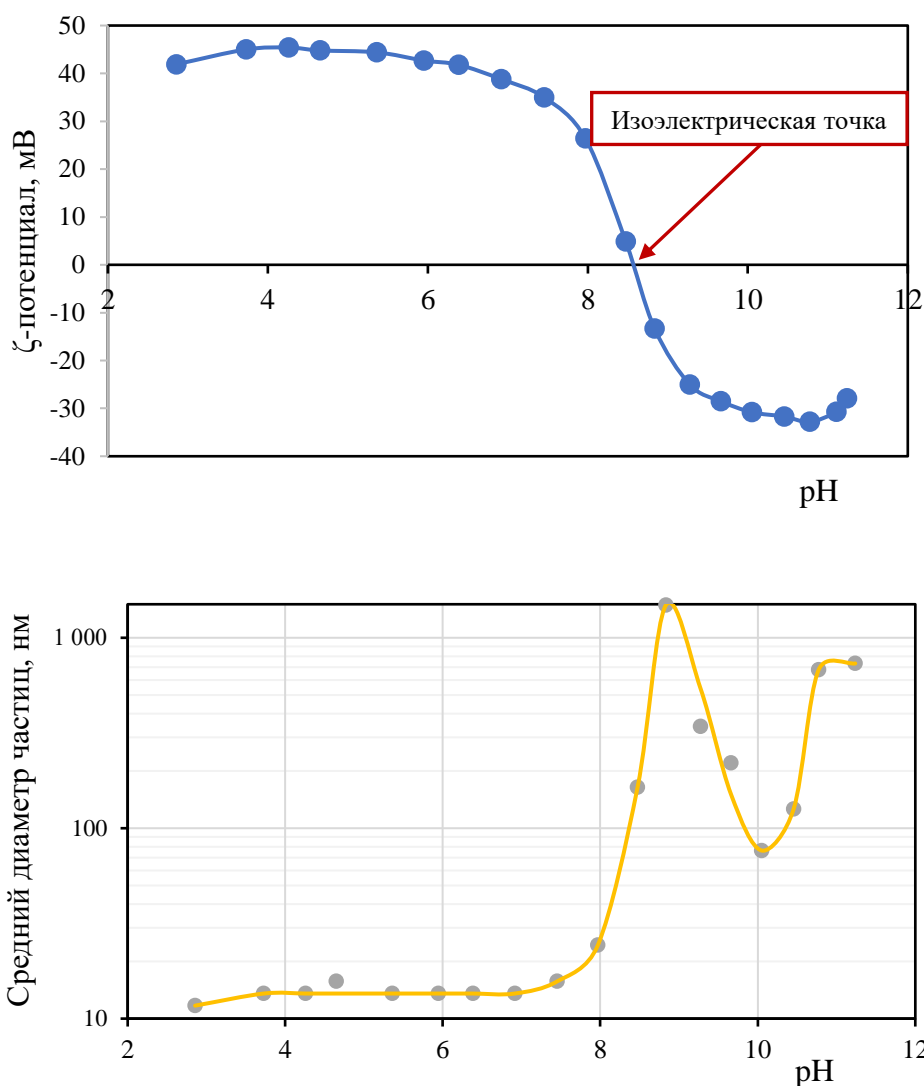
Исследуют полученные наночастицы с помощью доступного оборудования (спектрофотометр, электронный микроскоп и пр.). Золь переливают во флакончик с притёртой пробкой и хранят в тёмном прохладном месте.

Примечания

1. При отсутствии автоклава гидротермальную обработку можно проводить в обычной стеклянной колбе, не допуская закипания раствора. (Внимание! Колба должна быть накрыта крышкой неплотно!)

2. Золи, стабилизированные электростатически, крайне чувствительны к pH раствора. Если исследовать электрокинетические свойства и динамическое светорассеяние золя в зависимости от pH, можно обнаружить, что при определённой кислотности среды дзета-потенциал частиц становится равен нулю, электростатическое отталкивание исчезает и частицы золя коагулируют (слипаются и укрупняются, выпадая в осадок). Зависимость дзета-потенциала и размера частиц от pH для золя CeO_2 , взятого в концентрации 0.01 М, представлена на графиках.





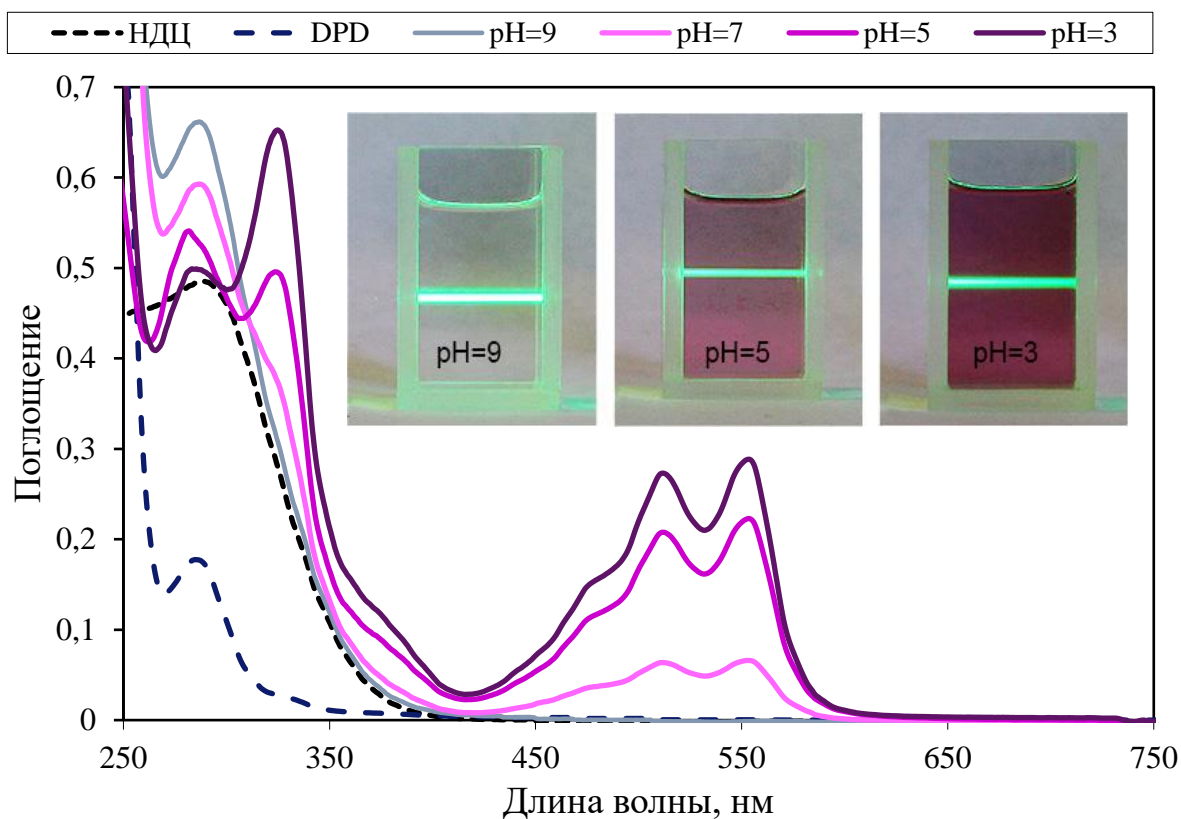
Дополнительные факты

■ При изучении оксидазоподобной активности полученных наночастиц диоксида церия удобно использовать стандартный субстрат для регистрации оксидазы – индикатор N,N-диэтил-п-фенилендиамин (DPD). Бесцветная молекула DPD при взаимодействии с сильными окислителями (либо в присутствии оксидазы) приобретает ярко-малиновую окраску, благодаря чему можно оценивать наличие окислителей/оксидазы в системе качественно и количественно.

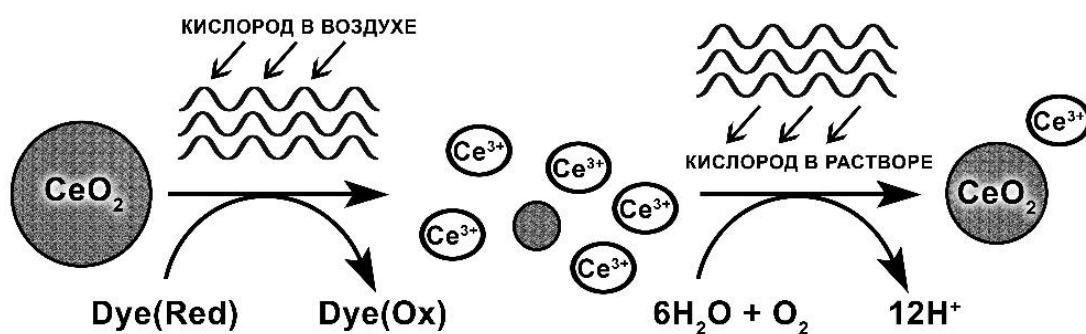
Описание эксперимента

В 3–4 стаканчика объёмом 50 мл налейте по 30 мл 0.01 М раствора DPD. Добавлением 0.1 М раствора кислоты или щёлочи (лучше использовать HNO_3 и NH_4OH , чтобы не вносить в систему посторонние ионы) отрегулируйте значение pH в стаканчиках так, чтобы получить ряд значений, например pH 9,

7, 5, 3. В каждый стаканчик добавьте каплю полученного золя наночастиц CeO_2 , быстро перемешайте и наблюдайте изменение окраски – визуально или с помощью спектрофотометра [2].



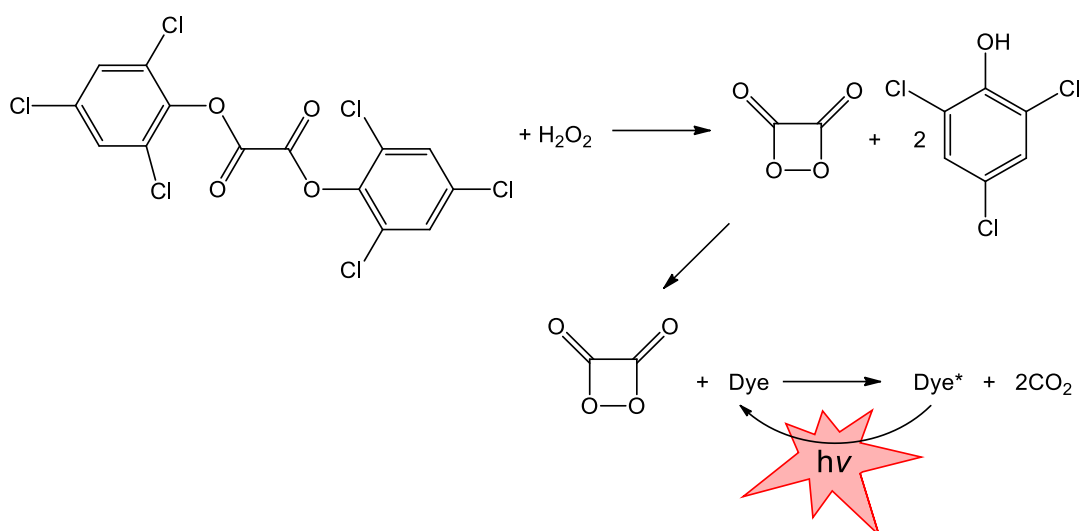
С помощью лазерной указки можно убедиться, что во всех случаях в растворе присутствуют наночастицы диоксида церия (эффект Тиндаля), но в зависимости от pH раствора их окислительная активность принципиально меняется. Вероятный механизм окислительной активности наночастиц CeO_2 в отношении красителя (Dye) представлен на схеме:



■ Синтезированные описанным способом наночастицы диоксида церия могут быть диспергированы в различных растворителях с образованием суспензии или золя (более или менее стабильного – в зависимости от полярности растворителя). Таким образом, свойства CeO_2 , в том числе

антиоксидантные, можно изучить в разных средах. Например, в главе [34](#) мы исследовали инактивацию пероксида водорода в реакции хемилюминесценции люминола в водном растворе с помощью наночастиц CeO_2 , которые содержат большую долю трёхвалентного церия [\[3\]](#). Интересно убедиться, что наночастицы, содержащие только четырёхвалентный церий [\[1\]](#), способны ингибировать окисляющее действие H_2O_2 в апротонном растворителе. Для этих целей весьма показательным является опыт по хемилюминесценции оксалатов.

Оксалаты (эфиры щавелевой кислоты, например ТСПО – бис(2,4,6-трихлорфенил) оксалат) под действием H_2O_2 образуют нестойкий 1,2-диоксетандион, который в присутствии молекулы красителя-люминофора обеспечивает видимую хемилюминесценцию:



Данная реакция весьма чувствительна к всевозможным антиоксидантам и может быть использована для их определения и даже для сравнения антиоксидантной активности. Необходимые для опыта реактивы можно приобрести в специализированной компании, а можно воспользоваться более доступным источником. Указанная химическая реакция реализуется во всевозможных «люминесцентных палочках» (glowsticks) – от светящихся игрушек до профессиональных сигнальных ламп для рыбаков и спасателей, которые легко приобрести в любом магазине сувениров или в хозяйственном магазине.

Лучше всего, конечно, использовать профессиональные изделия, содержащие большое количество реагентов, но опыт хорошо удаётся даже с обычными детскими люминесцентными браслетами.

Для сравнения в качестве «стандарта» используем классический маслорастворимый антиоксидант – токоферола ацетат (витамин Е). Его раствор также весьма доступен: препарат можно купить в любой аптеке.

Описание эксперимента

Для начала необходимо приготовить золь наночастиц CeO_2 в апротонном растворителе (эфире уксусной кислоты – этилацетате). Для этого часть влажного осадка, полученного после стадии гидролиза церий(IV)-аммоний нитрата (содержащего около 100 мг диоксида церия), переносят в стаканчик или пробирку и промывают несколько раз изопропиловым спиртом. Для этого к осадку добавляют 5–10 мл спирта, тщательно взбалтывают и дают отстояться (наночастицы CeO_2 образуют в изопропиловом спирте достаточно устойчивый золь, поэтому процесс отстаивания потребует времени). Затем наночастицы отмывают от спирта с помощью этилацетата. После 2-3 циклов к отмытым наночастицам добавляют 10 мл свежего этилацетата, хорошо встряхивают (оптимально: обрабатывают ультразвуком), отбирают пипеткой 100 мкл полученного золя и переносят в стеклянный стаканчик, куда добавляют ещё 5 мл этилацетата. В два других стаканчика также наливают по 5 мл этилацетата, первый стаканчик используют в качестве контроля, а во второй добавляют 100 мкл раствора витамина Е (например, аптечный 10% масляный раствор).

Согнув люминесцентные палочки, раздавите стеклянные колбочки внутри пластиковых трубок и убедитесь, что палочки светятся с одинаковой яркостью. С помощью лезвия канцелярского ножа аккуратно срежьте кончики палочек (осторожно, содержимое может брызнуть!) и вылейте реагент в стаканчики. Перемешайте покачиванием каждый стаканчик, перелейте содержимое в стеклянные пробирки и наблюдайте за происходящим в затемнённом помещении.

На фотографии приведены результаты описанного эксперимента. Можно видеть, что контрольный раствор имеет яркую хемилюминесценцию (1), которую несколько снижает витамин Е (2); при этом наночастицы CeO_2 полностью гасят свечение в системе (3).



Примечания

1. В данном случае этилацетат играет роль растворителя: реакция хорошо идёт в апротонных средах, но не в водных или спиртовых растворах; попытка такой замены обречена на провал. В коммерческих изделиях в качестве растворителя чаще всего используют эфиры фталевой кислоты (например, диэтилфталат).
2. Компоненты хемилюминесцентной палочки токсичны: пероксид водорода может вызвать ожоги; имеется информация о возможных канцерогенных свойствах ТСРО. Работайте в перчатках и не допускайте попадания реактивов на кожу.

Полезная литература

1. Shcherbakov A. B., Teplonogova M. A., Ivanova O. S. et al. Facile method for fabrication of surfactant-free concentrated CeO_2 sols // Materials Research Express. 2017. V. 4 (5). P. 055008.
2. Щербаков А. Б., Иванова О. С., Спивак Н. Я. и др. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 2016. 474 с.
3. Стоянов А. О., Иванов В. К., Щербаков А. Б. и др. Определение содержания Ce(III) , Ce(IV) в нанодисперсном диоксиде церия химическими методами // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59 (2). С. 132–147.

Глава 42

НАНОЧАСТИЦЫ СУЛЬФИДА ВИСМУТА

Описание объекта исследований

Наночастицы тяжёлых металлов и их соединений перспективны в тераностике (терапии и диагностике) онкологических заболеваний. Например, одна из возможных областей их применения – компьютерная томография (КТ), надёжный способ диагностики опухолей. Известно, что взаимодействие рентгеновского излучения с веществом возрастает с увеличением атомной массы элементов, слагающих вещество (пропорционально третьей степени атомного номера). В качестве контрастного вещества для КТ чаще всего используют соединения йода или наночастицы благородных металлов (золото), однако йод часто вызывает аллергические реакции, а применение благородных металлов ограничено высокой стоимостью. В то же время существует элемент, сочетающий низкую токсичность, невысокую стоимость и хорошее поглощение рентгеновского излучения. Этот элемент – висмут, последний стабильный (нерадиоактивный) элемент в Периодической системе.

Элемент	Атомный номер	К-край, кэВ	Массовый коэффициент поглощения излучения с энергией 100 кэВ, см ² /г
Йод	53	33,17	1,94
Барий	56	37,44	2,20
Гадолиний	64	50,24	3,11
Иттербий	70	61,33	3,88
Тантал	73	67,42	4,30
Золото	79	80,75	5,16
Висмут	83	90,52	5,74

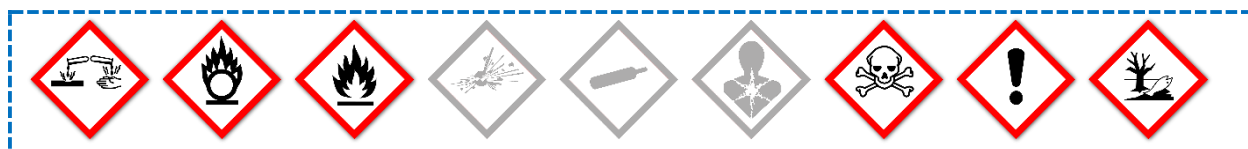
С точки зрения тераностики весьма привлекателен нанодисперсный сульфид висмута [1]. Соединения висмута в виде наночастиц активно исследуют в качестве рентгеноконтрастного вещества для КТ: показано, что наночастицы Bi_2S_3 почти в десять раз эффективнее соединений йода и имеют низкую цитотоксичность [2, 3, 4]. А многофункциональные нанокapsулы на основе сульфида висмута могут использоваться в комбинированной ультразвуковой и радиационной терапии [5].

Описание задачи

Синтез водных золей наночастиц сульфида висмута обменной реакцией в коллоидном растворе.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Нитрат висмута(III) пентагидрат, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
3. Сульфид натрия, Na_2S , 0.1 М раствор.
4. Лимонная кислота моногидрат, $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
5. Водный раствор аммиака, NH_4OH , концентрированный.
6. Изопропиловый спирт, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (опционально).
7. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 1 шт.
2. Стекланный стакан объёмом 500 мл – 2 шт.
3. Стекланная воронка – 1 шт.
4. Фильтровальная бумага.
5. Пипетка объёмом 10 мл – 1 шт.
6. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
7. Магнитная мешалка с нагревом.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.
3. Лазерная указка.

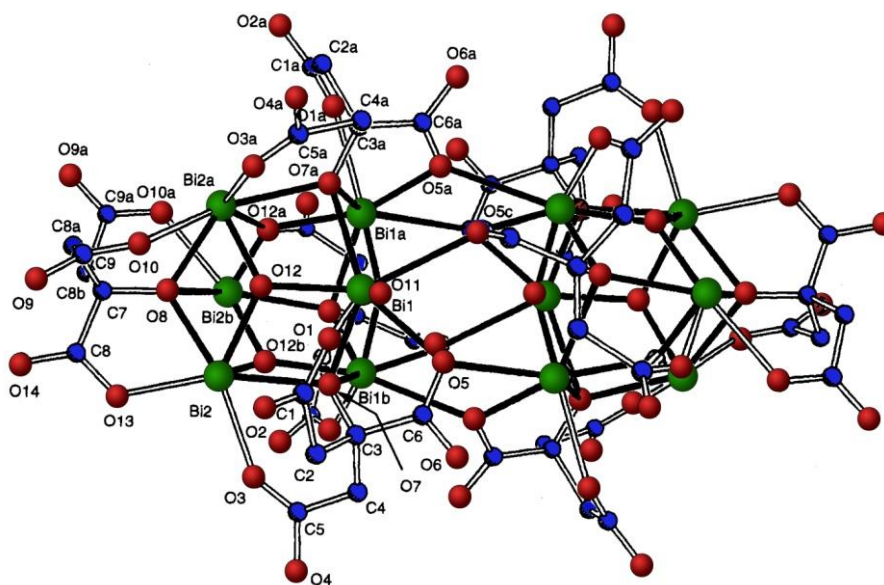
Описание эксперимента

Из-за крайне низкой растворимости ($\text{ПР} = 10^{-97}$) получить наночастицы сульфида висмута можно простой обменной реакцией между любой водорастворимой солью висмута и источником сульфид-иона: $2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3$. Проблема состоит в том, что соли висмута крайне склонны к гидролизу

и устойчивы только в очень кислых растворах, где сульфиды разлагаются с выделением токсичного и неприятно пахнущего сероводорода. Поэтому золь сульфида висмута мы будем получать из коллоидного раствора субцитрата висмута, устойчивого в нейтральной и щелочной среде.

1. Получение золя субцитрата висмута

В маленький стакан помещают 4.6 г (0.01 моля) нитрата висмута, 4 г (0.02 моля) лимонной кислоты и растворяют в 2–3 мл воды (Внимание! Если воды добавить много, нитрат висмута гидролизует и опыт придётся повторять). В большой стакан наливают 400 мл воды (оптимальный вариант: 300 мл воды и 100 мл изопропилового спирта), устанавливают его на мешалку и при интенсивном перемешивании вливают содержимое маленького стакана. Отключают мешалку и фильтруют образовавшуюся белую суспензию. Осадок промывают на фильтре дистиллированной водой и возвращают в большой стакан. Добавляют 200 мл дистиллированной воды, 2 мл концентрированного раствора аммиака и перемешивают до полного растворения. Образуется прозрачный бесцветный 0.05 М золь наночастиц висмута триаммония дицитрата. Раствор фильтруют; при хранении он устойчив.

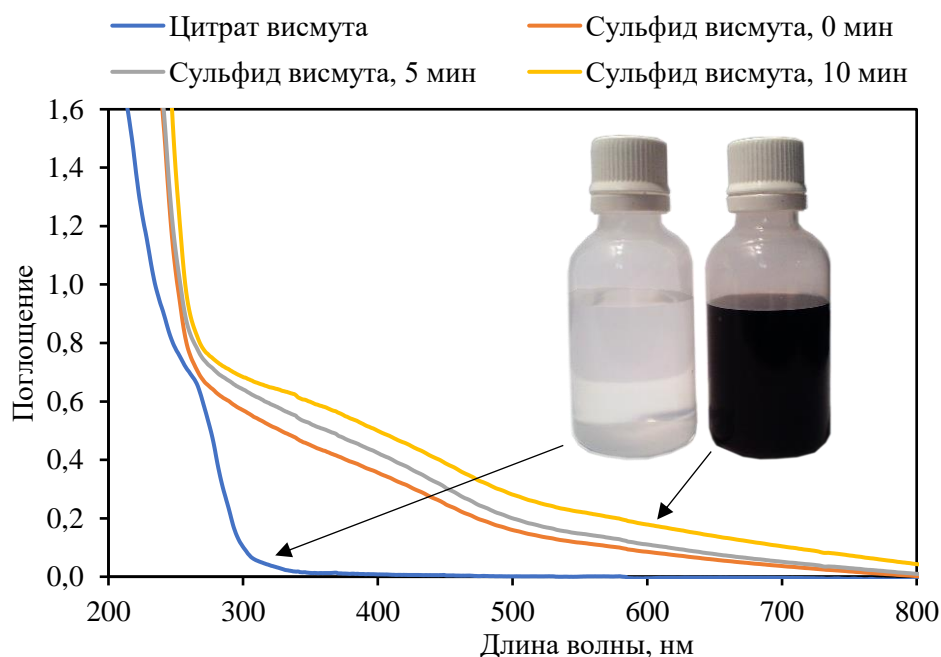


В том, что данный раствор является коллоидным, можно убедиться с помощью лазерной указки (эффект Тиндаля). Наночастицы в растворе имеют размер 2–3 нм и представляют собой кластеры вида $[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{cit})_8]^{12-}$ [6].

2. Получение золя сульфида висмута

В стакан помещают 8 мл полученного коллоидного раствора (0.4 ммоль висмута) и добавляют 190 мл дистиллированной воды. Устанавливают стакан на магнитную мешалку и по каплям вводят 6 мл 0.1 М сульфида натрия (0.6 ммоль серы). Немедленно образуется прозрачный тёмно-коричневый коллоидный раствор наночастиц сульфида висмута. Включают нагрев и перемешивание, цвет раствора при этом углубляется, а наночастицы – укрупняются. Если продолжать нагревание, частицы сульфида висмута выпадают в осадок. Для предотвращения агрегации и выпадения наночастиц в раствор перед началом опыта можно добавить 100 мг ПВП (опционально).

Спектры поглощения исходного раствора коллоидного субцитрата и сульфида висмута при разном времени термообработки представлены на рисунке (внешний вид растворов показан на врезке).



Примечание

Использование изопропилового спирта облегчает формирование и отделение осадка; в процессе синтеза можно обойтись и без него.

Дополнительные факты

■ Ещё в старину частицы соединений висмута широко применяли как краски, грим, косметические средства, что говорит об их низкой токсичности. Так, например, *«на Руси представительницы слабого пола охотно*

пользовались висмутовыми белилами» [7] (основной нитрат висмута в виде частиц микронного размера).

■ Сегодня в косметологии цитрат висмута используют в качестве средства для окрашивания волос — самостоятельно или как компонент восстанавливающего шампуня с «омолаживающим эффектом», обладающего способностью устранять седину (например, торговая марка GrayBan™). При регулярном использовании такого средства коллоидный цитрат висмута проникает в волосяную кутикулу и, реагируя с тиогруппами коллагена, формирует тёмноокрашенные наночастицы сульфида висмута — точно так же, как описано в данной главе.

■ Если осадок цитрата висмута перевести в раствор не аммиаком, а с помощью КОН, то получится коллоидный раствор висмута трикалия дицитрата. Данное соединение широко используется в терапии различных язвенных заболеваний желудочно-кишечного тракта (торговые марки Де-Нол®, Вис-Нол®, Гастро-Норм®, Вентрисол®, Новобисмол® и пр.) и является, пожалуй, самым распространённым в клинической практике нанопрепаратом, разрешённым даже для детей.

Полезная литература

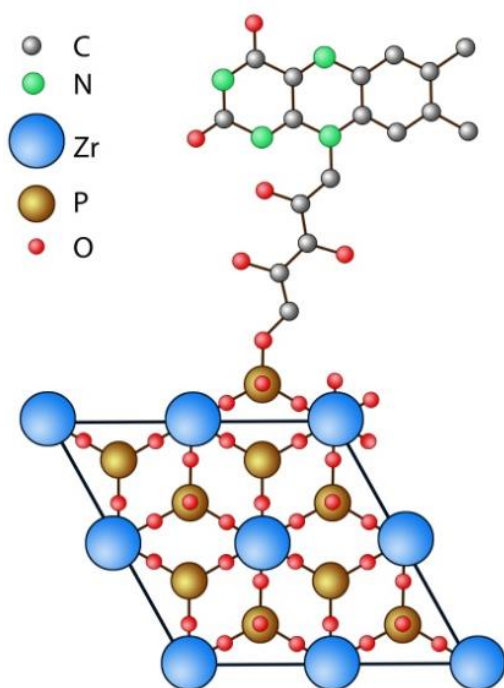
1. Ma J., Yang J., Jiao L. et al. Bi₂S₃ nanomaterials: morphology manipulation and related properties // Dalton Transactions. 2011. V. 40 (39). P. 10100–10108.
2. Chen J., Yang X. Q., Meng Y. Z. et al. In vitro and in vivo CT imaging using bismuth sulfide modified with a highly biocompatible Pluronic F127 // Nanotechnology. 2014. V. 25 (29). P. 295103.
3. Fang Y., Peng C., Guo R. et al. Dendrimer-stabilized bismuth sulfide nanoparticles: synthesis, characterization, and potential computed tomography imaging applications // Analyst. 2013. V. 138 (11). P. 3172–3180.
4. Kinsella J. M., Jimenez R. E., Karmali P. P. et al. X-Ray computed tomography imaging of breast cancer by using targeted peptide-labeled bismuth sulfide nanoparticles // Angewandte Chemie International Edition. 2011. V. 50 (51). P. 12308–12311.
5. Yao M., Ma M., Chen Y. et al. Multifunctional Bi₂S₃/PLGA nanocapsule for combined HIFU/radiation therapy // Biomaterials. 2014. V. 35 (28). P. 8197–8205.
6. Asato E., Katsura K., Mikuriya M. et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of bismuth citrate compounds and the bismuth-containing ulcer-healing agent colloidal bismuth subcitrate (CBS). 4. Crystal structure and solution behavior of a unique dodecanuclear cluster (NH₄)₁₂[Bi₁₂O₈(cit)₈](H₂O)₁₀ // Inorganic Chemistry. 1995. V. 34 (9). P. 2447–2454.
7. Венецкий С. И. Командировка в космос (висмут) // О редких и рассеянных (Рассказы о металлах). М.: Металлургия, 1980. С. 184.

Глава 43

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Описание объекта исследований

Для визуализации биологических объектов требуются новые материалы, в том числе наноматериалы, которые могли бы играть роль люминесцентных меток. Сегодня учёные активно исследуют четыре основных класса люминесцентных наночастиц: 1) квантовые точки полупроводников; 2) оксиды и нерастворимые соли (ванадаты, фториды), допированные редкоземельными элементами; 3) углеродные точки и 4) органо-неорганические гибриды. Гибридные материалы представляют собой альтернативный класс люминесцентных наночастиц, состоящих из нелюминесцирующей неорганической матрицы (оксида кремния, фосфата кальция и пр.), в которую инкапсулирован флуоресцентный органический краситель (например, феноксазин, Найл Ред, родамин, флуоресцеин и пр.). Хорошим примером органо-неорганического гибридного материала является композит рибофлавина с фосфатом циркония.



Рибофлавин, или витамин В₂, – люминесцентный органический краситель природного происхождения, в животных клетках находится в виде рибофлавин-5'-фосфата (флавинмоноклеотид, ФМН, FMN). Фосфат циркония – одно из наименее растворимых неорганических соединений ($K_{sp} = 10^{-132}$ [1]), отличается низкой цитотоксичностью и в виде наночастиц применяется в том числе для доставки лекарственных веществ.

Наночастицы на основе фосфата циркония и ФМН могут представлять интерес в биологических исследованиях – не только в качестве люминесцентной метки, но и как биологически активная композиция, участвующая в редокс-процессах. Например, ФМН является более сильным окислителем, чем никотинамидадениндинуклеотид, так как может принимать

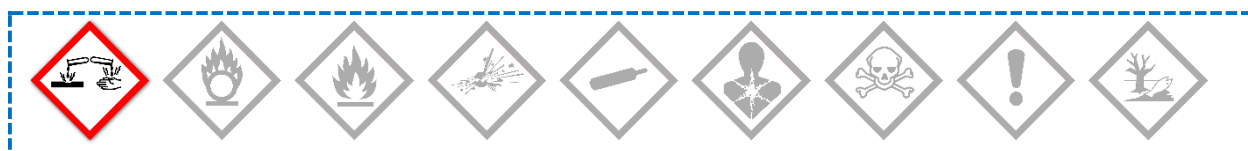
сразу два электрона [2]. Люминесценция ФМН в разных степенях окисления отличается как по цвету, так и по интенсивности.

Описание задачи

Синтез гибридных наночастиц фосфата циркония и ФМН.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Оксихлорид циркония(IV) (циркони́л хлорид) октагидрат, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
3. Рибофлавин-5'-монофосфат, Na-соль, моногидрат, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{NaO}_9\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
4. Ортофосфорная кислота, H_3PO_4 , концентрированная (85%).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 100 мл – 1 шт.
2. Мерный цилиндр объёмом 200 мл – 1 шт.
3. Пипетка объёмом 10 мл – 1 шт.
4. Весы электронные лабораторные 2-го класса точности.
5. Магнитная мешалка.
6. Центрифуга.

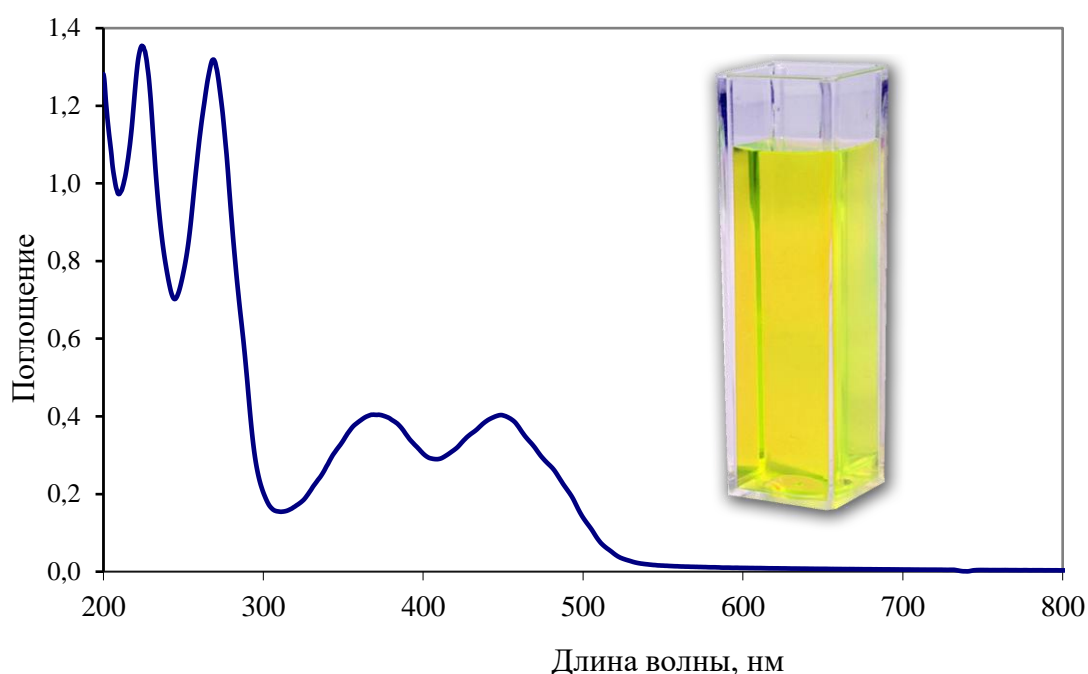
Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Электронный микроскоп.
2. Люминесцентный спектрофотометр.
3. Биологический люминесцентный (конфокальный) микроскоп, культура клеток.

Описание эксперимента

Синтез гибридных наночастиц $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)]_{1-x}(\text{FMN})_x$ проводят по модифицированному методу, описанному в [3]. В стакан наливают 45 мл дистиллированной воды и растворяют в ней 100 мг оксихлорида циркония (около 40 мг в пересчёте на ZrO_2). Устанавливают стакан на магнитную мешалку и при интенсивном перемешивании вводят в него раствор 20 мг ФМН

в 5 мл воды, а затем по каплям добавляют раствор 40 мг фосфорной кислоты (85%) в 10 мл воды. Продолжают перемешивание 5 минут, затем переносят раствор в пробирки и центрифугируют (25 000 об/мин, 20 минут). Осадок повторно суспендируют в воде, процедуру очистки центрифугированием повторяют до тех пор, пока надосадочная жидкость не станет бесцветной. Очищенный от примесей оранжевый осадок легко пептизируется, его растворяют в 20 мл дистиллированной воды и хранят в прохладном, защищённом от света месте. При необходимости его исследуют или используют в биологических опытах. Спектр поглощения полученных гибридных наночастиц и внешний вид водного коллоидного раствора приведены на рисунке.



Примечания

1. Если осадок плохо пептизируется, в раствор соли циркония перед добавлением ФМН и фосфорной кислоты можно добавить немного (1-5 мг) цитрата натрия. Помимо стабилизации это приведёт также к некоторому усилению люминесценции полученного золя.
2. ФМН используют в медицине в качестве препарата, который регулирует окислительно-восстановительные процессы, принимает участие в белковом, жировом и углеводном обмене, а также в поддержании нормальной зрительной функции глаза и синтезе гемоглобина. В том случае если рибофлавин-5'-монофосфат как химический реактив недоступен, его

препаративную форму (раствор для инъекций) можно приобрести в аптеке; присутствующие в растворе стабилизаторы и микропримеси не мешают проведению синтеза и не сказываются на свойствах готового золя.

Дополнительные факты

■ Рибофлавин является фотосенсибилизатором, способным избирательно накапливается в опухолевых клетках и генерировать АФК при облучении [4]. Если вместо циркония в данном эксперименте использовать эквимольное количество гафния, полученный композит может иметь перспективы при радиационной (радиодинамической) терапии опухолей.

Полезная литература

1. Dean J. A. // Lange's Handbook of Chemistry. N.Y.: McGraw-Hill, Inc., 1992.
2. Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В. Биохимия человека. В 2 т. М.: Мир, 2004. Т. 1. 381 с.
3. Roming M., Lünsdorf H., Dittmar K. E. J., Feldmann C. $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{1-x}(\text{FMN})_x$: quick and easy synthesis of a nanoscale luminescent biomarker // Angewandte Chemie International Edition. 2010. V. 49 (3). P. 632–637.
4. Khaydukov E. V. et al. Riboflavin photoactivation by upconversion nanoparticles for cancer treatment // Scientific reports. 2016. V. 6(1). P. 1-9.

Глава

44

НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА
МАРГАНЦА

Описание объекта исследований

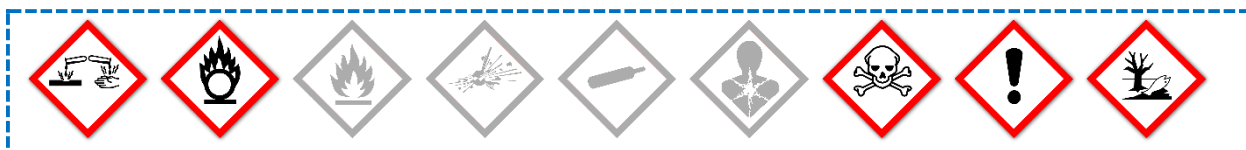
Диоксид марганца – один из наиболее интересных с практической точки зрения неорганических материалов, который благодаря наличию у него многочисленных полиморфных кристаллических модификаций и ещё более разнообразной морфологии частиц может быть успешно использован в составе катализаторов, биосенсоров, адсорбентов, а также в источниках тока, в составе биологически активных материалов, ионообменных материалов, суперконденсаторов, фотокатализаторов и пр.

Описание задачи

Гидротермально-микроволновой синтез наночастиц диоксида марганца в разных полиморфных модификациях.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Перманганат калия, KMnO_4 (ос. ч.).
3. Нитрит натрия, NaNO_2 (ос. ч.).
4. Серная кислота, H_2SO_4 (99.999%), 0.5 М.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 500 мл – 1 шт.
2. Стекланный стакан объёмом 100 мл – 6 шт.
3. Тефлоновый автоклав объёмом 100 мл – 6 шт.
4. Бюретка для титрования объёмом 20 мл – 1 шт.
5. Весы электронные лабораторные 3-го класса точности.
6. Магнитная мешалка.

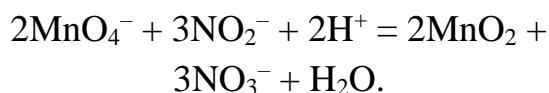
7. Прецизионный pH-метр, оснащённый универсальным электродом и термокомпенсатором (например, Crison GLP 22).
8. Установка для гидротермально-микроволновой обработки (например, Berghof Speedwave MWS four).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Растровый электронный микроскоп.
2. Порошковый рентгеновский дифрактометр.

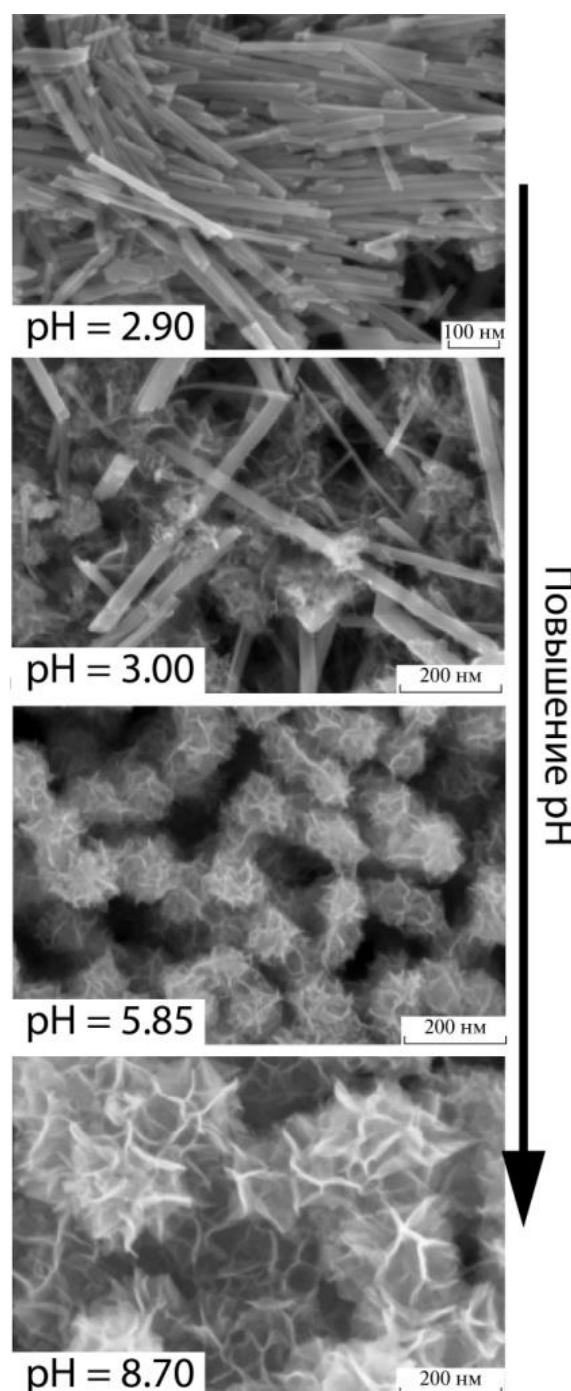
Описание эксперимента

При смешении растворов перманганата калия и нитрита натрия происходит формирование плохо оседающего рентгеноаморфного осадка диоксида марганца:



С целью кристаллизации MnO_2 проводят обработку осадка при повышенных температуре и давлении. Поскольку в химической реакции восстановления перманганат-иона участвуют протоны, процесс крайне чувствителен к кислотности среды; изменяя значение pH, можно управлять кинетикой формирования, фазовым составом и габитусом образующихся нанокристаллов (см. рисунок).

Образцы нанодисперсного диоксида марганца синтезируют по следующей методике [1]. 180 мг KMnO_4 растворяют в 114 мл дистиллированной воды, отдельно растворяют 114 мг NaNO_2 , также в 114 мл дистиллированной воды. После смешения полученных растворов отбирают аликвоты объёмом 68 мл и с



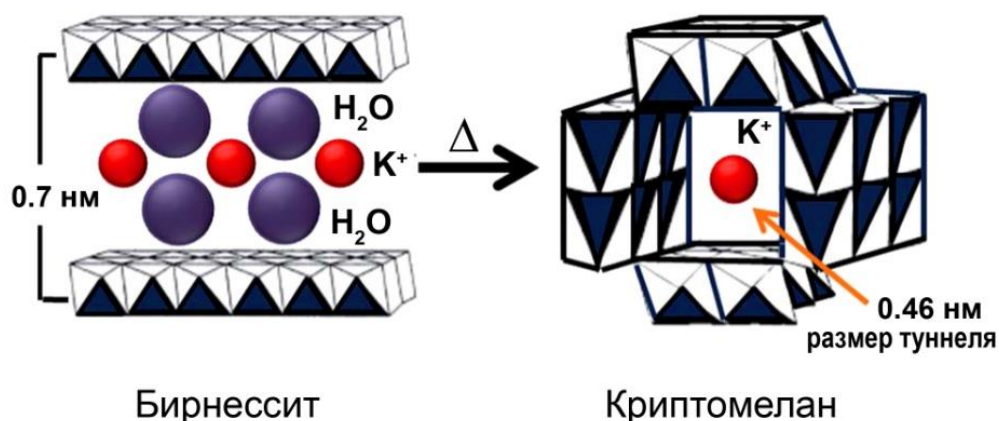
помощью бюретки к аликвотам медленно добавляют 0.5 М раствор серной кислоты до достижения заданного значения кислотности раствора (рекомендуемый диапазон pH от 2 до 9). Значение pH растворов непрерывно контролируют с помощью pH-метра. При добавлении кислоты к раствору, содержащему KMnO_4 и NaNO_2 (стартовое значение кислотности растворов pH 8.9), формируются плохо седиментирующие тёмные осадки. Полученные суспензии помещают в тефлоновые автоклавы ёмкостью 100 мл (степень заполнения ~70%) и подвергают гидротермально-микроволновой обработке при 170°C в течение 20 минут. Скорость нагрева должна составлять примерно 70 град/мин. После завершения обработки автоклавы извлекают и охлаждают на воздухе. Осадки отделяют декантацией, несколько раз промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе при температуре 60°C.

Примечание

В зависимости от кислотности среды изменяются фазовый состав и внешний вид наночастиц диоксида марганца. Образцы, полученные при $\text{pH} \leq 3.90$, имеют вид наностержней длиной 150–200 нм и толщиной 15–20 нм и по фазовому составу отвечают криптомелану ($\alpha\text{-MnO}_2$), однако уже при незначительном изменении pH (до 3.00) наряду с $\alpha\text{-MnO}_2$ начинает образовываться разупорядоченный бирнессит ($\delta\text{-MnO}_2$). В слабокислых средах формируется только бирнессит, а при синтезе в щелочной среде степень его кристалличности (упорядоченность слоёв) заметно возрастает.

Дополнительные факты

Размером и формой наночастиц диоксида марганца можно управлять не только посредством изменения pH, но также с помощью температуры гидротермально-микроволновой обработки [2]. При термообработке бирнессит может переходить в криптомелан [3]:



Полезная литература

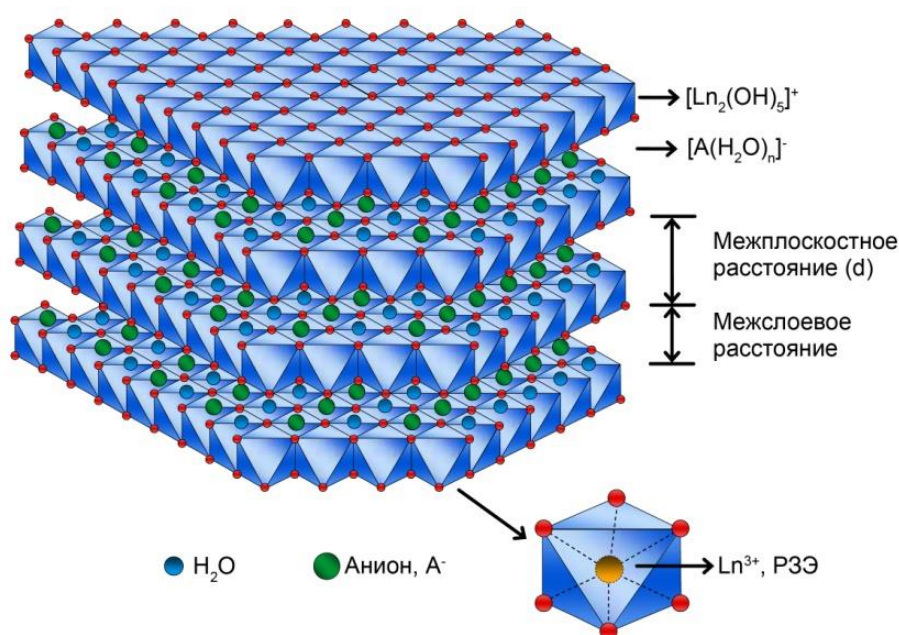
1. Коротков Р. Ф., Баранчиков А. Е., Бойцова О. В., Иванов В. К. Синтез нанокристаллических бирнессита и криптомелана методом гидротермально-микроволновой обработки // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60 (11). С. 1419–1424.
2. Бойцова О. В., Шекунова Т. О., Баранчиков А. Е. Синтез нанокристаллического диоксида марганца в условиях гидротермально-микроволновой обработки // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60 (5). С. 612–617.
3. Subramanian N., Viswanathan B., Varadarajan T. K. A facile, morphology-controlled synthesis of potassium-containing manganese oxide nanostructures for electrochemical supercapacitor application // RSC Advances. 2014. V. 4 (64). P. 33911–33922.

Глава 45

СЛОИСТЫЙ ГИДРОКСОНИТРАТ ГАДОЛИНИЯ

Описание объекта исследований

Сравнительно недавно был открыт новый класс наноматериалов – слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) состава $[\text{Ln}_2(\text{OH})_5]^+[\text{A}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, где Ln – лантанид, A – Cl^- , NO_3^- [1, 2, 3, 4]. Их строение схематически представлено на рисунке, в слоях чередуются соединенные мостиковыми OH-группами цепочки 8- и 9-координированных катионов лантанидов, координационная сфера которых имеет соответственно геометрию квадратной антипризмы и додекаэдра.



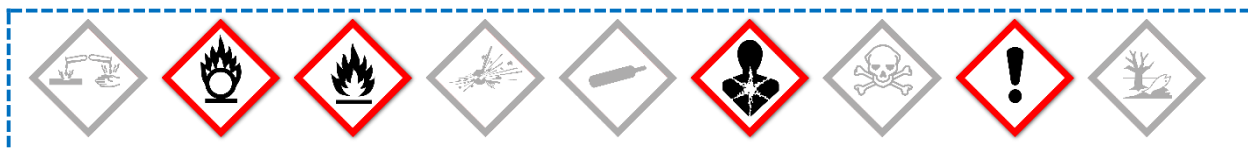
Значительный интерес к СГ РЗЭ, проявляемый во всем мире, связан в первую очередь с возможностью сочетания особых свойств лантанидов (оптических, магнитных, каталитических) и внедренных (интеркалированных) в межслоевое пространство лигандов для создания многофункциональных материалов (например, органо-неорганических гибридов, см. главу 43). Так, интеркалированные СГ гадолиния могут выступать одновременно в качестве контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ), нейтрон-захватной терапии и флуоресцентной томографии [5, 6, 7].

Описание задачи

Синтез слоистого гидроксонитрата гадолиния гидротермально-микроволновым (ГТМВ) методом [8].

Реактивы, необходимые для работы

8. Гадолиния(III) нитрат 6-водный, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
9. Натрия нитрат, NaNO_3 .
10. Гексаметиленetetрамин (уротропин, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$).
11. Европия (III) нитрат 5-водный, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (опционально).
12. Формамид, HCONH_2 (опционально).
13. Вода дистиллированная.



Оборудование, необходимое для работы:

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 1 шт.
2. Мерный цилиндр объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Стекланная палочка – 1-2 шт.
4. Пипетка объёмом 5 мл -1 шт.
5. Весы электронные лабораторные 3-го класса точности.
6. Установка микроволновой термообработки (например, Berghof Speedwave MWS-3).
7. Политетрафторэтиленовые автоклавы объёмом 100 мл – 2 шт.
8. Установка для ультразвуковой обработки (опционально).
9. Стекланные пластинки 2x2 см – 2 шт (опционально).
10. Муфельный шкаф (опционально).

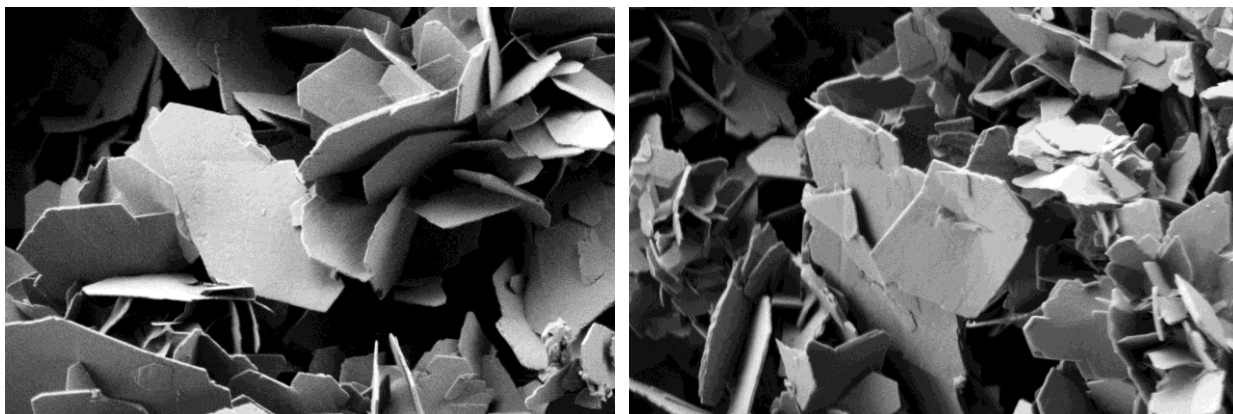
Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

7. Спектрофотометр;
8. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

К 10 мл 0.1 М водного раствора $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляют 10 мл 0.1 М водного раствора NaNO_3 и 10 мл 0.13 М водного раствора гексаметилентетрамина.

Полученную реакционную смесь помещают в тефлоновый автоклав емкостью 100 мл (степень заполнения ~30%) и подвергают гидротермально-микроволновой обработке при 180°C в течение 1-30 мин (скорость нагрева 30°/мин). После проведения синтеза автоклав охлаждают на воздухе; образовавшийся осадок отделяют декантацией, несколько раз промывают дистиллированной водой и затем сушат при температуре 60°C. Пример продуктов, полученных при обработке в течение 1 мин (слева) и 30 мин (справа), показан на микрофотографии:



Примечание

Увеличение температуры и длительности гидротермально-микроволновой обработки приводит к разупорядочению слоистой структуры слоистых гидроксидов.

Синтезированные ГТМВ-методом образцы СГ гадолиния проявляют анионообменные свойства. В частности, в полученный слоистый гидроксонитрат можно интеркалировать додецилсульфат-анион $C_{12}H_{25}SO_3^-$ и многие другие органические анионы.

Дополнительные факты

■ Аналогичным способом можно получать слоистые гидроксонитраты других РЗЭ (европия, тербия, иттрия и пр.), а также их твердые растворы [9, 10, 11].

■ Термообработкой допированного европием СГ гадолиния, нанесенного на поверхность стеклянной пластины, можно получить прозрачное люминесцентное покрытие [11]. Для этого необходимо провести вышеописанный процесс, используя в качестве исходной смесь 9.5 мл 0.1 М раствора нитрата гадолиния и 0.5 мл 0.1 М раствора нитрата европия. Готовый продукт после промывки и высушивания в количестве 200 мг переносят в

стеклянный стакан и диспергируют в 100 мл формамида, для чего раствор перемешивают на магнитной мешалке в течение 2-3 дней. При этом происходит процесс эксфолиации (расслаивания): молекулы формамида входят в межслоевое пространство и расщепляют слоистый гидроксонитрат на отдельные двухмерные частицы, при этом образуется полупрозрачный коллоидный раствор. Для ускорения процесса раствор можно обработать ультразвуком; в этом случае прозрачный золь образуется в течение 20 минут, однако может произойти нежелательное гелирование системы.

Параллельно готовят стеклянные пластинки размером 2х2 см. Их промывают сначала водой с использованием любого моющего средства для посуды, затем смесью спирта с HCl (1:1) и, наконец, концентрированной серной кислотой. В завершении пластинки тщательно споласкивают дистиллированной водой и высушивают в эксикаторе.

Полученный коллоидный раствор СГ в формамиде в объемах 200 мкл и 500 мкл наносят на две пластины и высушивают при комнатной температуре. Стеклянные пластины с полупрозрачным покрытием переносят в муфельную печь и выдерживают 5 ч при 600 °С, затем извлекают и охлаждают до комнатной температуры. На поверхности пластин формируется ультратонкое прозрачное покрытие $Gd_2O_3:Eu$, ярко люминесцирующее при УФ-освещении ($\lambda_{возб} \approx 254$ нм) [11].

Полезная литература

1. Haschke J. M. Preparation, phase equilibriums, crystal chemistry, and some properties of lanthanide hydroxide nitrates //Inorganic Chemistry. – 1974. – Т. 13. – №. 8. – С. 1812-1818.
2. McIntyre L. J., Jackson L. K., Fogg A. M. $Ln_2(OH)_5NO_3 \cdot xH_2O$ (Ln= Y, Gd– Lu): A Novel Family of Anion Exchange Intercalation Hosts //Chemistry of Materials. – 2007. – Т. 20. – №. 1. – С. 335-340.
3. Gándara F. et al. Layered Rare-Earth Hydroxides: A Class of Pillared Crystalline Compounds for Intercalation Chemistry //Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – Т. 45. – №. 47. – С. 7998-8001.
4. Tronto J. et al. Conducting polymers/layered double hydroxides intercalated nanocomposites //Materials Science-Advanced Topics. – 2013. – С. 3-30.
5. Stefanakis D., Ghanotakis D. F. Synthesis and characterization of gadolinium nanostructured materials with potential applications in magnetic resonance imaging, neutron-capture therapy and targeted drug delivery //Journal of Nanoparticle Research. – 2010. – Т. 12. – №. 4. – С. 1285-1297.
6. Lee B. I. et al. Synthesis of colloidal aqueous suspensions of a layered gadolinium hydroxide: a potential MRI contrast agent //Dalton Transactions. – 2009. – №. 14. – С. 2490-2495.

7. Yoon Y. et al. Surface modification of exfoliated layered gadolinium hydroxide for the development of multimodal contrast agents for MRI and fluorescence imaging //Advanced Functional Materials. – 2009. – Т. 19. – №. 21. – С. 3375-3380.
8. Yapryntsev A. D. et al. Synthesis of gadolinium hydroxo nitrate under microwave-hydrothermal treatment conditions //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – Т. 59. – №. 12. – С. 1383-1391.
9. Yapryntsev A. D. et al. High-yield microwave synthesis of layered $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot x H_2O$ materials //CrystEngComm. – 2015. – Т. 17. – №. 13. – С. 2667-2674.
10. Baranchikov A. E. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Layered Europium Hydroxynynitrate, $Eu_2(OH)_5NO_3 \cdot xH_2O$ //Current Microwave Chemistry. – 2016. – Т. 3.
11. Lee K. H. et al. Transparent Gd_2O_3 : Eu phosphor layer derived from exfoliated layered gadolinium hydroxide nanosheets //Chem. Commun. – 2010. – Т. 46. – №. 9. – С. 1461-1463.

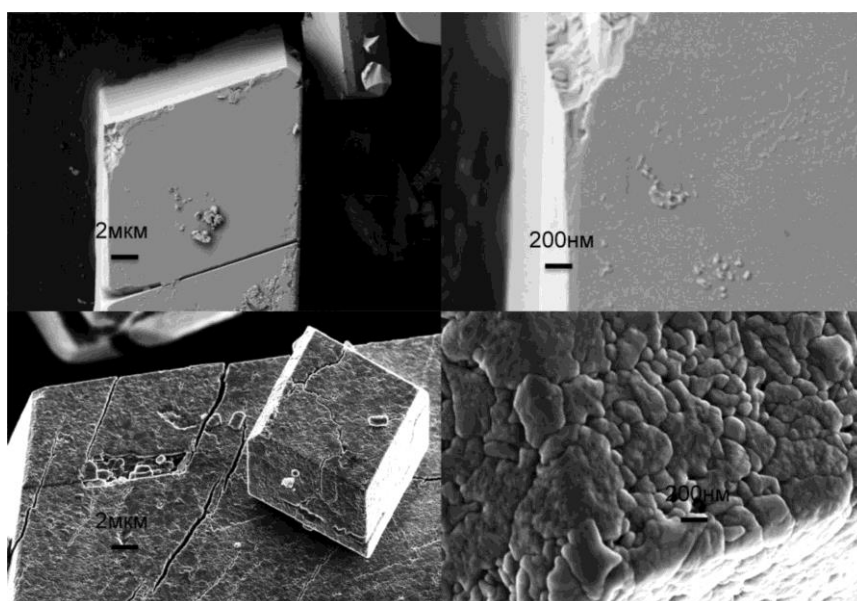
Глава 46

ПСЕВДОМОРФОЗЫ И ЗОЛИ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Описание объекта исследований

Триоксид вольфрама представляет собой полупроводник с шириной запрещённой зоны в пределах 2.50–3.25 эВ. С недавнего времени наночастицы и тонкие плёнки WO_3 [1] привлекают большое внимание исследователей с целью применения в микро- и оптоэлектронике [2], для создания сенсibilизированных красителями солнечных элементов [3] и светодиодов на квантовых точках [4], в фотокатализе [5] и фотоэлектрокатализе [6], в качестве основного катализатора при фотолизе воды [7, 8] и окислении метанола [9], а также в составе анодных материалов для литий-ионных батарей [10]. Наноматериалы на основе WO_3 имеют перспективу применения в экологических и биомедицинских приложениях, в качестве фотокатализаторов при очистке сточных вод [11], уничтожении бактерий [12] и снижении уровня CO_2 при сжигании углеводородного топлива [13]. В качестве электрохромного материала WO_3 также используется в так называемых «умных окнах» для энергоэффективных зданий [14], для производства плоских дисплеев, оптической и флэш-памяти (устройств записи-чтения-стирания) и т. д.

Описание задачи



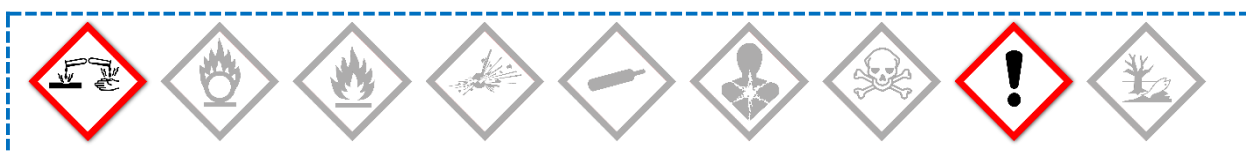
Паравольфрамат
аммония

Триоксид вольфрама,
сформировавшийся в
результате термолиза
паравольфрамата
аммония

Синтез наночастиц и золей триоксида вольфрама. Методика интересна тем, что агрегаты наночастиц WO_3 образуются при термическом разложении кристаллов паравольфрамата аммония и наследуют их габитус (явление псевдоморфизма); при последующей ультразвуковой обработке полученных псевдоморфоз в воде образуются стабильные золи наночастиц WO_3 .

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Паравольфрамат аммония тетрагидрат, $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.).
3. Щавелевая кислота, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 1 шт.
2. Весы электронные лабораторные 2-го класса точности.
3. Муфельная печь с алундовым (карборундовым) тиглем.
4. Ультразвуковая ванна.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Электронный микроскоп.

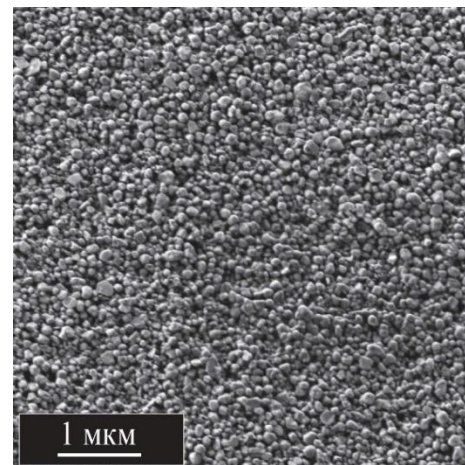
Описание эксперимента

500 мг паравольфрамата аммония загружают в тигель и помещают в муфельную печь (не накрывают во избежание образования вольфрамовых бронз). Печь нагревают до 700°C в течение 1 часа и выдерживают при этой температуре в течение ещё 1 часа. Затем печь охлаждают, тигель с образцом извлекают. Половину содержимого тигля оставляют для дальнейших исследований, вторую половину переносят в стакан, добавляют 20 мл дистиллированной воды и помещают в ультразвуковую ванну. После ультразвукового диспергирования в течение 120 минут образуется устойчивый золь наночастиц триоксида вольфрама. Для повышения стабильности золя в раствор перед УЗ-обработкой можно добавить 100 мг щавелевой кислоты или декстран (см. примечание 2). Полученные золи можно

использовать для нанесения тонких плёнок WO_3 на различные подложки (например, на стекло) или для биомедицинских приложений.

Примечания

1. Полученные в результате отжига образцы представляют собой однофазный нанокристаллический триоксид вольфрама со структурой ReO_3 . Изменяя температуру в муфельной печи, можно варьировать размер получаемых нанокристаллов WO_3 . Так, наночастицы, полученные обработкой в течение 10 минут при 600°C имеют средний размер 90 нм (см. микрофотографию [15]), а при 800°C – 120 нм.



2. Для повышения стабильности наночастиц WO_3 в биологических средах авторы [15] предложили использовать декстран. Как нестабилизированный, так и стабилизированный декстраном золи оксида вольфрама проявляют низкую цитотоксичность и низкую генотоксичность как в отношении стволовых, так и злокачественных клеток, и лишь незначительно снижают их метаболическую активность в исследованном диапазоне концентраций (от 0,2 до 200 мкг/мл). Полученные данные подтверждают возможность применения коллоидных растворов оксида вольфрама для целей тераностики.

Дополнительные факты

■ Триоксид вольфрама является самым устойчивым из оксидов вольфрама. Он имеет плотность 7.2 г/см^3 , плавится при температуре 1470°C , после 800°C заметно возгоняется. Данный оксид можно назвать уникальным с точки зрения его физических свойств: это один из немногих известных оксидов, который претерпевает множество кристаллографических переходов при температурах, близких к комнатной. Фазовые превращения WO_3 достаточно сложны, к настоящему времени известно не менее 5 фаз состава WO_3 [16]. Фазовые переходы при нагревании происходят по схеме: моноклинная фаза II ($\epsilon\text{-WO}_3$, $< -43^\circ\text{C}$) → триклинная фаза ($\delta\text{-WO}_3$, от -43 до 17°C) → моноклинная фаза I ($\gamma\text{-WO}_3$, от 17 до 330°C) → орторомбическая фаза ($\beta\text{-WO}_3$, от 330 до 740°C) → тетрагональная фаза ($\alpha\text{-WO}_3$, $> 740^\circ\text{C}$).

Полезная литература

1. Soultanidis N., Zhou W., Kiely C. J., Wong M. S. Solvothermal synthesis of ultrasmall tungsten oxide nanoparticles // *Langmuir*. 2012. V. 28 (51). P. 17771–17777.
2. Santato C., Odziemkowski M., Ulmann M., Augustynski J. Crystallographically oriented mesoporous WO₃ films: synthesis, characterization, and applications // *Journal of the American Chemical Society*. 2001. V. 123 (43). P. 10639–10649.
3. Zheng H., Tachibana Y., Kalantar-zadeh K. Dye-sensitized solar cells based on WO₃ // *Langmuir*. 2010. V. 26 (24). P. 19148–19152.
4. Wood V., Panzer M., Halpert J. et al. Selection of metal oxide charge transport layers for colloidal quantum dot LEDs // *ACS Nano*. 2009. V. 3 (11). P. 3581–3586.
5. Srinivasan A., Miyauchi M. Chemically stable WO₃ based thin-film for visible-light induced oxidation and superhydrophilicity // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012. V. 116 (29). P. 15421–15426.
6. Ahmed S., Hassan I. A. I., Roy H., Marken F. Photoelectrochemical transients for chlorine / hypochlorite formation at “roll-on” nano-WO₃ film electrodes // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. V. 117 (14). P. 7005–7012.
7. Walter M. G., Warren E. L., McKone J. R. et al. Solar water splitting cells // *Chemical Reviews*. 2010. V. 110 (11). P. 6446–6473.
8. Waller M. R., Townsend T. K., Zhao J. et al. Single-crystal tungsten oxide nanosheets: photochemical water oxidation in the quantum confinement regime // *Chemistry of Materials*. 2012. V. 24 (4). P. 698–704.
9. Cui X., Shi J. L., Chen H. R. et al. Platinum/mesoporous WO₃ as a carbon-free electrocatalyst with enhanced electrochemical activity for methanol oxidation // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008. V. 112 (38). P. 12024–12031.
10. Yin J., Cao H., Zhang J. et al. Synthesis and applications of γ -tungsten oxide hierarchical nanostructures // *Crystal Growth & Design*. 2013. V. 13 (2). P. 759–769.
11. Chen Q. P., Li J. H., Zhou B. X. et al. Visible-light responsive photocatalytic fuel cell based on WO₃/W photoanode and Cu₂O/Cu photocathode for simultaneous wastewater treatment and electricity generation // *Environmental Science & Technology*. 2012. V. 46 (20). P. 11451–11458.
12. Wang P., Huang B., Qin X. et al. Ag/AgBr/WO₃·H₂O: visible-light photocatalyst for bacteria destruction // *Inorganic Chemistry*. 2009. V. 48 (22). P. 10697–10702.
13. Chen X., Zhou Y., Liu Q. et al. Ultrathin, single-crystal WO₃ nanosheets by two-dimensional oriented attachment toward enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon fuels under visible light // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. V. 4 (7). P. 3372–3377.
14. Li D., Wu G., Gao G. et al. Ultrafast coloring-bleaching performance of nanoporous WO₃–SiO₂ gasochromic films doped with Pd catalyst // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2011. V. 3 (12). P. 4573–4579.
15. Han, B., Popov, A. L., Shekunova, T. O. et al. Highly crystalline WO₃ nanoparticles are nontoxic to stem cells and cancer cells // *Journal of Nanomaterials*. 2019. V. 2019. 13 pp.
16. Zheng H., Ou J. Z., Strano M. S. et al. Nanostructured tungsten oxide – properties, synthesis, and applications // *Advanced Functional Materials*. 2011. V. 21 (12). P. 2175–2196.

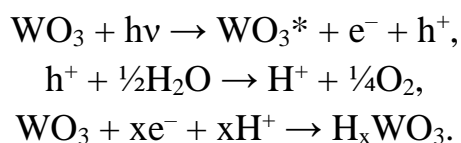
Глава 47

ФОТОХРОМНЫЙ ЗОЛЬ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Описание объекта исследований

Фотохромизм – явление обратимого изменения окраски вещества под действием света (ИК, видимого, УФ). Различают физический и химический фотохромизм: физический фотохромизм возникает в результате перехода атомов или молекул из основного состояния в возбуждённое, при этом изменение окраски обусловлено изменением заселённости электронных уровней; химический фотохромизм обусловлен внутри- и межмолекулярными обратимыми фотохимическими реакциями.

Триоксид вольфрама – полупроводник с химическим типом фотохромизма [1, 2]. Стехиометрический WO_3 (соединение лимонно-жёлтого цвета) под действием света обратимо восстанавливается с образованием яркоокрашенных продуктов [3]:



Желтый ↔ Серо-голубой ↔ Голубой ↔ Синий ↔ Фиолетовый ↔ Коричневый

С уменьшением размера частиц скорость и полнота протекания фотохимических реакций WO_3 увеличиваются, особенно легко данный процесс идёт в водных золях (гидратированные наночастицы WO_3).

Описание задачи

Синтез и исследование свойств прозрачного фотохромного золь триоксида вольфрама, стабилизированного поливинилпирролидоном.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.

2. Вольфрамат натрия дигидрат, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
3. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$.
4. Катионообменная смола в Н-форме (например, Amberlite IR120).
5. Соляная кислота, HCl , 1 М раствор (опционально).
6. Индигокармин, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.
2. Цилиндрическая делительная воронка объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Штатив лабораторный.
4. Стекланная палочка – 1 шт.
5. Мерный цилиндр объёмом 250 мл – 1 шт.
6. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
7. pH-индикаторная бумага.
8. Магнитная мешалка с нагревом.
9. Сушильный шкаф (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Электронный микроскоп.
2. Спектрофотометр.
3. Лазерная указка УФ-диапазона.

Описание эксперимента

Используем метод, описанный в работе [4].

1. Получение золя триоксида вольфрама

Делительную воронку закрепляют на штативе в вертикальном положении, на дно воронки помещают кусочек неплотной ткани (чтобы шарики ионообменной смолы не проходили через сливное отверстие) и загружают катионообменную смолу в объёме 200 мл. Опционально: если смола находится не в Н-форме, её необходимо сначала обработать соляной кислотой и тщательно промыть до нейтральной реакции выходящей промывной воды.

Далее заполняют делительную воронку дистиллированной водой и закрывают сливной кран.



1.65 г вольфрамата натрия (0.005 моля) растворяют в 150 мл дистиллированной воды. Подставляют под делительную воронку стакан. Открывают сливной кран воронки таким образом, чтобы расход воды составлял не более 1–2 капель в секунду. По мере вытекания воды через верхнее отверстие делительной воронки понемногу добавляют раствор $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. С помощью индикаторной бумаги периодически контролируют значение pH раствора, вытекающего из воронки. Как только бумага начнёт окрашиваться в оранжевый цвет (pH раствора снизится до значения <5), меняют стакан под делительной воронкой и начинают отбор элюата. Когда раствор вольфрамата натрия закончится, в воронку начинают добавлять дистиллированную воду. При этом продолжают контролировать значение pH выходящего из воронки раствора; как только индикаторная бумага перестаёт окрашиваться (pH раствора повышается до значения >6), кран делительной воронки закрывают и отбор прекращают.

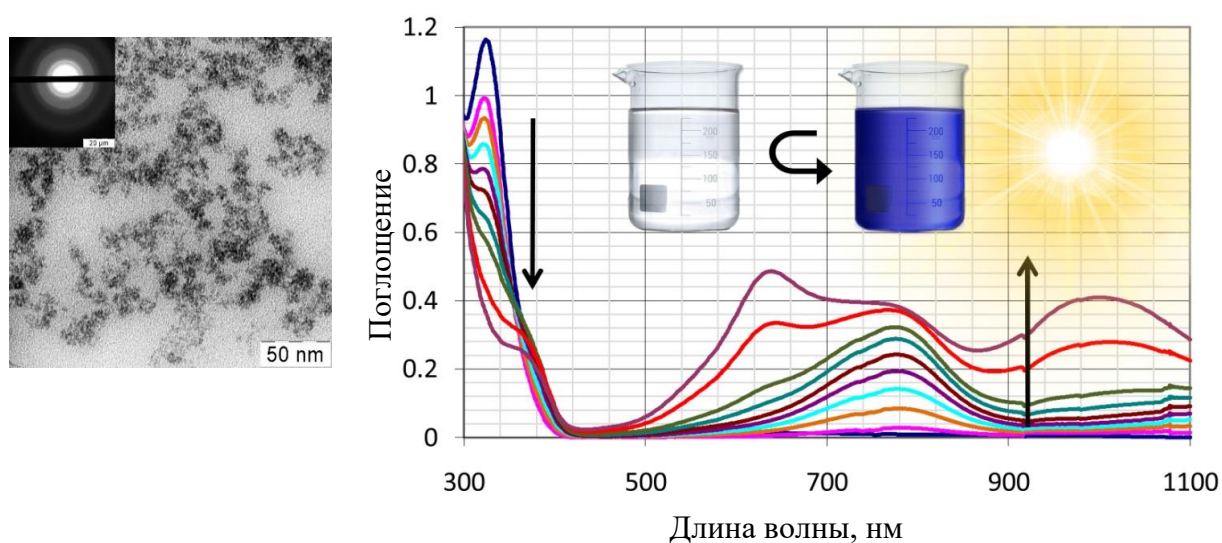
В результате образуется около 200 мл раствора, содержащего примерно 1 г WO_3 в виде вольфрамовой кислоты.

В стакан с полученным раствором добавляют 4 г поливинилпирролидона, устанавливают его на магнитную мешалку и перемешивают до полного растворения полимера. После этого включают нагрев и продолжают перемешивание раствора (не доводя до кипения) в течение 2–3 часов, в результате чего раствор частично упаривается (до $\sim 1/2$ первоначального объёма), а из вольфрамовой кислоты формируется золь гидратированного триоксида вольфрама, стабилизированный ПВП.

Полученный золь охлаждают и переносят в ёмкость для дальнейшего хранения. Исследуют свойства золя с помощью доступного оборудования (спектрофотометр, электронный микроскоп).

2. Наблюдение фотохромных свойств золь триоксида вольфрама

5–10 мл полученного золя помещают в стеклянный стакан и разбавляют дистиллированной водой до 100–200 мл, отмечают прозрачность и бесцветность раствора. Устанавливают стакан вблизи источника яркого света (например, на освещённый солнцем подоконник). В течение нескольких минут жидкость в стакане последовательно становится голубой, ярко-синей, а потом и тёмно-синей. Если убрать стакан с подоконника в слабоосвещённое место, в течение нескольких минут золь обесцветится, и содержимое стаканчика будет опять напоминать обычную воду. Данный процесс обесцвечивания и окрашивания золя можно повторять многократно.



Примечания

1. Поливинилпирролидон выполняет функцию регулятора роста и стабилизатора наночастиц триоксида вольфрама. Если не использовать полимер, примерно через сутки прозрачное бесцветное содержимое стаканчика (золь) приобретёт бело-жёлтый непрозрачный вид (перейдёт в гель или выпадет в осадок).
2. С течением времени даже в присутствии ПВП полученный золь стареет: наночастицы WO_3 объединяются и укрупняются. При этом фотохромные свойства частиц ухудшаются.
3. Вместо Amberlite IR120 можно использовать любую доступную смолу сильнокатионного типа. Например, такую смолу можно извлечь из бытового фильтра для умягчения воды. При этом смола должна быть переведена в Н-

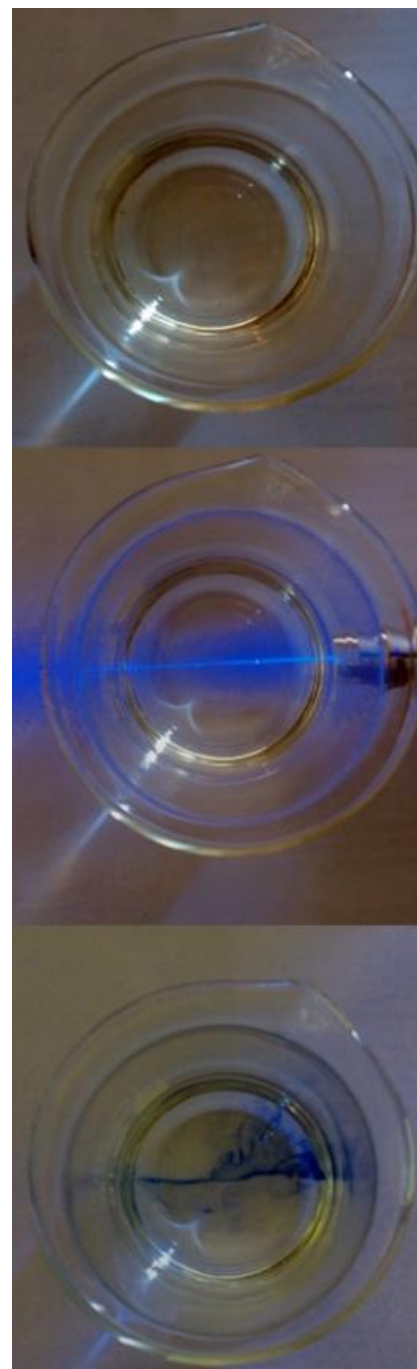
форму обработкой раствором сильной (соляной) кислоты (с последующей промывкой).

4. Если под рукой имеется лазерная указка, работающая в УФ-диапазоне (405 нм), с полученным золем WO_3 можно провести ещё несколько любопытных экспериментов. Например, при пропускании лазерного луча через бесцветный золь после выключения лазера в растворе остаётся синяя полоса, которая в результате диффузионных процессов постепенно расплывается. На листке фильтровальной бумаги, предварительно смоченном полученным золем и высушенном, можно [писать](#), используя в качестве «ручки» тот же УФ-лазер. Тёмно-синие буквы остаются видимыми в течение нескольких часов, а потом исчезают. Такую фотохромную бумагу можно использовать многократно.

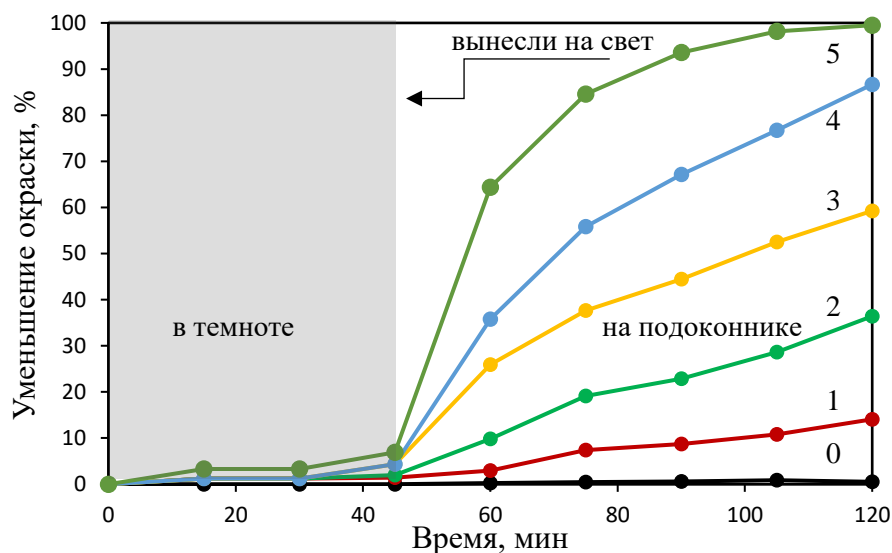
5. Полученный золь можно упарить и полностью высушить в сушильном шкафу при температуре не выше $80^{\circ}C$. Образовавшийся прозрачный композит наночастиц и полимера также обладает фотохромными свойствами, при этом скорость обесцвечивания композита «в блоке» гораздо меньше, чем в виде тонкой плёнки или золя.

6. Полученный золь можно зарядить в пустой картридж струйного принтера и наносить фотохромные изображения на любые подходящие поверхности. Такое изображение будет проявляться каждый раз, когда надпись будет подвергнута воздействию прямых солнечных лучей. (Внимание! Это может привести к поломке принтера!)

7. Полученный золь обладает фотокаталитическими свойствами, т. е. способен ускорять разложение под действием света различных соединений – например, органических красителей. Можно провести несложный эксперимент: в два стаканчика налить раствор красителя индигокармина, в один добавить несколько капель золя оксида вольфрама и поставить оба стаканчика на



освещаемый солнцем подоконник. Через несколько минут краситель в стаканчике с золем полностью обесцветится. На рисунке показана динамика разложения красителя (0.25 мМ) в темноте и на свету в присутствии WO_3 в разной концентрации: 0 – 0 мМ (контроль), 1 – 0.015 мМ, 2 – 0.03 мМ, 3 – 0.06 мМ, 4 – 0.09 мМ, 5 – 0.18 мМ [4].



Дополнительные факты

Окраска нестехиометрического триоксида вольфрама – пример поверхностного плазмонного резонанса [5], вызванного появлением носителей заряда в полупроводнике (как и в случае нестехиометрического сульфида меди, см. главу 18).

Полезная литература

1. He T., Yao J. Photochromic materials based on tungsten oxide // Journal of Materials Chemistry. 2007. V. 17 (43). P. 4547–4557.
2. Guo C., Yin S., Sato T. Tungsten oxide-based nanomaterials: morphological-control, properties, and novel applications // Reviews in Advanced Sciences and Engineering. 2012. V. 1 (3). P. 235–263.
3. Weil M., Schubert W. D. The beautiful colours of tungsten oxides // Newsletter. 2013. June. P. 1–9.
4. Popov A. L., Zholobak N. M., Balko O. I. et al. Photo-induced toxicity of tungsten oxide photochromic nanoparticles // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 2018. V. 178. P. 395–403.
5. Manthiram K., Alivisatos A. P. Tunable localized surface plasmon resonances in tungsten oxide nanocrystals // Journal of the American Chemical Society. 2012. V. 134 (9). P. 3995–3998.

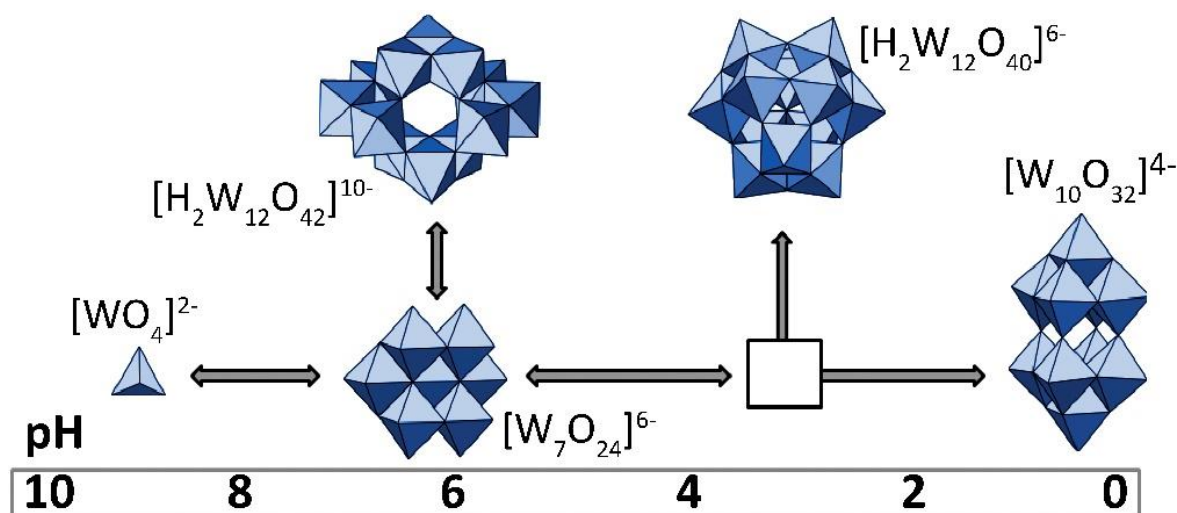
Глава 48

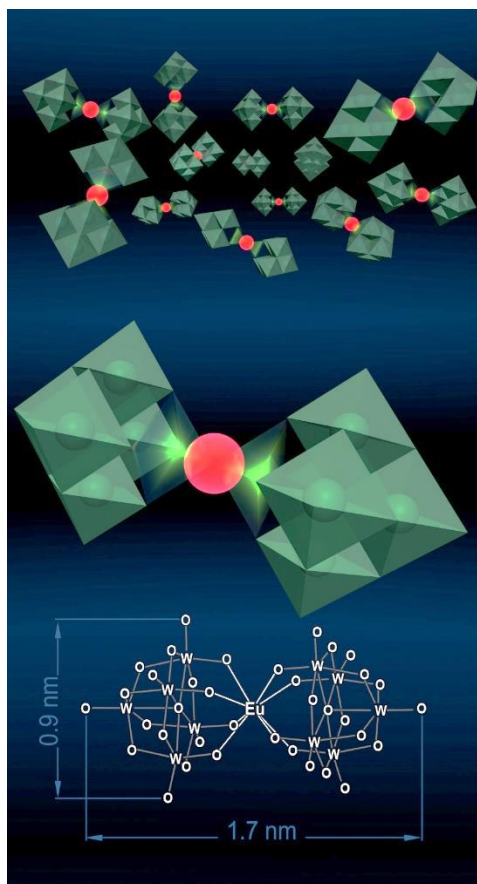
ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ

Описание объекта исследований

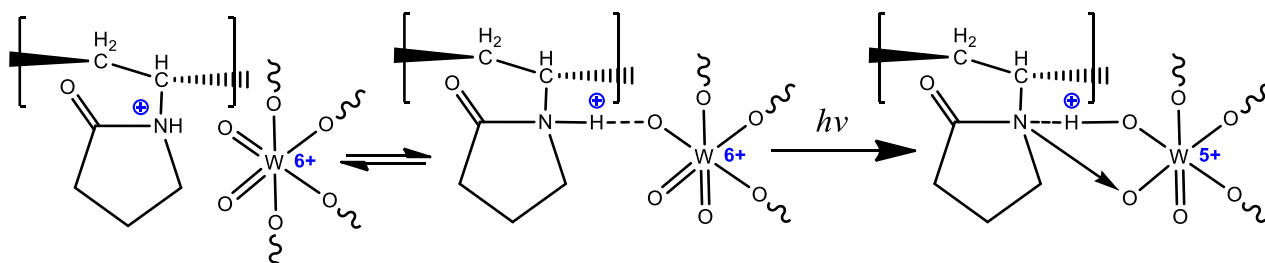
Полиоксометаллаты (ПОМ) – нанометровые металлооксидные многозарядные полианионы с уникальными химическими и физическими свойствами. Благодаря своему симметричному «ажурному» строению и способности к самоорганизации, ПОМ представляют большой интерес как конструкционные блоки в различных нанокompозитах, молекулярных кластерах и структурах более высокого порядка [1], включая металл-органические гибридные материалы и каркасные структуры (metal-organic frameworks, MOF). С прикладной точки зрения ПОМ перспективны в качестве всевозможных катализаторов, в составе солнечных батарей и других систем получения и хранения энергии, фотовольтаики и микроэлектроники, как электрохромный и фотохромный материал [2], а также в биомедицине (в том числе для терапии рака, вирусных и других заболеваний) [3].

Большинство известных ПОМ синтезируют в растворах методом самосборки, при этом критическим параметром, определяющим строение ПОМ, является значение pH раствора во время синтеза. Например, для поливольфраматов показана такая схема [4]:





Декавольфраматы Пикокка-Уикли [5] являются одним из самых простых и наиболее изученных типов ПОМ. Эффективный перенос энергии от двух лакунарных лигандов декавольфрамата $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ к центральному иону европия приводит к интенсивной люминесценции (квантовый выход 0.8-0.9 [6]), что позволяет визуально регистрировать образование данного ПОМ в системе. В присутствии соответствующих темплатов (например, полимеров) такой ПОМ способен формировать структуры более высокого порядка, обладающие интересными свойствами. Например, альбумин усиливает люминесценцию [7], а поливинилпирролидон (ПВП) способствует проявлению фотохромизма:

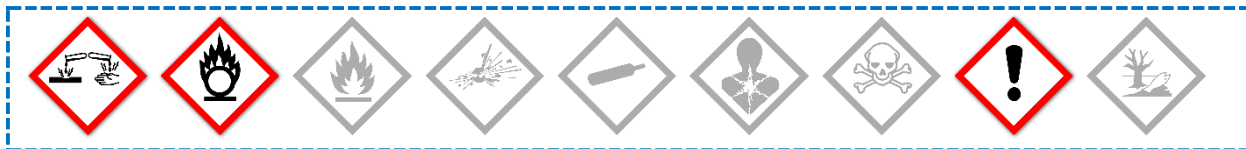


Описание задачи

Синтез и исследование свойств ПОМ Пикокка-Уикли – декавольфрамата европия.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Вольфрамат натрия дигидрат, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
3. Европия хлорид, гексагидрат, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
4. Уксусная кислота CH_3COOH .
5. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 2 шт.
2. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
3. Пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
4. pH-метр лабораторный.
5. Магнитная мешалка с подогревом.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

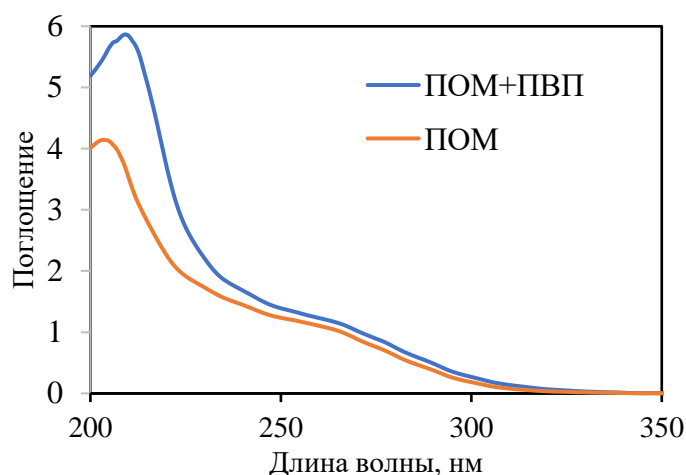
1. УФ-лампа Вуда.
2. Кварцевая (медицинская) ВУФ-лампа.
3. Спектрофотометр.
4. Набор пробирок на штативе (предпочтительно кварцевых).

Описание эксперимента

В стекланный стакан взвешивают 9.9 г. $\text{Na}_2\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 ммоль) и растворяют в 25 мл воды. Помещают в стакан якорь магнитной мешалки, устанавливают на мешалку, включают перемешивание, погружают в раствор электрод pH-метра и (без нагревания) небольшими порциями по каплям добавляют уксусную кислоту до $\text{pH}=6.9-7.1$. Извлекают электрод, включают нагрев мешалки, доводят температуру раствора до 80-90 °С, после чего также по каплям добавляют в него 5 мл 0.6 М хлорида европия (3 ммоль). Каждую последующую каплю следует добавлять только после того, как содержимое стакана становится полностью прозрачным. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и выдерживают 10-12 ч (см. Примечание 1). Выпавшие бесцветные кристаллы $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают или отделяют декантацией. Полученный ПОМ можно хранить в твёрдом виде или растворить в воде для дальнейших исследований.

Опционально. Растворить полученные кристаллы в 80 мл воды, разделить раствор на две части по 40 мл, в одну из частей добавить 3 г ПВП. Исследовать свойства полученного золя ПОМ и его ПВП-композита с помощью доступного оборудования.

Наблюдение оптических и фотохромных свойств ПОМ



Спектры поглощения зольей ПОМ и ПОМ-ПВП очень похожи, однако УФ луч лазерной указки (длина волны 405 нм) по-разному взаимодействует с этими золями: в чистом ПОМ наблюдается характерная для европия красная люминесценция, а в ПОМ-ПВП преобладает сине-зелёная полоса (на фото один луч проходит слева направо через два флакончика). При освещении кварцевой лампой (дальний ультрафиолет, УФ-С) оба полученных ПОМ демонстрируют примерно одинаковые люминесцентные свойства (ПОМ-ПВП выглядит чуть ярче), однако при освещении лампой Вуда (ближний ультрафиолет, УФ-А) их люминесценция существенно отличается (см. рисунок).

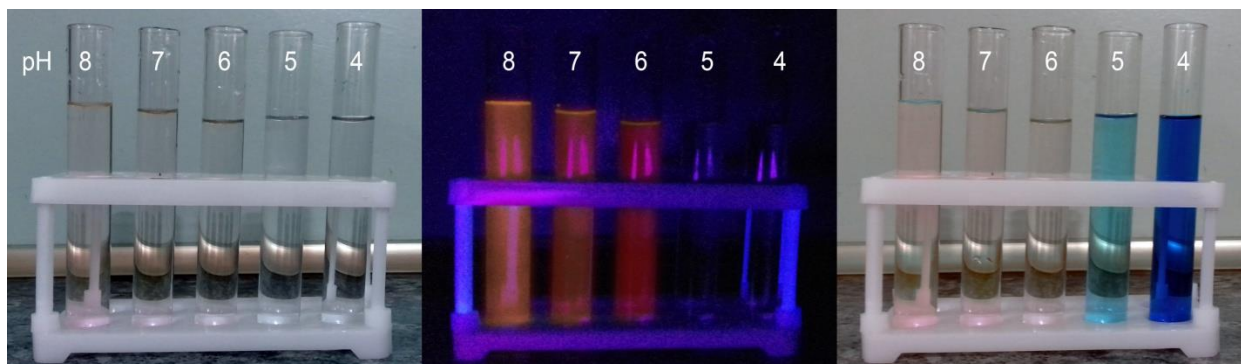


Люминесценция ПОМ (слева) и ПОМ-ПВП (справа) при освещении:

1 – УФ-С, 2 – УФ-А.

Кроме того, нанокомпозит ПОМ-ПВП проявляет фотохромизм. Фотохромные и люминесцентные свойства ПОМ-ПВП существенно зависят от pH раствора (см. примечания 2-4). Для исследования данного явления (опционально) готовят серию растворов ПОМ-ПВП при определённых значениях водородного показателя pH в диапазоне 4-8 (± 0.2). Наливают

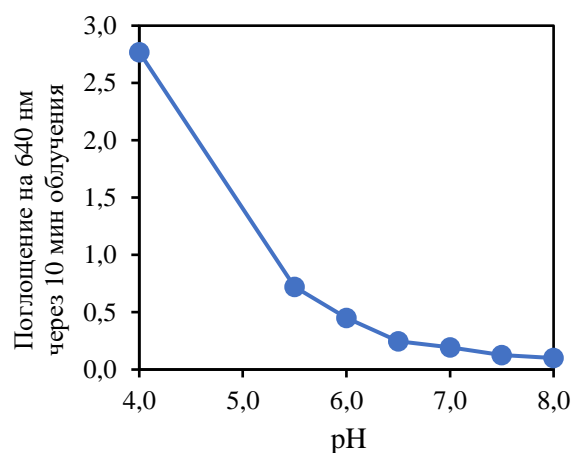
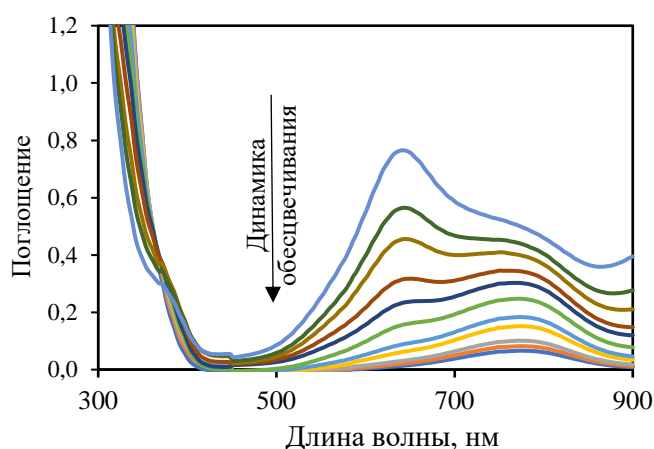
соответствующие растворы в пробирки (предпочтительно, из кварцевого стекла) и наблюдают их поведение под действием излучения лампы Вуда и медицинской кварцевой лампы, как описано выше (см. Примечание 5).



На фотографии приведены золи нанокompозита ПОМ-ПВП, имеющие разное значение водородного показателя pH. Слева – при дневном освещении, в центре – при УФ-С освещении, справа – при дневном освещении после УФ-А облучения в течении 15 минут.

Примечание

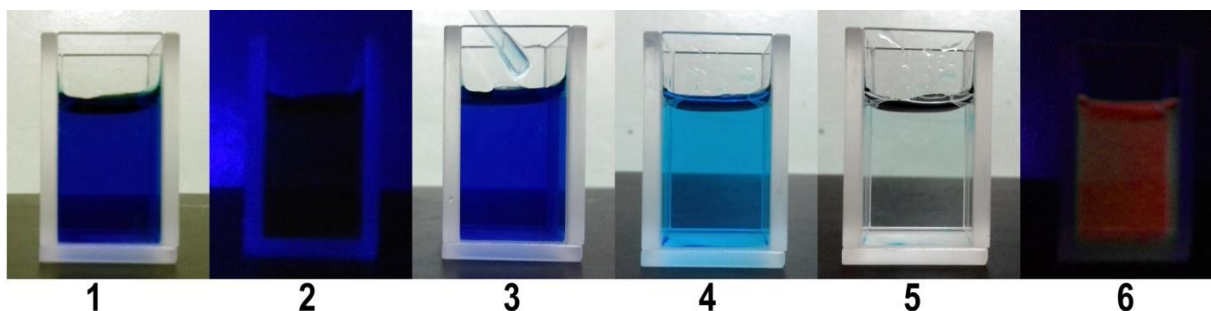
1. Если кристаллизация не происходит, раствор рекомендуется охладить в холодильнике до 5-7 °С, это ускорит образование кристаллов и повысит выход целевого продукта.
2. Динамика обесцвечивания фотоокрашенных растворов ПОМ-ПВП очень похожа на аналогичный процесс нанокompозита WO₃-ПВП (сравните, см. главу [47](#)) [8].



3. Фотохромные свойства нанокомпозита WO_3 -ПВП (см. главу 47) также критично зависят от pH: возрастают с понижением (лучшие результаты при $\text{pH} < 5$) и снижаются при повышении pH (при значениях $\text{pH} > 8$ практически не регистрируются).

4. Люминесценция чистого ПОМ без ПВП с понижением pH также снижается, но фотохромизм при этом не наблюдается.

5. Можно исследовать и обратный процесс: в окрашенный золь ПОМ-ПВП, имеющий низкое значение pH, добавить щелочи, и пронаблюдать изменения оптических и фотохромных свойств. Исходный окрашенный золь при дневном (1) и УФ-освещении (2). Добавление щёлочи (3) приводит к быстрой потере окраски (4, 5), после чего наблюдается появление люминесценции при УФ-освещении (6).



6. Вместо хлорида европия можно использовать эквимольное количество нитрата.

Дополнительные факты

■ Полученный ПОМ образует прочные бесцветные комплексы с коллагеном, которые невозможно визуально обнаружить другим способом, кроме как при освещении медицинской кварцевой лампой. Данный ПОМ имеет очень большой стоксовый сдвиг (более 300 нм), его люминесценция отличается от любых других биологических объектов. Таким образом, декавольфрамат европия – практически идеальная люминесцентная метка, например, для обнаружения фактов несанкционированного доступа

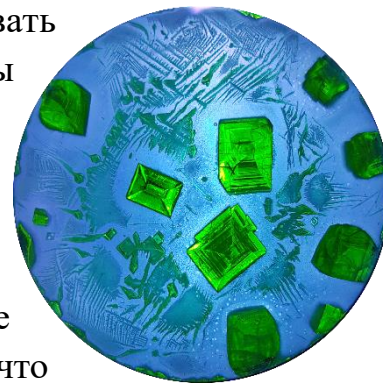


путём визуализации пальцев рук правонарушителя (слева – фотография при обычном комнатном освещении, справа – при освещении УФ-С).

■ Если в декавольфрамите вместо европия использовать гадолиний, можно получить ПОМ, перспективный для тераностики онкологических заболеваний – от диагностики (МРТ) до фототермальной и радиотерапии опухоли [9].

■ Если в декавольфрамите вместо европия использовать церий, можно получить вот такие красивые кристаллы $[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ (см. фото).

■ Особенности химических свойств ПОМ заложили основу для развития многих фундаментально важных концепций, в частности, представлений о самосборке (self-assembly) полиядерных соединений, в том числе наноразмерных, обладающих сложной структурой, что является одним из трендов развития современной химии и материаловедения.



Полезная литература

1. Long, D. L., Tsunashima, R., & Cronin, L. Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems // *Angewandte Chemie International Edition*. 2010. V. 49(10), P. 1736-1758.
2. Sullivan, K. P., Yin, Q., Collins-Wildman, D. L., Tao, M., Geletii, Y. V., Musaev, D. G., ... & Hill, C. L. Multi-tasking POM systems. *Frontiers in chemistry*, 2018. P. 365.
3. Rhule, J. T., Hill, C. L., Judd, D. A., & Schinazi, R. F. Polyoxometalates in medicine // *Chemical Reviews*. 1998. V.98(1). P. 327-358.
4. Reinoso, S., San Felices, L., & Gutiérrez-Zorrilla, J. M. Ceriopolyoxotungstates: from monomeric species to nanosized molecular assemblies. *Cerium: molecular structure, technological applications and health effects*. 2013.. P. 1-41.
5. Peacock R. D., Weakley T. J. R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1971. – C. 1836-1839.
6. Blasse, G., Dirksen, G. J., & Zonnevijlle, F. The luminescence of some lanthanide decatungstates // *Chemical Physics Letters*. 1981. V. 83(3). P. 449-451.
7. Zheng, L., Ma, Y., Zhang, G., Yao, J., Keita, B., & Nadjio, L. A multitechnique study of europium decatungstate and human serum albumin molecular interaction // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010. V. 12(6). P 1299-1304.
8. Kozlov, D. A., Shcherbakov, A. B., Kozlova, T. O., Angelov, B., Kopitsa, G. P., Garshev, A. V., ... & Ivanov, V. K. Photochromic and Photocatalytic Properties of Ultra-Small PVP-Stabilized WO_3 Nanoparticles // *Molecules*. 2020. V. 25(1). P. 154.
9. Yong, Y., Zhou, L., Zhang, S., Yan, L., Gu, Z., Zhang, G., & Zhao, Y. Gadolinium polytungstate nanoclusters: a new theranostic with ultrasmall size and versatile properties for dual-modal MR/CT imaging and photothermal therapy/radiotherapy of cancer // *NPG Asia Materials*. 2016. V. 8(5). P e273-e273.

Глава

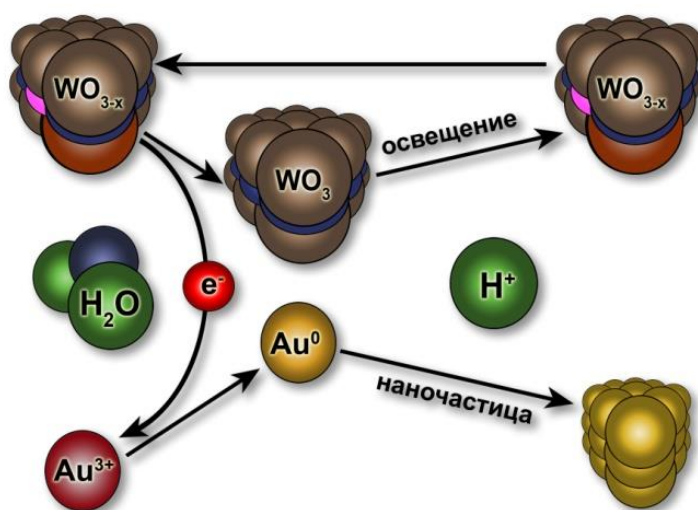
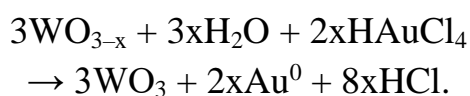
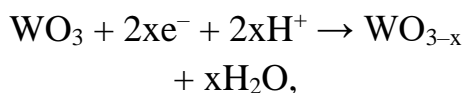
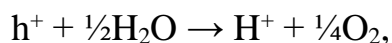
49

НАНОКОМПОЗИТ ТРИОКСИД ВОЛЬФРАМА ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН-ЗОЛОТО

Описание объекта исследований

Наноккомпозит $\text{WO}_3\text{-Au}$ является очень привлекательным материалом с точки зрения катализа и изготовления газовых сенсоров, поскольку обладает большей активностью и чувствительностью, чем каждый компонент в отдельности [1, 2, 3, 4]. Существует много способов получения таких композитов; обычно золото формируется на поверхности WO_3 из раствора солей (например, золотохлористоводородной кислоты) при восстановлении соответствующими реагентами [1, 3, 4]. В то же время наноккомпозиты $\text{WO}_3\text{-Au}$ можно получить и без использования посторонних восстановителей.

Стабилизированный поливинилпирролидоном (ПВП) фотоактивный золь триоксида вольфрама (см. главу 47) при освещении способен участвовать в окислительно-восстановительных процессах. Например, он восстанавливает хлораурат-ион. Сама по себе золотохлористоводородная кислота (особенно в слабокислой среде) в присутствии ПВП не восстанавливается, но в присутствии WO_3 на свету достаточно быстро идёт процесс фотовосстановления наночастиц оксида вольфрама W^{6+} с образованием W^{5+} , который и реагирует с хлорауратом, в результате чего образуется металлическое золото, а вольфрам окисляется обратно до триоксида. Таким способом можно получить наноккомпозит $\text{WO}_3\text{-ПВП-Au}$ в виде устойчивого золя:

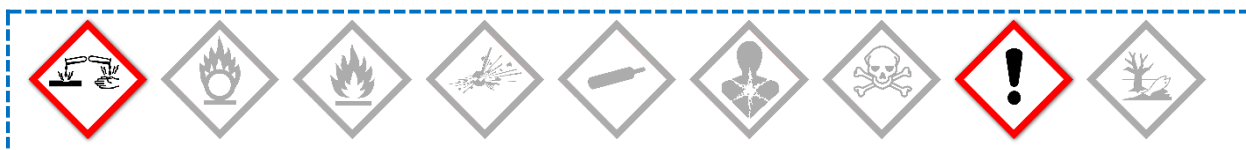


Описание задачи

Синтез зольей золота путём фотокаталитического восстановления хлораурат-иона наночастицами триоксида вольфрама с образованием нанокompозита WO₃-ПВП-Au.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Золотохлористоводородная кислота, H₂AuCl₄·xH₂O.
3. Золь WO₃, стабилизированный ПВП (см. главу [47](#)).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 250 мл – 2 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 500 мл – 1 шт.
3. Стеклянная пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
4. Стеклянная палочка – 2 шт.
5. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
6. Магнитная мешалка с нагревом.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

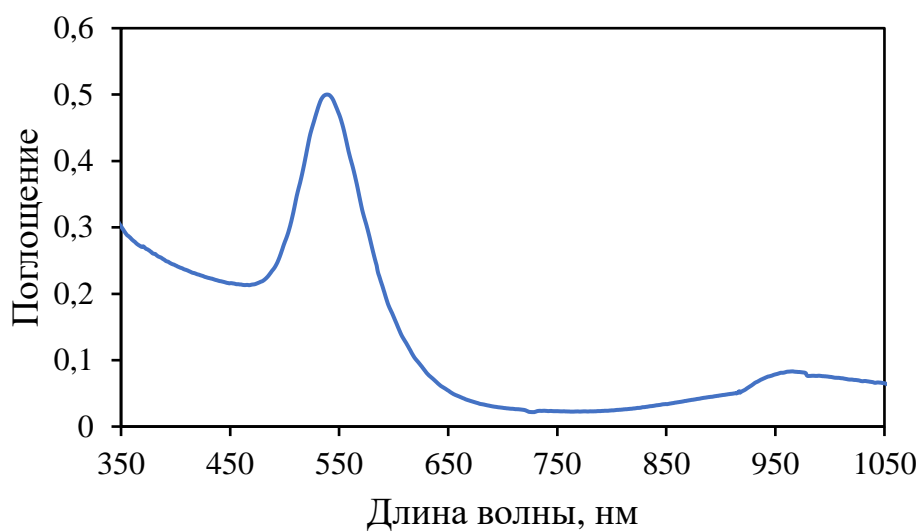
1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

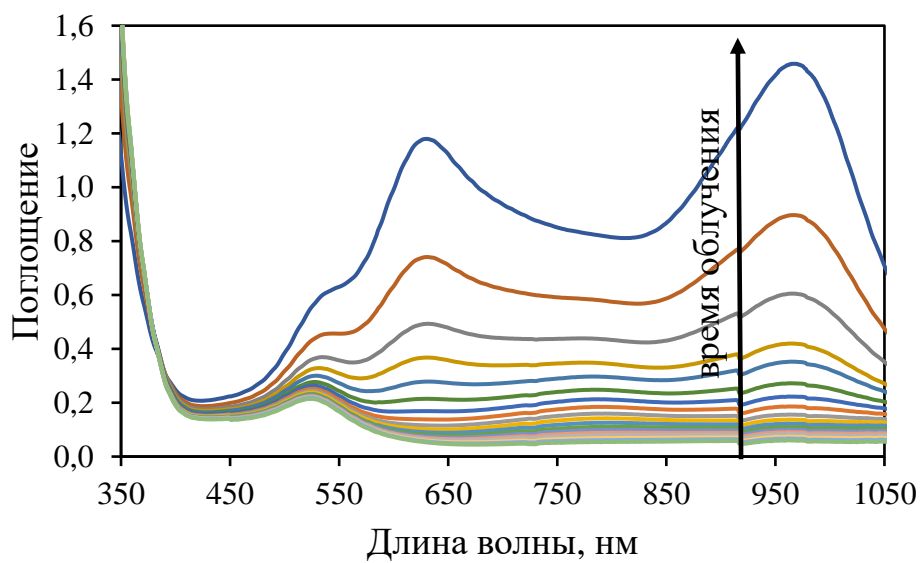
Готовят раствор золотохлористоводородной кислоты (1 мМ) и золь триоксида вольфрама, стабилизированный ПВП (~30 мМ, способ получения см. в главе [47](#)). В стакан наливают 40 мл золя WO₃ и 400 мл дистиллированной воды. Добавляют 4 мл раствора золотохлористоводородной кислоты и быстро перемешивают стеклянной палочкой (избегать яркого освещения и прямых солнечных лучей!). Содержимое стакана делят на две части, одну оставляют стоять в тёмном месте, а вторую переносят под прямые солнечные лучи и наблюдают изменение окраски визуально или спектрофотометрически.



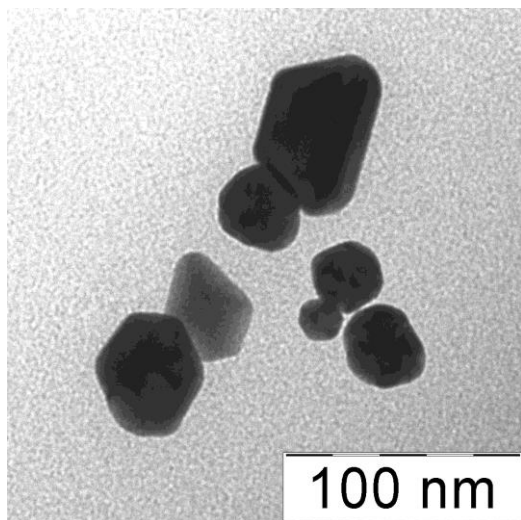
Стадия 1. Образование плазмонных наночастиц золота



Стадия 2. Фотовосстановление наночастиц триоксида вольфрама



Обращают внимание на то, что в условиях освещения окрашенные продукты H_xWO_3 сначала не образуются, раствор начинает синеть только после формирования золя золота.



Наночастицы золота, образовавшиеся при фотовосстановлении хлораурат-иона.

Исследуют полученный нанокompозит с помощью доступного оборудования (спектрофотометр, электронный микроскоп).

Постановку опытов по фотокатализу продумайте самостоятельно. Например, можно сравнить скорость разложения индигокармина чистым золем триоксида вольфрама (см. главу [47](#)) и золем той же концентрации в присутствии наночастиц золота.

Полезная литература

1. Xiang Q., Meng G. F., Zhao H. B. et al. Au nanoparticle modified WO_3 nanorods with their enhanced properties for photocatalysis and gas sensing // The Journal of Physical Chemistry C. 2010. V. 114 (5). P. 2049–2055.
2. Hoel A., Ederth J., Kopniczky J. et al. Conduction invasion noise in nanoparticle WO_3/Au thin-film devices for gas sensing application // Smart Materials and Structures. 2002. V. 11 (5). P. 640.
3. Vallejos S., Stoycheva T., Umek P. et al. Au nanoparticle-functionalised WO_3 nanoneedles and their application in high sensitivity gas sensor devices // Chemical Communications. 2011. V. 47 (1). P. 565–567.
4. Xia H., Wang Y., Kong F. et al. Au-doped WO_3 -based sensor for NO_2 detection at low operating temperature // Sensors and Actuators B: Chemical. 2008. V. 134 (1). P. 133–139.

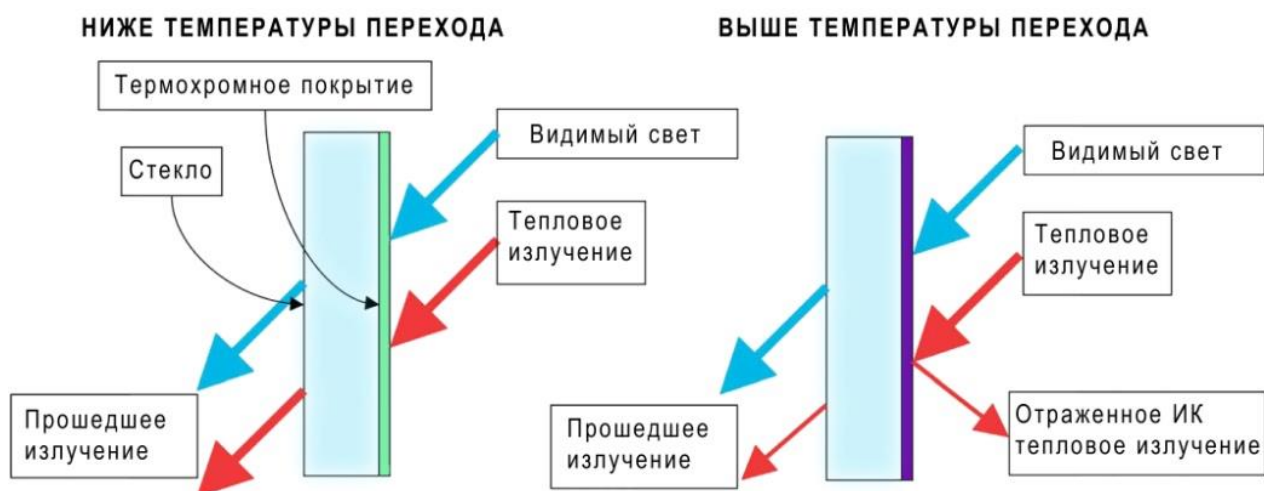
Глава 50

ТЕРМОХРОМНОЕ ПОКРЫТИЕ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

Описание объекта исследований

Термохромизм (так же, как и фотохромизм) представляет собой обратимое изменение окраски вещества, но под действием не света, а тепла (при изменении температуры). В главе [47](#) мы рассмотрели наиболее распространённое фотохромное соединение – оксид вольфрама(VI). Другой оксид, ванадия(IV), – самый «популярный» термохромный неорганический наноматериал. При комнатной температуре оксид ванадия(IV) кристаллизуется в моноклинной сингонии и обладает свойствами диэлектрика. При увеличении температуры до $\sim 70^\circ\text{C}$ VO_2 переходит в тетрагональную модификацию, которая проявляет металлические свойства. Подобный фазовый переход изменяет такие физические свойства среды, как проводимость, показатель преломления и коэффициент поглощения [\[1\]](#).

Благодаря тому, что в «металлическом» состоянии (при повышенной температуре) оксид ванадия особенно хорошо поглощает ИК-излучение [\[2\]](#), он весьма перспективен в качестве покрытия для создания спектрально-селективных «умных» стёкол. Энергосберегающие окна с такими стёклами в холодное время года будут пропускать свет во всём спектральном диапазоне, а в летнюю жару задерживать избыток теплового излучения (ИК).



Описание задачи

Получение термохромного нанопокрyтия оксида ванадия(IV) на поверхности стекла.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Ванадия пентаоксид, V_2O_5 .
3. Соляная кислота, HCl , концентрированная (38%).
4. Гидразин солянокислый, $H_2N_4 \cdot HCl$.
5. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(C_6H_9NO)_n$.
6. Азот в баллоне.
7. Этиловый спирт, C_2H_5OH .
8. Серная кислота, H_2SO_4 .



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклaнный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.
2. Мерный цилиндр объёмом 250 мл – 1 шт.
3. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
4. Магнитная мешалка с нагревом.
5. Фильтровальная бумага «синяя лента».
6. Муфельный шкаф.
7. Стеклaнные пластинки размером 2.2 см.
8. Эксикатор.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Электронный микроскоп.
2. Спектрофотометр.

Описание эксперимента

1. Получение покрытия из наночастиц VO_2

В стеклaнный стакан помещают 3.6 г оксида (~20 ммоль) оксида ванадия(V) и добавляют 100 мл дистиллированной воды. Затем туда же последовательно

загружают ~1 г гидразина солянокислого и 6 мл соляной кислоты (конц.). Устанавливают стакан на магнитную мешалку, включают нагрев и перемешивание, процесс продолжают до полного растворения порошка V_2O_5 . Образовавшийся синий раствор хлороксида ванадия(IV) охлаждают и фильтруют от примесей. В полученный раствор $VOCl_2$ (100 мл, 0.2 М, pH ~1) добавляют 10 г поливинилпирролидона и перемешивают до полного растворения полимера.

Параллельно готовят стеклянные пластинки. Пластинки промывают сначала водой с использованием любого моющего средства для посуды, затем смесью спирта с HCl (1:1) и наконец концентрированной серной кислотой. В завершение пластинки тщательно споласкивают дистиллированной водой и высушивают в эксикаторе.

Полученный раствор прекурсора оксида ванадия и ПВП в объёме 200–600 мкл наносят на пластинки, равномерно распределяют и высушивают в муфельном шкафу при температуре 50–80°C до образования однородного прозрачного покрытия. Затем температуру в шкафу повышают до 600°C, включают подачу азота и выдерживают пластинки ~3 часа. При этом на поверхности пластинок образуется однородное прозрачное термохромное покрытие из наночастиц VO_2 .

Исследуют полученное покрытие с помощью доступного оборудования (спектрофотометр, электронный микроскоп).

2. Наблюдение термохромных свойств

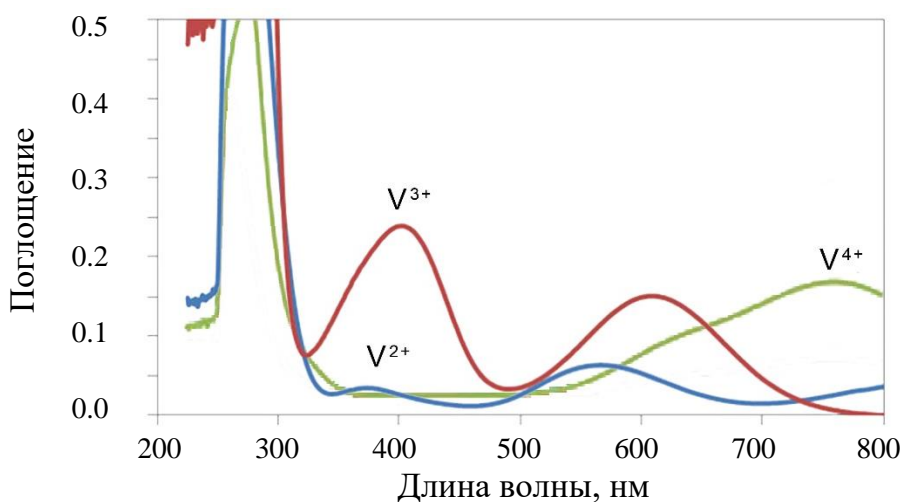
Одну пластину оставляют при комнатных условиях, другую помещают в муфельный шкаф при температуре ~90°C и выдерживают несколько минут (можно воспользоваться горячим феном). Извлекают пластину из шкафа и быстро сравнивают светопропускание пластин на просвет.

Другой способ: на листе бумаги пишут текст, кладут на текст исследуемые пластинки и помещают бумагу на тёплую плиту таким образом, чтобы одна пластина не нагревалась. Далее сравнивают различимость текста через исследуемые стёкла.



Примечания

1. Внимание! Водорастворимые соединения ванадия токсичны!
2. Если после растворения/восстановления оксида ванадия(V) синий раствор имеет зеленоватый оттенок, в растворе присутствуют ионы ванадия(III). Трёхвалентный ванадий мешает дальнейшему процессу, для его устранения в раствор необходимо добавить ещё несколько миллиграммов исходного порошка V_2O_5 (избыток может быть отфильтрован) и дополнительно подогреть на мешалке. В отличие от бесцветного раствора ионов V^{5+} растворы солей ванадия в низших степенях окисления ярко окрашены (первоначально ванадий имел название «панхромий» – из-за широкого диапазона окраски его соединений). Более точно регистрировать наличие ионов ванадия в разных степенях окисления удобно спектрофотометрически.



3. Как и в случае оксида вольфрама (см. главу [47](#)), ПВП играет роль регулятора роста и стабилизатора наночастиц. Без него наночастицы получаются крупными, покрытие на стекле – некачественным (неплошным), термохромный эффект существенно ниже.
4. Температура фазового перехода оксида ванадия в полученных стёклах – около 70°C – слишком высока для практического применения. Для использования VO_2 в «умных» окнах необходимо «настроить» (понизить)

температуру фазового перехода, что может быть достигнуто с помощью введения легирующих добавок, например вольфрама [3]. Введение вольфрама в количестве 1 мол. % позволяет снизить температуру перехода на 15–20°C. Для этого удобно использовать синтезированный золь WO_3 (см. главу 47): просто добавить в раствор прекурсора золь ванадия расчётное количество золь вольфрама; при отжиге на поверхности сформируются наночастицы $\text{V}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$.

Дополнительные факты

■ Помимо изготовления «умных» окон термохромные свойства наночастиц оксида ванадия(IV) находят множество применений: термисторы, логические элементы, элементы памяти [4], оптические переключатели [5], ограничители [6], сенсоры [7] и пр.

Полезная литература

1. Goodenough J. B. The two components of the crystallographic transition in VO_2 // *Journal of Solid State Chemistry*. 1971. V. 3 (4). P. 490–500.
2. Lu Z., Li C., Yin Y. Synthesis and thermochromic properties of vanadium dioxide colloidal particles // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21 (38). P. 14776–14782.
3. Kang L., Gao Y., Luo H. A novel solution process for the synthesis of VO_2 thin films with excellent thermochromic properties // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2009. V. 1 (10). P. 2211–2218.
4. Stefanovich G., Pergament A., Stefanovich D. Electrical switching and Mott transition in VO_2 // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. V. 12 (41). P. 8837.
5. Jerominek H., Picard F., Vincent D. Vanadium oxide films for optical switching and detection // *Optical Engineering*. 1993. V. 32 (9). P. 2092–2099.
6. Chen S., Hong M., Yi X. et al. Smart VO_2 thin film for protection of sensitive infrared detectors from strong laser radiation // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2004. V. 115 (1). P. 28–31.
7. Kumar R. T. R., Karunakaran B., Mangalaraj D. et al. Pulsed laser deposited vanadium oxide thin films for uncooled infrared detectors // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2003. V. 107 (1). P. 62–67.

Глава 51

НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

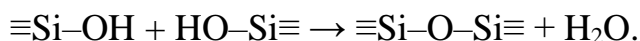
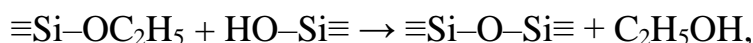
Описание объекта исследований

Коллоидные растворы диоксида кремния с узким распределением наночастиц по размеру являются «базовыми» для конструирования всевозможных наноструктур. Например, наночастицы SiO_2 используются в качестве основы для формирования полых наноболочек (nanoshells), прежде всего, благородных металлов [1, 2, 3]; для получения опалоподобных структур – фотонных кристаллов (в виде плёнок и объёмных образцов) [4]; в качестве носителей для капиллярной хроматографии [5] и пр.

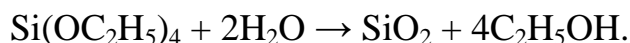
Для получения моодисперсных коллоидных микрочастиц SiO_2 в настоящее время широко используется метод Штобера (Stöber method) [6, 7], основанный на гидролизе алкоколятов кремния в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора. Метод Штобера позволяет проводить синтез частиц SiO_2 практически идеальной сферической формы в широком диапазоне диаметров – от десятков нанометров до нескольких микрометров. При синтезе по методу Штобера протекает реакция гидролиза:



за которой следует реакция конденсации:



Совокупная реакция имеет вид:

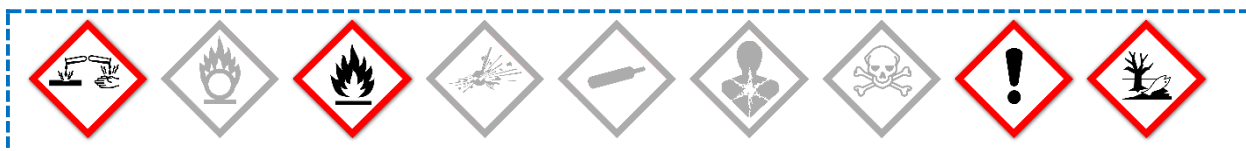


Описание задачи

Освоение методики получения моодисперсных зольей диоксида кремния заданного размера.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Тетраэтоксисилан (ТЭОС), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.
3. Аммиак водный, NH_4OH .
4. Этиловый спирт безводный (этанол), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
5. Сульфат меди безводный, CuSO_4 (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 100 мл – 1 шт.
2. Стеклянная пипетка объёмом 1 мл – 1 шт.
3. Стеклянная пипетка объёмом 2 мл – 1 шт.
4. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
5. Магнитная мешалка.
6. Центрифуга (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

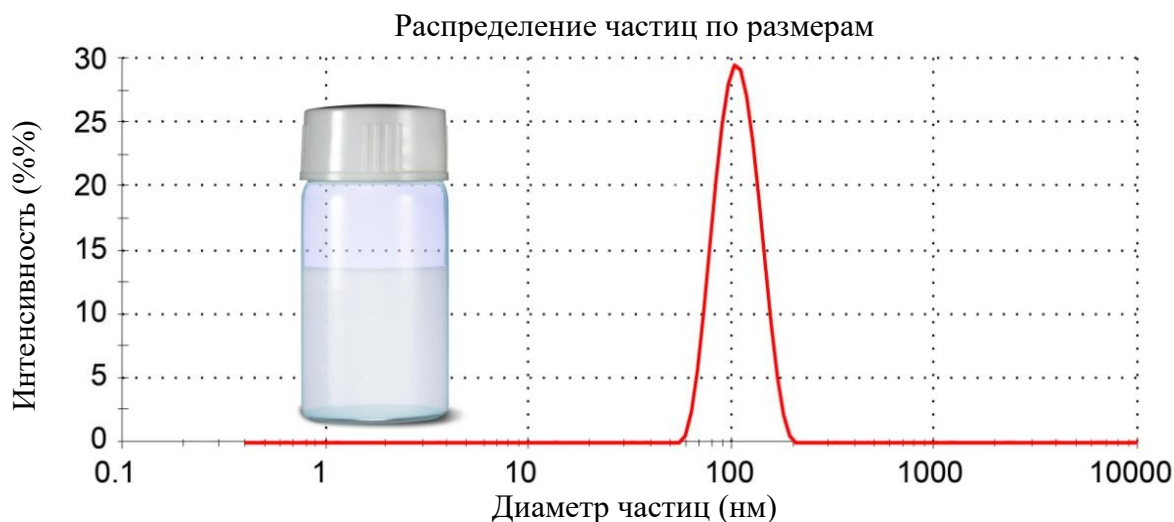
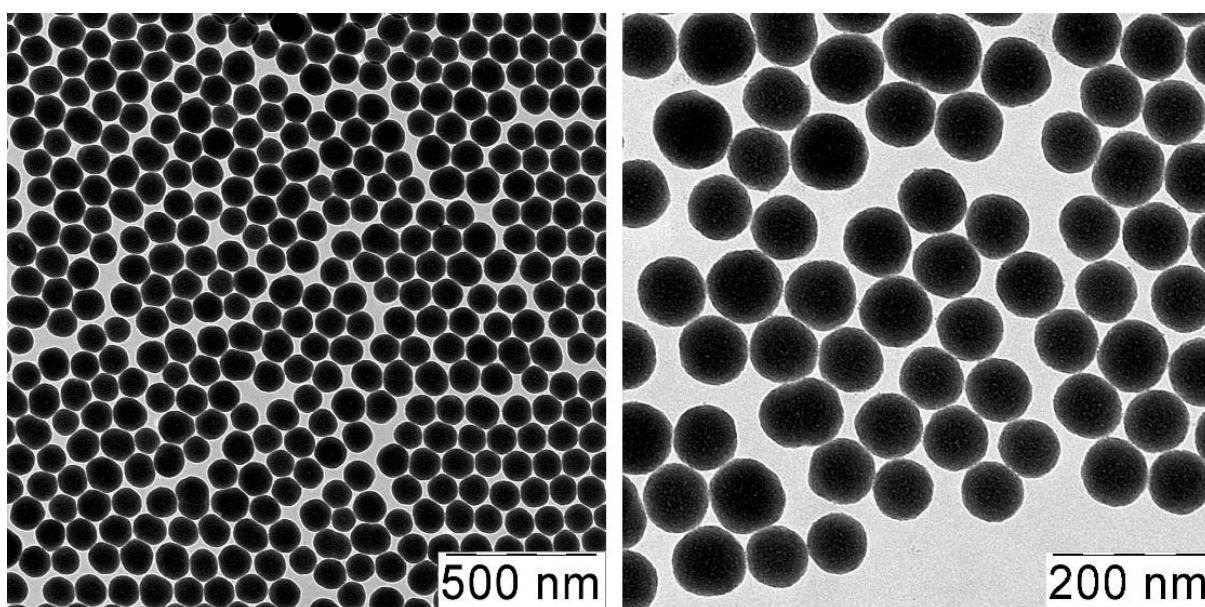
1. Прибор для определения размера частиц методом динамического светорассеяния.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

Для синтеза наночастиц диоксида кремния со средним диаметром ~ 100 нм в стеклянный стакан объёмом 100 мл наливают 50 мл безводного (абсолютированного) этанола и добавляют 3 мл 30% (в пересчёте на NH_3) раствора аммиака. Устанавливают стакан на магнитную мешалку и интенсивно перемешивают (500 об/мин) при комнатной температуре 5–10 минут. Затем также при интенсивном перемешивании в стакан по каплям добавляют 1.5 мл (6.7 ммоль) ТЭОС, перемешивают содержимое стакана ещё 1 час и выдерживают при комнатной температуре без перемешивания в течение 12 часов. В результате образуется коллоидный раствор наночастиц SiO_2 размером около 100 нм с концентрацией 7×10^{12} частиц/мл.

Изначально прозрачный раствор приобретает вид белёсой суспензии, что свидетельствует об окончании процесса. Наночастицы диоксида кремния можно отделить центрифугированием и промыть несколько раз этанолом для удаления нежелательных примесей (опционально). Далее частицы можно повторно суспендировать в этаноле или в воде.

Исследуют полученные наночастицы визуально или с помощью соответствующего оборудования (прибор для определения размера частиц методом динамического светорассеяния, электронный микроскоп).



Примечания

1. Для получения частиц других размеров (от 50 до 250 нм) в раствор добавляют разное количество аммиака (от 1.0 до 5.0 мл).

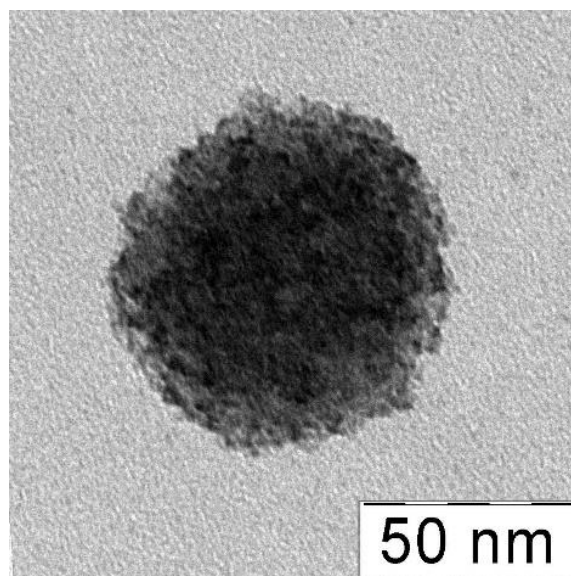
2. Также управлять размерами наночастиц SiO_2 в широких пределах можно посредством изменения концентрации спирта и ТЭОС [7].

3. Если абсолютированный этанол недоступен, исходный спирт можно осушить с помощью безводного сульфата меди из расчёта 100 г CuSO_4 на 500 мл 96% азеотропа $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$.

4. Помните, что безводный этанол очень гигроскопичен и хранить его нужно в плотно укупореженной таре. Рекомендуется положить в ёмкость с абсолютным этанолом немного безводного (бесцветного) сульфата меди; голубая окраска медного купороса свидетельствует об образовании кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и значит, спирт требует повторной осушки.

Дополнительные факты

■ На основе наносфер SiO_2 можно синтезировать наноболочки гидроксидов (оксидов) других металлов. Для этого в золь диоксида кремния необходимо добавить соль соответствующего металла и, после адсорбции катионов на поверхности наночастиц, ввести избыток гидроксида натрия. При этом произойдёт гидролиз металла с образованием слоя гидроксида (оксида) на поверхности наночастицы SiO_2 , а сама частица кремнезёма растворится с образованием силиката натрия. На фотографии показана полученная таким способом оболочка, состоящая из наночастиц диоксида церия (CeO_2).



■ Помимо метода Штобера существует много других способов получения сравнительно монодисперсных золь наночастиц SiO_2 сферической формы. Например, в отсутствие ТЭОС самым доступным исходным веществом является силикат натрия. В работе [8] описан простой способ получения таких золь с использованием раствора силиката натрия (другие названия: жидкое стекло, силикатный клей), содержащего примерно 7.5–8.5% Na_2O и 25.5–28.5% SiO_2 (pH 11.0–11.5). В стакане объёмом 100 мл смешивали 30 мл водного раствора аммиака и 30 мл этилового спирта. Отдельно 0.5 мл раствора силиката натрия разбавляли дистиллированной водой до 7.5 мл и при

интенсивном перемешивании вводили по каплям в аммиачно-спиртовую смесь. Перемешивание продолжали ещё 1 час, после чего наночастицы SiO_2 отделяли с помощью центрифуги и промывали дистиллированной водой. Диаметр образующихся наночастиц диоксида кремния зависел от соотношения спирта и аммиака.

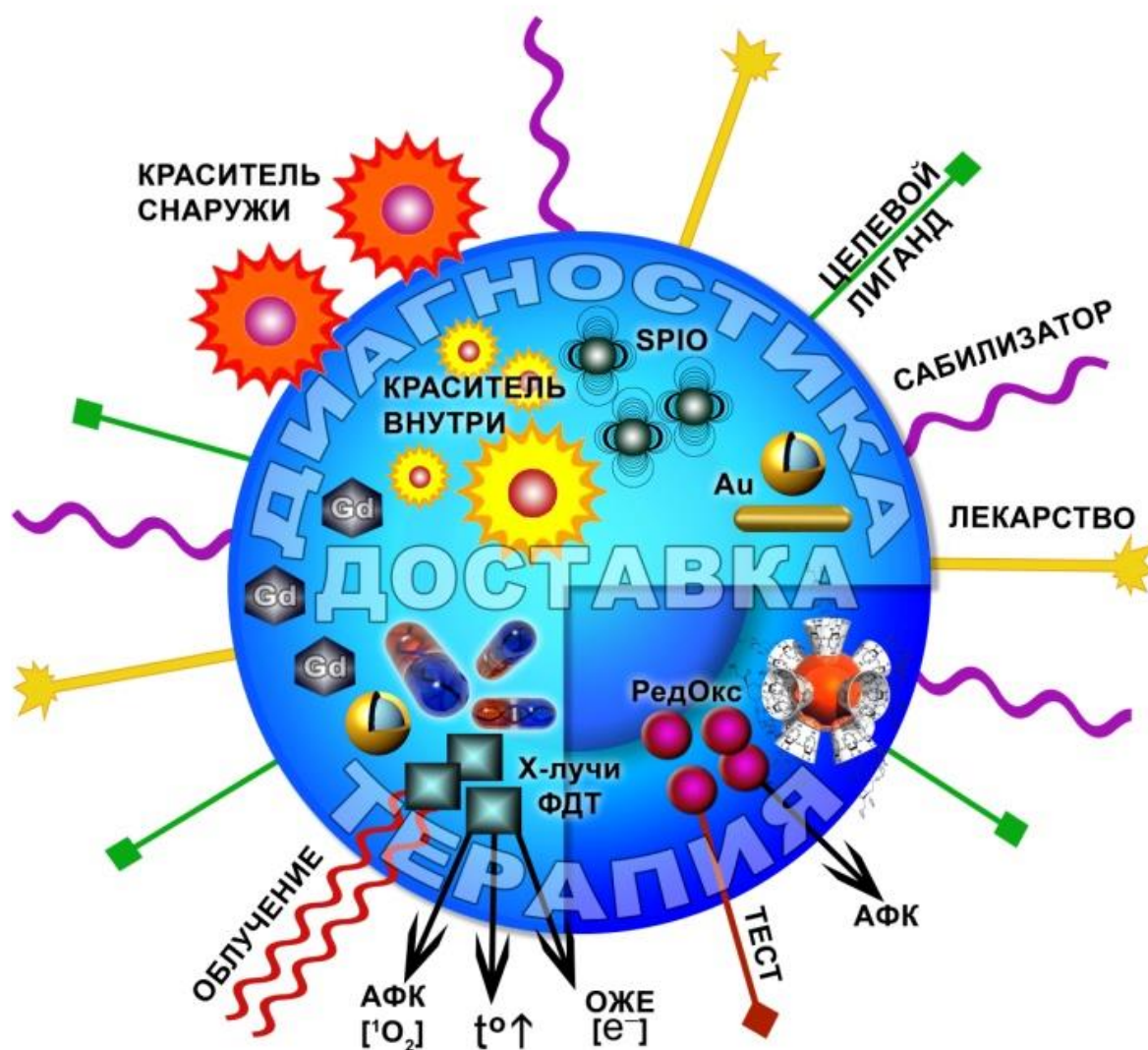
Полезная литература

1. Kim J. H., Bryan W. W., Lee T. R. Preparation, characterization, and optical properties of gold, silver, and gold-silver alloy nanoshells having silica cores // *Langmuir*. 2008. V. 24 (19). P. 11147–11152.
2. Pham T., Jackson J. B., Halas N. J., Lee T. R. Preparation and characterization of gold nanoshells coated with self-assembled monolayers // *Langmuir*. 2002. V. 18 (12). P. 4915–4920.
3. Дыкман Л. А., Богатырев В. А., Щеголев С. Ю., Хлебцов Н. Г. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. М.: Наука, 2008. 318 с.
4. Масалов В. М., Сухинина Н. С., Емельченко Г. А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53 (6). С. 1072–1076.
5. Kirkland J. J., Truszkowski F. A., Dilks C. H., Engel G. S. Superficially porous silica microspheres for fast high-performance liquid chromatography of macromolecules // *Journal of Chromatography A*. 2000. V. 890 (1). P. 3–13.
6. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968. V. 26 (1). P. 62–69.
7. Ibrahim I. A., Zikry A. A. F., Sharaf M. A. Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica // *Journal of American Science*. 2010. V. 6 (11). P. 985–989.
8. Zulfiqar U., Subhani T., Husain S. W. Synthesis of silica nanoparticles from sodium silicate under alkaline conditions // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2016. V. 77 (3). P. 753–758.

Глава 52

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

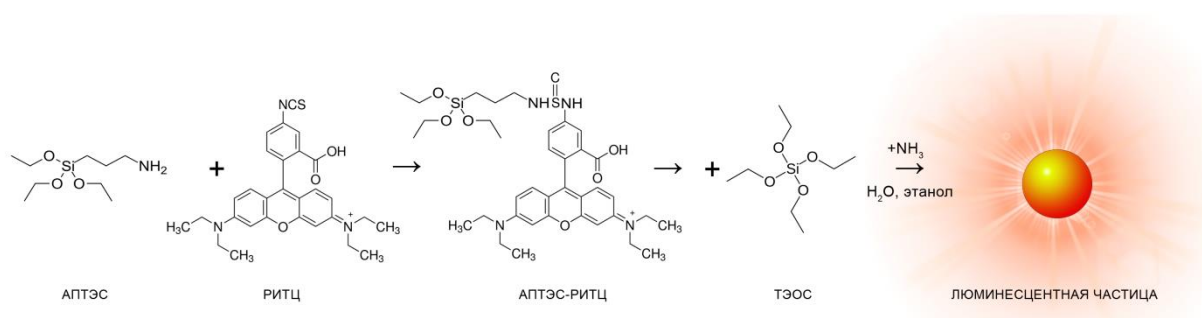
Описание объекта исследований



В главе [43](#) мы уже говорили о роли органо-неорганических гибридных материалов в биомедицине. Наночастицы диоксида кремния весьма привлекательны в качестве основы универсальных («умных») носителей для тераностики – терапии и диагностики (см. рисунок). В частности, большое значение приобретает применение нано- и микрочастиц в качестве люминесцентных меток [\[1\]](#). Если частицы не обладают собственной люминесценцией (как в случае диоксида кремния), в них можно инкапсулировать люминесцентный краситель. Как правило, такой

наноккомпозит имеет много преимуществ: может быть достигнута более высокая точечная концентрация красителя; в оболочке SiO_2 краситель меньше выгорает при освещении; наконец, поверхность частицы может быть легко функционализирована лигандами для целенаправленной доставки и люминесцентной окраски требуемых частей клетки или определённых участков (например, опухоли) [2, 3, 4]. Наночастицы SiO_2 могут быть модифицированы двумя и более красителями, имеющими разные полосы испускания – в этом случае цветом их люминесценции можно управлять в широких пределах [5]. При этом краситель может размещаться снаружи, на поверхности наночастицы, или быть внедрён в силикатную матрицу. В качестве красителей можно использовать фотосенсибилизаторы (например, порфирины [6]) – такие частицы могут применяться для фотодинамической терапии опухолей.

Для синтеза люминесцентных наночастиц диоксида кремния используют синтез в обратных мицеллах либо модифицированный метод Штобера (Stöber method) [7, 8] (см. главу 51). В этом случае краситель вводят в частицу механически (он должен иметь ограниченную растворимость) или химически (он должен иметь функциональные группы, способные образовывать химическую связь с SiO_2). В качестве примера гибридного материала с химической связью красителя и матрицы можно привести конъюгат аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) с изотиоцианатным производным флуоресцеина (ФИТЦ) или родамина (РИТЦ). Такой конъюгат либо наносят на поверхность наночастиц диоксида кремния, либо вводят в раствор тетраэтоксисилана (ТЭОС) непосредственно при синтезе наночастиц SiO_2 :



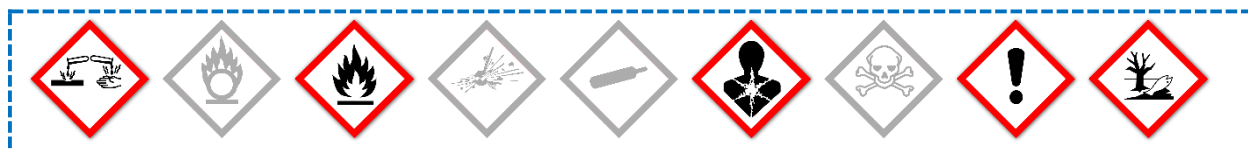
Люминесцентные частицы SiO_2 могут иметь однородную структуру или строение типа «ядро–оболочка»: наноккомпозит, содержащий в ядре продукт конденсации АПТЭС-РИТЦ, покрытый в качестве оболочки слоем диоксида кремния, обладает люминесценцией в несколько раз выше (по данным [9], в 4000 раз), чем исходный родамин.

Описание задачи

Получение водных золей люминесцентных наночастиц диоксида кремния типа «ядро–оболочка» и исследование их свойств.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Тетраэтоксисилан (ТЭОС), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.
3. Родаминизотиоцианат (РИТЦ), $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}$.
4. Аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС), $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.
5. Аммиак водный, NH_4OH .
6. Этиловый спирт безводный (этанол), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 100 мл – 2 шт.
2. Стекланная пипетка объёмом 1 мл – 1 шт.
3. Микропипетка объёмом 100 мкл – 1 шт.
4. Стекланная палочка – 1 шт.
5. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
6. Магнитная мешалка.
7. Центрифуга.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Прибор для определения размера частиц методом динамического светорассеяния.
2. УФ-лампа «чёрного света» (лампа Вуда).

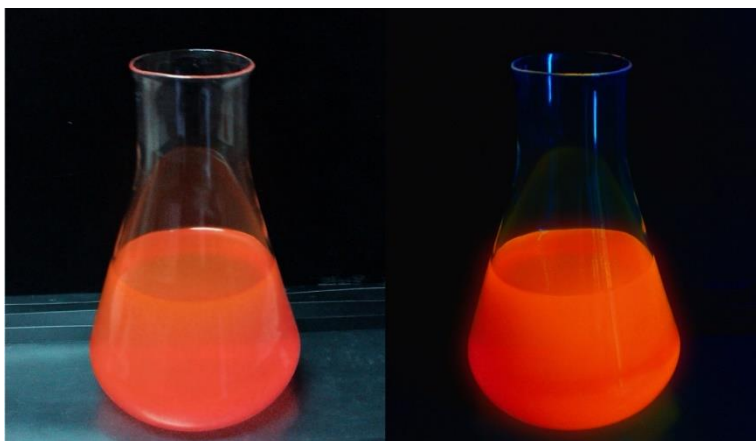
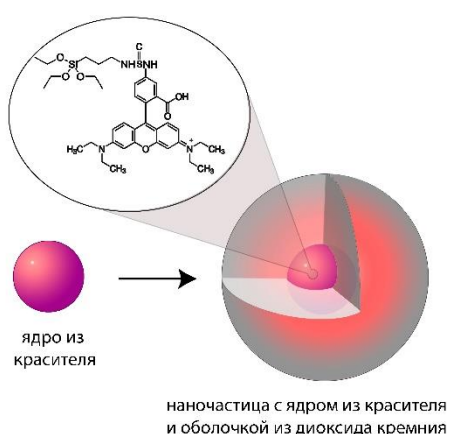
Описание эксперимента

Используют метод, предложенный в [9], с небольшими модификациями.

В стекланный стакан наливают 10 мл абсолютного этанола и добавляют 5.36 мг РИТЦ (0.01 моль) и 13.6 мкл АПТЭС (0.08 моль). Содержимое быстро перемешивают и оставляют на сутки для полного завершения реакции. В

раствор доливают 20 мл этанола и 3 мл водного раствора аммиака (25%). Стакан устанавливают на мешалку и перемешивают в течение суток. Добавляют 0.558 мл ТЭОС (2.5 ммоль) и перемешивают ещё сутки. Полученную суспензию центрифугируют (15 000 об/мин, 10 минут) для очистки от оставшихся реагентов. Частицы промывают 70% этанолом и водой. Полученные наночастицы имеют диаметр ~60 нм и яркую люминесценцию (на фотографии – разбавленный золь при естественном и УФ-освещении).

Исследуют полученные наночастицы визуально или с помощью соответствующего оборудования.



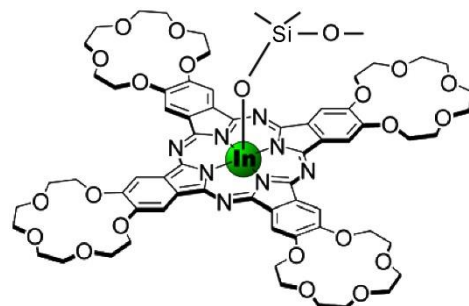
Примечания

1. Обратите внимание на примечания к главе [51](#).
2. Для уменьшения выгорания родамина все манипуляции необходимо осуществлять в затемнённом помещении; процедуры, не требующие участия экспериментатора (длительное перемешивание), необходимо проводить в темноте.
3. Повысить стабильность золя люминесцентных наночастиц SiO₂ можно, закрепив дополнительно на их поверхности аминогруппы. Для этого до стадии промывания в раствор добавляют 13.8 мкл АПТЭС (0.08 моль) и полученный золь перемешивают в течение ещё 5 часов.

Дополнительные факты

■ О других способах получения нанокомпозитов на основе изотиоцианатных производных родамина и флуоресцеина с наночастицами диоксида кремния см. [\[10\]](#).

■ Весьма привлекательными в качестве красителей для наночастиц SiO_2 являются фотосенсибилизаторы порфиринового и фталоцианинового ряда, используемые в фотодинамической терапии (ФДТ). Молекулы этих соединений очень склонны к агрегации, при этом даже димеризация существенно снижает интенсивность люминесценции, квантовый выход синглетного кислорода и, соответственно, эффективность ФДТ. Фталоцианины, содержащие ионы алюминия, галлия или индия, способны закрепляться в матрице диоксида кремния за счёт образования силикатного мостика $\text{M}-\text{O}-\text{Si}$. Использование наночастиц SiO_2 может одновременно повысить фотостабильность и квантовый выход фталоцианинов.



Полезная литература

1. Wolfbeis O. S. An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging // *Chemical Society Reviews*. 2015. V. 44 (14). P. 4743–4768.
2. Bae S. W., Tan W., Hong J. I. Fluorescent dye-doped silica nanoparticles: new tools for bioapplications // *Chemical Communications*. 2012. V. 48 (17). P. 2270–2282.
3. Montalti M., Prodi L., Rampazzo E., Zaccheroni N. Dye-doped silica nanoparticles as luminescent organized systems for nanomedicine // *Chemical Society Reviews*. 2014. V. 43 (12). P. 4243–4268.
4. Nakamura M. Biomedical applications of organosilica nanoparticles toward theranostics // *Nanotechnology Reviews*. 2012. V. 1 (6). P. 469–491.
5. Xu J., Liang J., Li J., Yang W. Multicolor dye-doped silica nanoparticles independent of FRET // *Langmuir*. 2010. V. 26 (20). P. 15722–15725.
6. Figueira F., Cavaleiro J. A., Tomé J. P. Silica nanoparticles functionalized with porphyrins and analogs for biomedical studies // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2011. V. 15 (07n08). P. 517–533.
7. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968. V. 26 (1). P. 62–69.
8. Ibrahim I. A., Zikry A. A. F., Sharaf M. A. Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica // *Journal of American Science*. 2010. V. 6 (11). P. 985–989.
9. Liu H., Wang Y., Li H. et al. Luminescent Rhodamine B doped core-shell silica nanoparticle labels for protein microarray detection // *Dyes and Pigments*. 2013. V. 98 (1). P. 119–124.
10. Shahabi S., Treccani L., Rezwan K. A comparative study of three different synthesis routes for hydrophilic fluorophore-doped silica nanoparticles // *Journal of Nanoparticle Research*. 2016. V. 18 (1). P. 1–13.

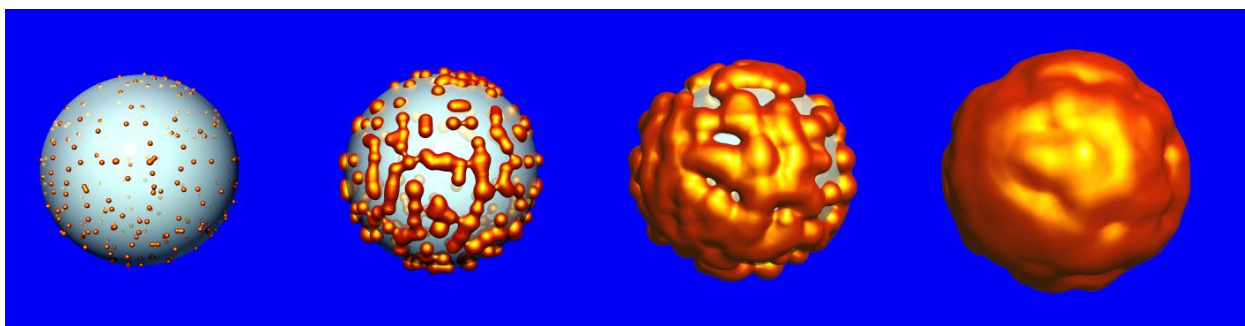
Глава 53

ЗОЛОТЫЕ НАНООБОЛОЧКИ

Описание объекта исследований

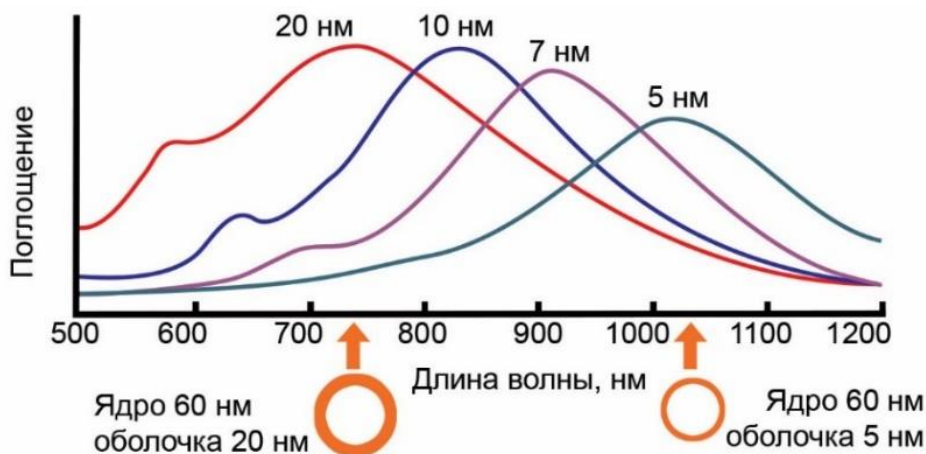
В главах [11](#), [12](#), [13](#) показаны перспективы использования наночастиц золота разнообразной формы и размера. Ещё один особый вид плазмонных нанобъектов – полые нанооболочки [[1](#), [2](#), [3](#), [4](#)] – представляют большой интерес для биосенсорики [[5](#), [6](#)], иммунодетекции [[7](#), [8](#)], оптической визуализации биообъектов [[9](#)] и лазерной фотодеструкции раковых клеток [[9](#), [10](#), [11](#), [12](#)].

Нанооболочки золота обычно формируют на поверхности наночастиц другого материала (диэлектрика), чаще всего для этих целей используют наночастицы диоксида кремния (см. главу [51](#)). Для нанесения золотой оболочки наночастицы SiO_2 функционализируют аминогруппами с использованием аминопропилтриэтоксисилана. Далее в этой же суспензии (или отдельно) синтезируют ультрамалые наночастицы золота, которые адсорбируются на поверхности наночастиц диоксида кремния, связываясь с аминогруппами. Наконец, такие наночастицы SiO_2 с закреплёнными наночастицами Au обрабатывают в растворе соли золота в присутствии восстановителя; при этом мелкие наночастицы золота действуют как «затравка» (центр кристаллизации и роста), пока вся поверхность не покроется золотой оболочкой:



Существующие протоколы синтеза нанооболочек золота с ядром из диоксида кремния [[1](#), [2](#), [3](#), [4](#), [13](#)] позволяют получать монодисперсные наночастицы диаметром 80–400 нм; резонансное рассеяние на частицах таких размеров более чем на порядок превышает рассеяние на обычных золотых коллоидных частицах с типичными размерами в диапазоне 20–80 нм [[9](#)]. Толщину оболочки регулируют за счёт варьирования концентрации ионов золота в

растворе (соотношение концентраций затравка/хлораурат). От толщины нанооболочки зависят оптические свойства наночастицы. На рисунке показан гипсохромный сдвиг плазмонной частоты с уменьшением толщины золотой оболочки, нанесённой на ядра SiO_2 одинакового диаметра [9]:



Описание задачи

Синтез и исследование нанооболочек золота заданного размера на поверхности наночастиц диоксида кремния.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Золь наночастиц SiO_2 с содержанием 7×10^{12} частиц/мл (см. главу 51).
3. Золотохлористоводородная кислота, $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
4. (3-Аминопропил)триэтоксисилан (АПТЭС), $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.
5. Тетракис(гидроксиметилфосфония) хлорид (ТГМФ), $(\text{HOCH}_2)_4\text{PCl}$, 80%.
6. Этиловый спирт безводный (этанол), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
7. Формальдегид, HCHO , 38%.
8. Гидроксид натрия, NaOH .
9. «Царская водка» (смесь концентрированных HCl и HNO_3 в объёмном соотношении 3:1) для промывки (опционально).

Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 4 шт.
2. Стекланная пипетка объёмом 1 мл – 1 шт.
3. Микропипетка объёмом 50 мкл – 1 шт.

4. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
5. Магнитная мешалка с нагревом.
6. Центрифуга.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Прибор для определения размера частиц методом динамического светорассеяния.
2. Спектрофотометр.
3. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента [13]

1. Функционализация поверхности наночастиц SiO_2 аминогруппами

В стеклянный стакан помещают 10 мл золя наночастиц диоксида кремния в этаноле, устанавливают его на магнитную мешалку и при интенсивном перемешивании (500 об/мин) добавляют 5 мкл АПТЭС. Продолжают перемешивание 2 часа, затем включают нагрев и доводят содержимое стакана до кипения. Мешалку останавливают, при этом аминированные частицы диоксида кремния агломерируют и выпадают в осадок, оставляя прозрачную надосадочную жидкость. Частицы отделяют центрифугированием и промывают 3 раза спиртом для удаления остатков АПТЭС, после чего ресуспендируют в 10 мл этанола.

2. Синтез золя наночастиц золота, используемых в качестве «затравки» на поверхности SiO_2

В стакан помещают 20 мл дистиллированной воды, 220 мкл 1 М раствора гидроксида натрия и 6 мкл 80% раствора ТГМФ. Устанавливают стакан на магнитную мешалку и при интенсивном перемешивании (1000 об/мин) добавляют 880 мкл 1% водного раствора золотохлористоводородной кислоты. При этом раствор приобретает золотисто-коричневый цвет за счёт образования ультрамалых наночастиц золота размером 2–3 нм.

3. Осаждение на поверхность наночастиц диоксида кремния наночастиц золота

В стакан наливают 10 мл полученного золя ультрамалых наночастиц золота, устанавливают его на магнитную мешалку и при непрерывном перемешивании добавляют 1 мл этанольной суспензии наночастиц диоксида

кремния с концентрацией 7×10^{12} частиц/мл. Продолжают перемешивание в течение 2 часов, после чего полученные наночастицы отделяют центрифугированием и ресуспендируют в 10 мл дистиллированной воды.

4. Формирование и наращивание покрытия Au, получение золотых нанооболочек

В стакан наливают 100 мл дистиллированной воды, 1.5 мл 1% раствора золотохлористоводородной кислоты и 5 мл водной суспензии наночастиц SiO_2 с ультрамалыми наночастицами золота. Устанавливают стакан на магнитную мешалку, включают перемешивание и добавляют 1 мл 38% раствора формальдегида. Перемешивают содержимое стакана 3–4 минуты, после чего прозрачный бесцветный раствор приобретает ярко-синюю окраску за счёт образования нанооболочек золота. Покрытые нанооболочками частицы отделяют центрифугированием и ресуспендируют в дистиллированной воде. Наночастицы, состоящие из ядра диоксида кремния и оболочки золота, исследуют визуально и с помощью соответствующего оборудования. Например, можно сравнить гидродинамический диаметр наночастиц до и после формирования оболочки.



Примечание

Описанная методика предъявляет повышенные требования к качеству дистиллированной воды, реактивов и (особенно!) к чистоте лабораторной посуды. Иногда даже в практически идеальных условиях, при использовании качественных реактивов, синтез не удаётся из-за плохо помытых стаканов и перемешивающих устройств. Поэтому всё оборудование следует вымыть сначала любым моющим средством для посуды, затем хромовой смесью (Осторожно!) и несколько раз дистиллированной водой. Если в этой посуде ранее уже проводили синтез металлических наночастиц, рекомендуется дополнительно промыть её «царской водкой» – смесью концентрированных соляной (32–35 мас. %) и азотной (65–68 мас. %) кислот, взятых в соотношении 3:1 по объёму (опционально).

Дополнительные факты

■ Ядро диоксида кремния можно удалить, для этого полученные наночастицы следует обработать плавиковой кислотой. Пустые наноболочки можно использовать как наноконтейнеры для доставки лекарств; особенно интересно, что такие наноконтейнеры имеют поверхностный плазмонный резонанс и могут быть целенаправленно разрушены с помощью лазерного облучения в нужном месте, где необходимо применение лекарства.

■ Используя аналогичный протокол, можно синтезировать наноболочки серебра. При этом в качестве восстановителя при синтезе зародышей и наращивании оболочки используют смесь цитрата и боргидрида натрия.

Полезная литература

1. Хлебцов Н. Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // Квантовая электроника. 2008. Т. 38 (6). С. 504–529.
2. Hirsch L. R., Gobin A. M., Lowery A. R. et al. Metal nanoshells // *Annals of Biomedical Engineering*. 2006. V. 34 (1). P. 15–22.
3. Kalele S., Gosavi S. W., Urban J., Kulkarni S. K. Nanoshell particles: synthesis, properties and applications // *Current Science*. 2006. V. 91 (8). P. 1038–1052.
4. Pham T., Jackson J. B., Halas N. J., Lee T. R. Preparation and characterization of gold nanoshells coated with self-assembled monolayers // *Langmuir*. 2002. V. 18 (12). P. 4915–4920.
5. West J. L., Halas N. J. Engineered nanomaterials for biophotonics applications: improving sensing, imaging, and therapeutics // *Annual Review of Biomedical Engineering*. 2003. V. 5 (1). P. 285–292.
6. Khlebtsov B. N., Khlebtsov N. G. Biosensing potential of silica/gold nanoshells: Sensitivity of plasmon resonance to the local dielectric environment // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2007. V. 106 (1). P. 154–169.
7. Hirsch L. R., Jackson J. B., Lee A. et al. A whole blood immunoassay using gold nanoshells // *Analytical Chemistry*. 2003. V. 75(10). P. 2377–2381.
8. Khlebtsov B., Dykman L., Bogatyrev V. et al. A solid-phase dot assay using silica/gold nanoshells // *Nanoscale Research Letters*. 2007. V. 2 (1). P. 6–11.
9. Loo C., Lin A., Hirsch L. et al. Nanoshell-enabled photonics-based imaging and therapy of cancer // *Technology in Cancer Research & Treatment*. 2004. V. 3 (1). P. 33–40.
10. Pissuwan D., Valenzuela S. M., Cortie M. B. Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles // *Trends in Biotechnology*. 2006. V. 24 (2). P. 62–67.
11. Jain P. K., Huang X., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A. Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine // *Accounts of Chemical Research*. 2008. V. 41 (12). P. 1578–1586.
12. Bernardi R. J., Lowery A. R., Thompson P. A. et al. Immunonanoshells for targeted photothermal ablation in medulloblastoma and glioma: an in vitro evaluation using human cell lines // *Journal of Neuro-Oncology*. 2008. V. 86 (2). P. 165–172.
13. Khlebtsov B. N., Bogatyrev V. A., Dykman L. A., Khlebtsov N. G. Spectra of resonance light scattering of gold nanoshells: Effects of polydispersity and limited electron free path // *Optics and Spectroscopy*. 2007. V. 102 (2). P. 233–241.

Глава 54

ПОЛУЧЕНИЕ ЗЛОТЫХ НАНООБОЛОЧЕК МЕТОДОМ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ

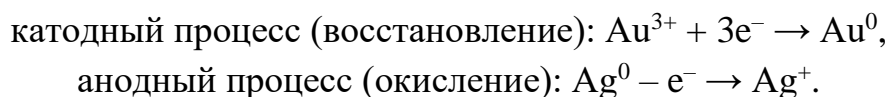
Описание объекта исследований

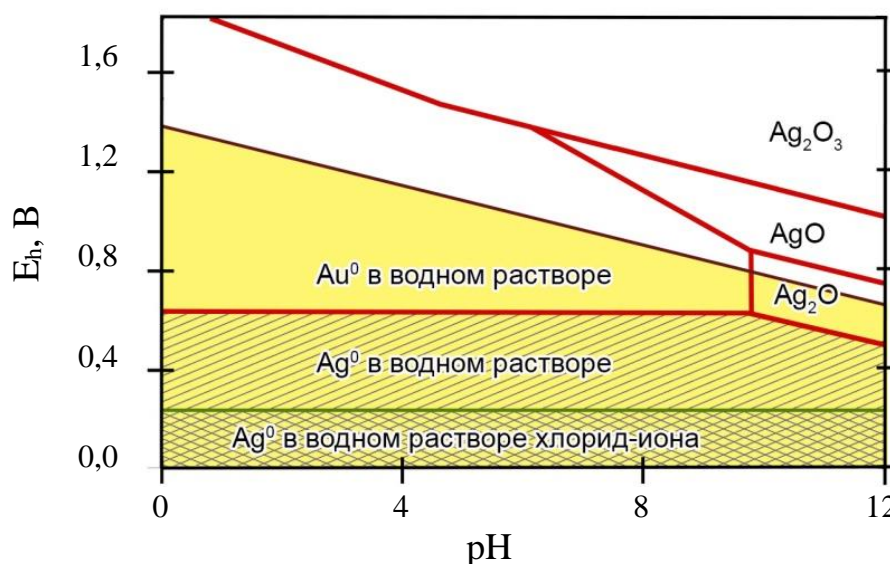
В главах [5–8](#), [10–13](#) показано, что характерной особенностью наночастиц благородных металлов (в частности, золота и серебра) является наличие локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ППР). При этом положение максимума полосы ППР наночастиц золота зависит от размера и формы частиц; весьма привлекательны, например, наноболочки золота различного диаметра и толщины [[1](#), [2](#)].

В главе [53](#) мы исследовали возможность синтеза золотых наноболочек на поверхности наночастиц диоксида кремния за счёт реакции восстановления золота в растворе и переноса зародыша на поверхность SiO₂. Существует и другой весьма интересный метод получения пустотелых наноболочек золота – гальванопластика (гальваническое нанесение слоя металла на подложку): благодаря электрохимической реакции замещения слой золота растёт на поверхности наночастицы другого металла, стоящего в электрохимическом ряду напряжений левее золота; при этом ионы золота восстанавливаются, а атомы второго металла окисляются, ионизируются и переходят в раствор. Материалом исходных наночастиц, используемых в качестве подложки для наноболочек и восстановителя золота, обычно служит серебро [[3](#), [4](#), [5](#)].

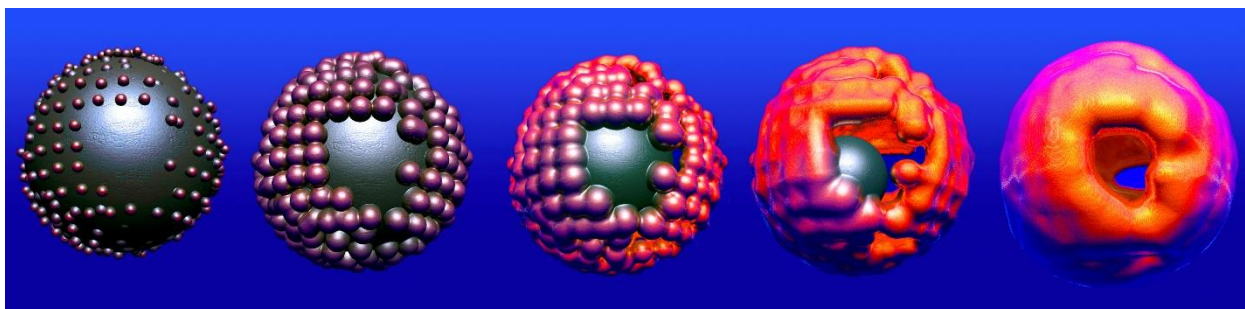
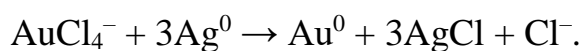
На диаграмме Пурбе область существования металлического серебра в водном растворе с концентрацией Ag⁺ 1×10^{−4} М находится ниже E ≈ 0.65 В (E⁰_{Ag⁰/Ag⁺} = 0.799 В). В растворе, содержащем хлорид-ион (который обычно вносится при использовании в качестве прекурсора AuCl₄[−]), область существования металлического серебра ещё ниже: E ≈ 0.22 В (E⁰_{Ag⁰/AgCl} = 0.222 В), и металлическое серебро восстанавливает ионы золота во всём диапазоне pH [[6](#)].

Если к золь, содержащему наночастицы серебра, добавить ионы золота, на поверхности наночастиц будут идти гальванические (электрохимические) реакции:





Особенно легко эти процессы протекают в присутствии хлорид-ионов (или хлораурат-ионов); совокупная реакция окисления-восстановления:



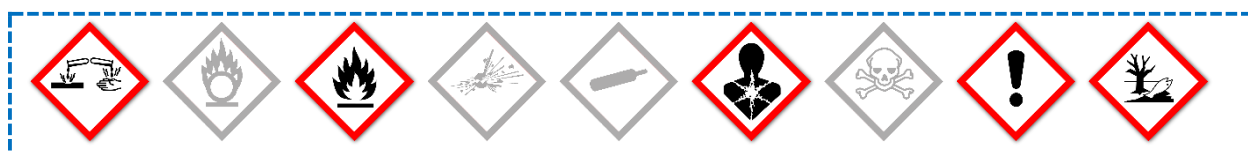
Сначала на поверхности наночастицы серебра (на рисунке – серым цветом) появляются атомы золота, которые формируют сплав Ag-Au (окрашен в сиреневый цвет). Далее по мере роста оболочки золота серебро расходуется (из ядра, а затем и из сплава), пока наконец полностью не перейдёт в раствор в виде ионов, а на месте наночастицы серебра останется пустотелая оболочка золота, повторяющая форму исходной частицы (показана жёлто-оранжевым цветом).

Описание задачи

Получение нанооболочек (полых наночастиц) золота на основе наночастиц металлического серебра методом гальванопластики и наблюдение свойств золота в процессе трансформации.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Золотохлористоводородная кислота, $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
3. Пропиленгликоль, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$.
4. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$.
5. Серебро азотнокислое, AgNO_3 .
6. Аммиак водный, NH_4OH .
7. Натрия гидроксид, NaOH .
8. Хромовая смесь (опционально).
9. Пероксид водорода, H_2O_2 (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.
2. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 2 шт.
3. Стекланная пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
4. Набор стекланных пробирок на штативе.
5. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
6. Магнитная мешалка с нагревом.
7. Колба (флакон) с притёртой пробкой объёмом 100 мл – 1 шт.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

1. Получение раствора аммиаката серебра (см. главу [8](#))

2. Синтез золя серебра

В стекланный стакан объёмом 200 мл наливают 120 мл пропиленгликоля и растворяют в нём 120 мг поливинилпирролидона. Затем в стакан добавляют 1.2 мл 0.05 М раствора полученного в п. 1 аммиаката серебра (0.06 ммоль, или ~6.5 мг), помещают в него якорь магнитной мешалки и устанавливают стакан

на мешалку. Включают нагрев и перемешивают содержимое стакана 5–10 минут при 180°C. При этом прозрачное бесцветное содержимое стакана переходит в светло-коричневый опалесцирующий золь (ярко-жёлтый в тонком слое и при разведении), что говорит о формировании наночастиц серебра. Выключают нагрев, стакан снимают с мешалки и охлаждают сначала на воздухе до комнатной температуры, а затем на льду до 0–10°C.

3. Получение нанооболочек золота

Готовят базовый раствор золотохлористоводородной кислоты (0.02 М) в воде. В стеклянный стакан объёмом 50 мл наливают 30 мл пропиленгликоля и добавляют при перемешивании 1 мл базового раствора золотохлористоводородной кислоты (0.02 ммоль, или ~4 мг).

В стакан с охлаждённым гликолевым золем серебра, полученным в п. 2, помещают якорь магнитной мешалки, устанавливают стакан на магнитную мешалку (без нагрева!) и при интенсивном перемешивании добавляют порцию (2–5 мл) раствора золотохлористоводородной кислоты. Объём порции выбирают таким образом, чтобы весь приготовленный раствор (31 мл) был добавлен за 8–12 раз, равными порциями.

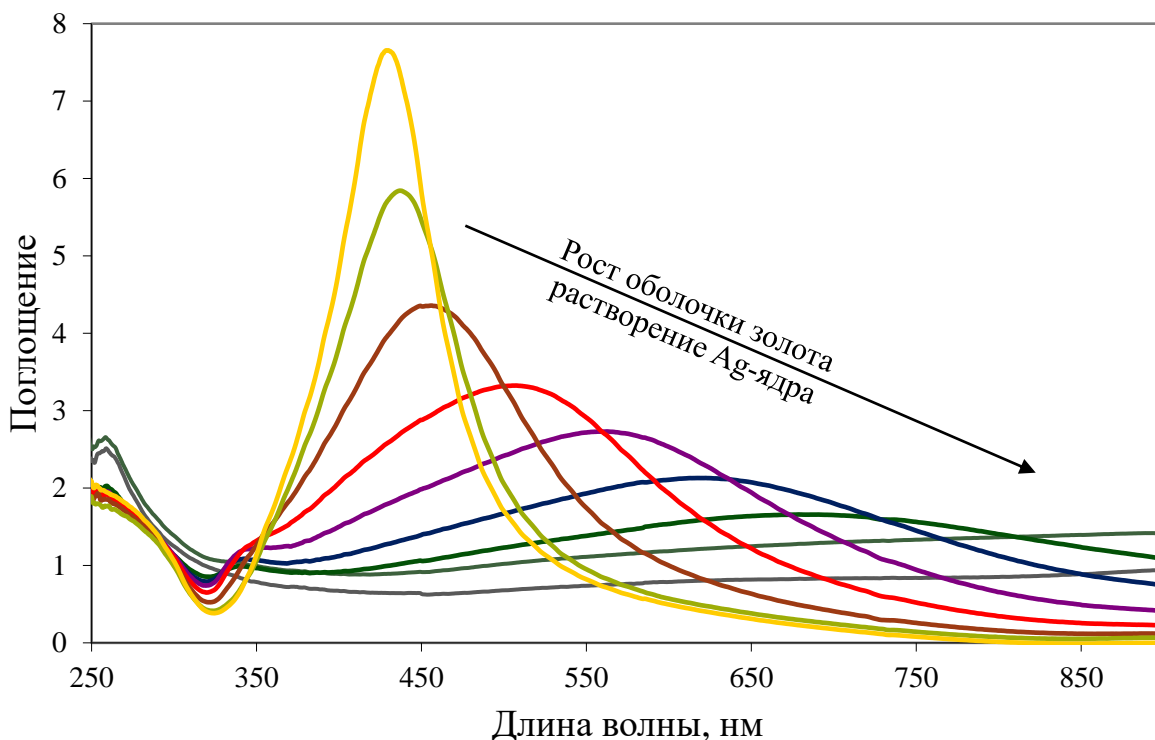
Интенсивно перемешивают золь в течение 1–2 минут, останавливают мешалку и отбирают аликвоту 2–3 мл в пробирку для дальнейших анализов; затем вновь включают перемешивание и добавляют новую порцию раствора соли золота, и т. д., пока не будет добавлен весь объём (31 мл).

4. Наблюдение свойств золей



Исследуют образцы золей в пробирках визуально и с помощью доступного оборудования. На фотографии левая крайняя пробирка – раствор аммиаката

серебра в пропиленгликоле до нагревания, следующая – полученный чистый золь серебра. Далее – золи при последовательном добавлении золотохлористоводородной кислоты: слева – преимущественно сплавы Ag-Au, справа – преимущественно оболочки Au на разной стадии роста.



Примечания

1. Для корректного проведения эксперимента в системе не должно быть посторонних восстановителей, иначе золотохлористоводородная кислота будет восстанавливаться не на поверхности наночастиц серебра, а в объёме раствора. Выбор реагентов и среды реакции обусловлен тем, что поливинилпирролидон в условиях опыта не является восстановителем, а пропиленгликоль восстанавливает Au и Ag очень медленно (при нагревании – быстрее).
2. Реакция гальванического замещения идёт быстро, для получения однородных наноболочек золь серебра желательно охладить перед введением раствора золота (особенно перед первым введением, когда формируются зародыши на поверхности наночастиц).
3. Исходя из уравнения реакции, для восстановления одного иона золота необходимы три атома серебра; соответственно, для полного протекания реакции необходим как минимум трёхкратный мольный избыток последнего в виде золя.

4. После окончания реакции (или на любой стадии) золь можно очистить диализом; при этом непрореагировавшие ионы будут удалены, а стабилизированные поливинилпирролидоном наночастицы металла достаточно устойчивы в водном растворе.

5. Если наночастицы серебра взяты в значительном избытке (либо процесс остановлен после добавления части необходимой золотохлористоводородной кислоты), после формирования золотых наноболочек перевести избыточный Ag в раствор лучше всего с помощью пероксида водорода – в нейтральных и слабокислых средах он является мягким окислителем серебра.

Дополнительные факты

■ Золотые наноболочки (полые золотые наносферы) – удобные контейнеры для целенаправленной доставки лекарственных веществ. Пустотелые оболочки могут быть легко наполнены и «запечатаны». При последующем облучении на длине волны, соответствующей поверхностному плазмонному резонансу, такие нанобъекты нагреваются и разрушаются, высвобождая своё содержимое [7, 8].

Полезная литература

1. Kalele S., Gosavi S. W., Urban J., Kulkarni S. K. Nanoshell particles: synthesis, properties and applications // *Current Science*. 2006. V. 91 (8). P. 1038–1052.
2. Pham T., Jackson J. B., Halas N. J., Lee T. R. Preparation and characterization of gold nanoshells coated with self-assembled monolayers // *Langmuir*. 2002. V. 18 (12). P. 4915–4920.
3. Skrabalak S. E., Chen J., Sun Y. et al. Gold nanocages: synthesis, properties, and applications // *Accounts of Chemical Research*. 2008. V. 41 (12). P. 1587–1595.
4. Zeng J., Zhang Q., Chen J., Xia Y. A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles // *Nano Letters*. 2009. V. 10 (1). P. 30–35.
5. Chen J., Yang M., Zhang Q. et al. Gold nanocages: a novel class of multifunctional nanomaterials for theranostic applications // *Advanced Functional Materials*. 2010. V. 20 (21). P. 3684–3694.
6. Thompson W. T., Kaye M. H., Bale C. W., Pelton A. D. Pourbaix diagrams for multielement systems // *Uhlig's Corrosion Handbook*. Wiley, 2000. P. 125–136.
7. You J., Zhang G., Li C. Exceptionally high payload of doxorubicin in hollow gold nanospheres for near-infrared light-triggered drug release // *ACS Nano*. 2010. V. 4 (2). P. 1033–1041.
8. Wu G., Mikhailovsky A., Khant H. A. et al. Remotely triggered liposome release by near-infrared light absorption via hollow gold nanoshells // *Journal of the American Chemical Society*. 2008. V. 130 (26). P. 8175–8177.

Глава 55

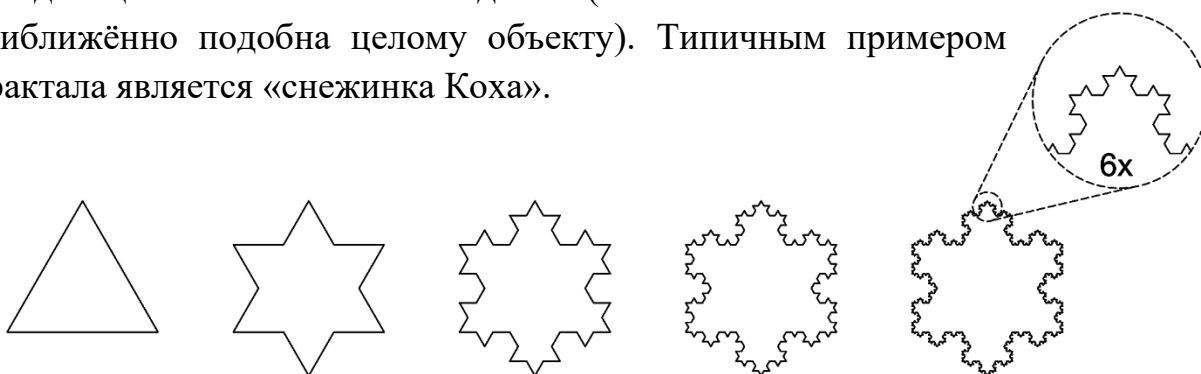
ДЕНДРИТЫ МЕДИ: НАНОЧАСТИЦЫ И ФРАКТАЛЫ

Описание объекта исследований

В главе [54](#) мы исследовали процесс образования полых нанооболочек золота при электрохимическом замещении атомов серебра на атомы золота в соответствующих наночастицах. Более подробно данный процесс можно исследовать на макроскопических объектах, когда образующиеся наночастицы металла самоорганизуются в структуры высшего порядка, доступные для визуального наблюдения.

Если электрохимическое замещение происходит на макроскопической поверхности, на начальных стадиях также образуются нанокристаллы, которые затем объединяются в те или иные микро- и макроструктуры. Образовавшиеся нанокристаллы металла формируют на подложке сплошное металлическое покрытие, но иногда они организуются в затейливые геометрические узоры, напоминающие водоросли или листья растений. Дендриты (от греч. δένδρον – дерево) – сложные кристаллические образования древовидной ветвящейся структуры, представляющие собой яркий пример фрактальных объектов [[1](#)].

Фрактал (от лат. fractus – дроблёный, сломанный, разбитый) – объект, обладающий свойством самоподобия (любая часть объекта в точности или приближённо подобна целому объекту). Типичным примером фрактала является «снежинка Коха».

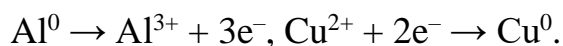


В случае дендрита металла, формирующегося при электрохимическом замещении, самым нижним уровнем структуры (элементарным строительным блоком фрактала) будет наночастица – в этом можно убедиться, рассматривая дендриты под электронным микроскопом. Для характеристики фрактальных структур основным параметром является так называемая фрактальная

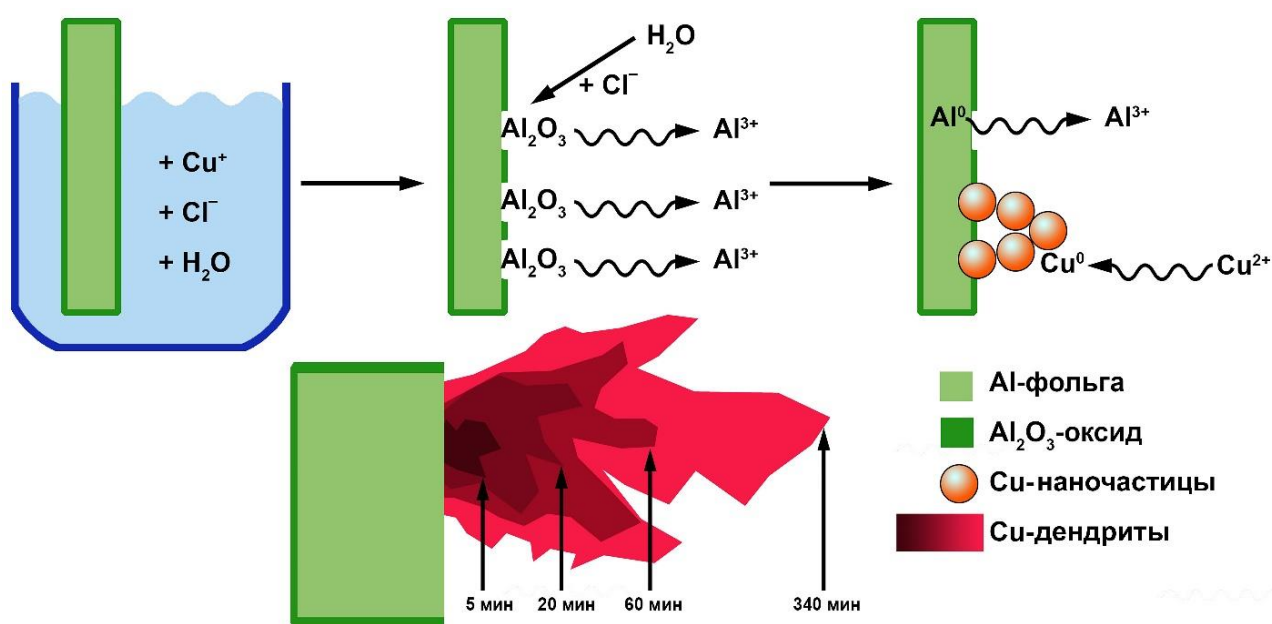
размерность. Последняя показывает степень заполненности пространства объектом или структурой [2].

Металлическая медь при восстановлении из растворов солей легко образует дендриты. Например, в случае электрохимического замещения цинка механизм роста медного дендрита состоит из нескольких стадий [3]. Сначала на подложке формируются отдельные наночастицы Cu, которые затем самоорганизуются в кластеры, а те в свою очередь образуют разветвлённые древовидные структуры. Согласно расчётам, фрактальная размерность образующихся при этом дендритов равна 1.832, что очень близко к значению для листьев папоротника (фрактальная размерность 1.826).

В данной главе мы исследуем образование нанокристаллов и рост дендритов меди при электрохимическом замещении алюминия:



Для разрушения оксидной пассивирующей плёнки Al_2O_3 на поверхности металлического алюминия в раствор соли меди добавляют хлорид-ион [4]. Дендриты лучше всего формируются и растут при медленной кристаллизации металла, поэтому в реакционную смесь вводят регулятор вязкости (агар-агар), чтобы процесс электрохимического замещения был лимитирован диффузией ионов.

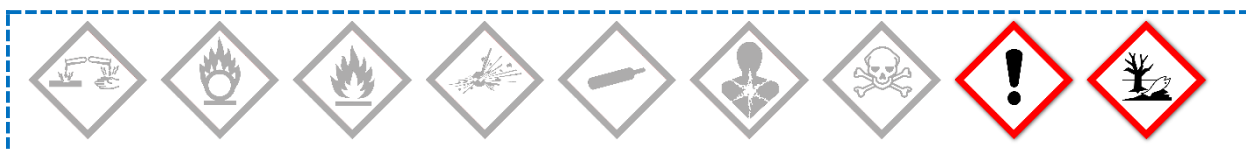


Описание задачи

Наблюдение роста дендритов меди при электрохимическом замещении на поверхности металлического алюминия.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Сульфат меди(II) пентагидрат, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
3. Хлорид натрия, NaCl .
4. Алюминиевая фольга.
5. Агар-агар.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 1 шт.
2. Чашка Петри – 2-3 шт.
3. Магнитная мешалка с нагревом.
4. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
5. Лабораторный штатив с держателем (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа

1. Цифровой фотоаппарат или смартфон с камерой.
2. Светопольный микроскоп (опционально).
3. Электронный микроскоп (опционально).

Описание эксперимента

1. Подготовка агарового геля

В стекланный стакан объёмом 200 мл вносят 1.0–2.0 г агар-агара (в зависимости от марки, для достижения требуемой вязкости) и наливают 100 мл дистиллированной воды, помещают в стакан якорь магнитной мешалки, устанавливают его на мешалку и включают нагрев с перемешиванием (не доводя до кипения!). Перемешивание продолжают до полного растворения агар-агара. Затем в стакан помещают 15 г сульфата меди и 0.8 г хлорида

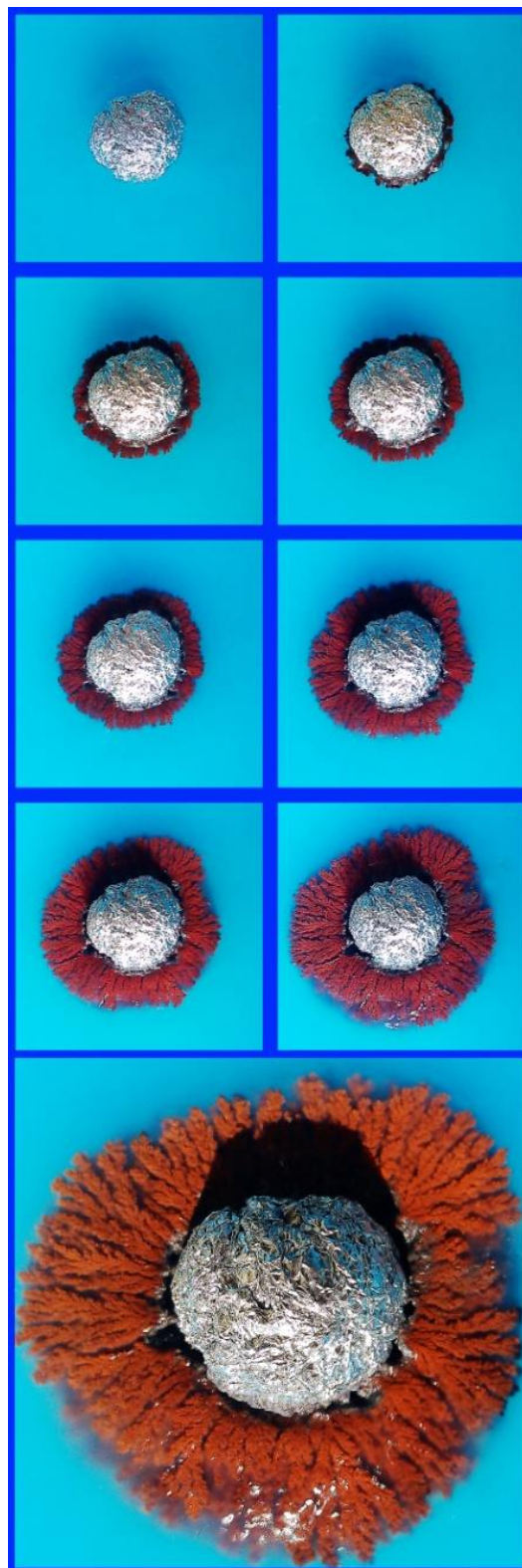
натрия, перемешивают до растворения (продолжая нагрев) и в горячем виде разливают по чашкам Петри таким образом, чтобы толщина слоя жидкости составляла 4–5 мм (избегайте образования пузырьков и пенки – они будут мешать дальнейшему наблюдению). После остывания до комнатной температуры смесь агар-агара и неорганических солей должна затвердеть и по консистенции напоминать желе или мармелад.

Собирают установку из лабораторного штатива (опционально), на котором фиксируют цифровой фотоаппарат или смартфон таким образом, чтобы в поле видоискателя была расположена поверхность чашки Петри.

2. Наблюдение образования и роста дендритов меди

В качестве макроскопической модели сферической наночастицы серебра (см. главу [54](#)) мы используем алюминиевый шарик (а в качестве более дешёвой замены золотохлористоводородной кислоты – водорастворимую соль меди). Можно взять цельнометаллический алюминиевый шарик, но гораздо проще изготовить его из доступного материала – алюминиевой фольги. Сомните фольгу в шарик диаметром примерно 1 см и плотно обкатайте по твёрдой поверхности. (Внимание! Не берите фольгу голыми руками – кожный жир останется на поверхности металла и будет мешать проведению опыта.)

Поместите шарик из фольги в середину чашки Петри, заглубив его в слой агар-агара, и регистрируйте происходящие изменения с помощью цифровой фотокамеры через определённые промежутки времени: сначала через

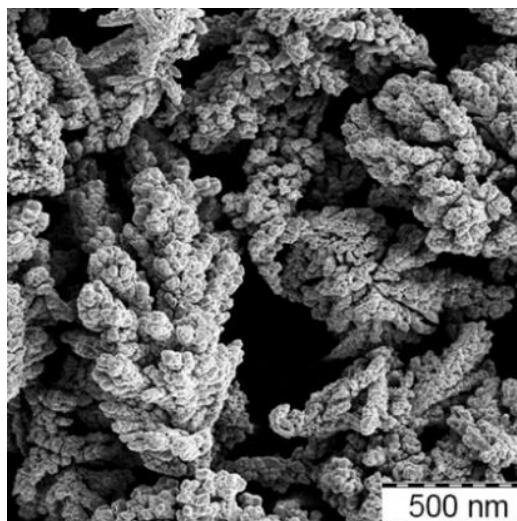


каждые 5–10 минут, а затем через 20–30 минут. Примерно через 360 минут шарик в чашке будет окружён дендритами меди размером около 1 см (как на нижней фотографии).

Далее можно оставить чашку для продолжения роста, а можно прервать процесс и отмыть полученные дендриты. Для этого необходимо заполнить чашку водой и нагреть в сушильном шкафу до температуры выше 45°C (до плавления агар-агара), слить избыток электролита и хорошо промыть горячей водой (к сожалению, при этом большинство длинных веток разрушатся на мелкие фрагменты). Отмытые дендриты можно высушить и хранить. Чтобы металлический блеск кристаллов не потускнел, поверхность дендритов можно пассивировать, опустив их на несколько секунд в хромовую смесь, а затем хорошо промыв водой.

3. Наблюдение под микроскопом (опционально)

Шарик алюминиевой фольги, покрытый дендритами меди, напоминает морской камень, обросший бурыми водорослями. «Растительная» форма кристаллов подтверждает этимологию их названия. Микрофотография полученных дендритов свидетельствует о том, что наблюдаемые под микроскопом небольшие фрагменты подобны по форме большим веткам, видимым невооружённым глазом. Данное свойство подтверждает фрактальную структуру дендритов.



Примечания

1. Если отснять достаточное количество отдельных кадров (фотографий) в широком временном интервале, то из них можно смонтировать анимированное изображение (gif) или видеоролик и наблюдать рост фракталов (дендритов) меди в ускоренном режиме. Современные цифровые технологии позволяют включить на смартфоне режим замедленной съёмки, это существенно упростит задачу получения видеоролика.
2. Помните, что водорастворимые соли меди ядовиты!

3. Замена агар-агара на желатин или казеин закончится неудачей: белки (в отличие от углеводов) специфически адсорбируются на меди и мешают образованию дендритов. Это свойство используют, добавляя желатин в ванны электролитического меднения как «выравниватель» или «блескообразователь» для получения более однородного покрытия.

Дополнительные факты

■ Медные дендриты находят применение в различных областях техники: при холодной штамповке и холодном напылении металлов, в составе смазки в узлах трения, как компонент антиобрастающих покрытий на судах и гидротехнических сооружениях и т. д. [5].

■ С помощью технологии выращивания медных дендритов на поверхность стекла можно наносить супергидрофобные покрытия [6]. Для этого стеклянные пластинки тщательно моют (см. главу 50) и покрывают несколькими слоями полиэлектролитов (как при изготовлении микрокапсул, см. главу 57), на которые помещают полученные дендриты. Наконец, поверхность дендритов обрабатывают спиртовым раствором н-додекантиола и сушат.

■ Интересно, что образование наночастиц в средах с лимитирующей стадией диффузии достаточно часто приводит к росту дендритов – и не только в случае металлов. Например, если пробирку наполнить 0.5% агаровым гелем, содержащим 0.01 М раствор ацетата свинца (20 мл), а сверху налить 1 мл 0.15 М раствора йодида калия, то можно наблюдать рост очень красивых золотистых дендритов йодида свинца. При замене агар-агара на желатин наночастицы йодида свинца образуют в объеме геля самоупорядоченные кольцеобразные структуры, так называемые кольца Лизеганга (см. главу 60). Подробнее о выращивании кристаллов в гелях можно прочитать в книге Г. Гениша [7].



Полезная литература

1. Brady R. M., Ball R. C. Fractal growth of copper electrodeposits // *Nature*. 1984. V. 309 (5965). P. 225–229.
2. Третьяков Ю. Д. Дендриты, фракталы и материалы // *Соросовский образовательный журнал*. 1998 (11). С. 96–102.
3. Ji Z., Li H., Liu Y. et al. The replacement reaction controlling the fractal assembly of copper nanoparticles // *Nanotechnology*. 2008. V. 19 (13). P. 135602.
4. Boxley C. J., Watkins J. J., White H. S. Al_2O_3 film dissolution in aqueous chloride solutions // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2003. V. 6 (10). P. B38–B41.
5. Zhang X., Wang G., Liu X. et al. Copper dendrites: synthesis, mechanism discussion, and application in determination of l-tyrosine // *Crystal Growth and Design*. 2008. V. 8 (4). P. 1430–1434.
6. Bakthavatsalam R., Ghosh S., Biswas R. K. et al. Solution chemistry-based nanostructuring of copper dendrites for efficient use in catalysis and superhydrophobic surfaces // *RSC Advances*. 2016. V. 6 (10). P. 8416–8430.
7. Гениш Г. Выращивание кристаллов в гелях. Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 115 с.

Глава 56

НАНОЧАСТИЦЫ ЙОДИДА СЕРЕБРА

Описание объекта исследований

Среди всех галогенидов серебра AgI имеет наиболее широкое применение, в том числе в фотографии (благодаря светочувствительности), в медицине (прежде всего в качестве антисептика), а также при управлении погодой (в качестве дождеобразующего реагента). Йодид серебра отличается крайне низкой растворимостью ($K_{sp} = 8.49 \times 10^{-17}$ моль/л [1, 2]), поэтому он используется преимущественно в виде микро- или наночастиц. Например, для нормальной светочувствительности фотоэмульсии средний размер кристаллов галогенидов серебра должен быть более 100 нм [3], для эффективной нуклеации при температуре дождевой тучи наночастицы AgI должны иметь размер более 200 нм [4]. В случае биомедицинского применения [5, 6-8], а также для достижения всевозможных размерных эффектов [1] востребованность наночастиц AgI возрастает с уменьшением размера.

Йодид серебра – термохромный материал, что связано с наличием нескольких полиморфных модификаций. α -AgI – кристаллическое вещество тёмно-коричневого цвета; β -, γ -AgI – жёлтого цвета. β -Фаза имеет гексагональную структуру вюрцита, γ -фаза – кубическую структуру сфалерита. При комнатной температуре и нормальном давлении AgI обычно состоит из смеси двух фаз, β -AgI и γ -AgI, которые при нагревании переходят в α -фазу. Температура фазового перехода, сопровождаемого изменением окраски, также зависит от размеров нанокристаллов: если у крупнокристаллического AgI она составляет 146°C, то в виде наночастиц α -фаза может существовать и при комнатной температуре [1].

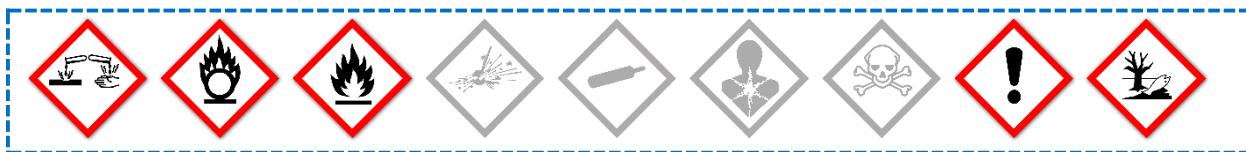
Описание задачи

Синтез ультрамалых наночастиц йодида серебра и исследование их свойств.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Серебро азотнокислое, AgNO_3 .
3. Калий йодистый, KI.

4. Поливинилпирролидон, ПВП 10...40, $(C_6H_9NO)_n$.
5. Спирт изопропиловый, $(CH_3)_2CHOH$.
6. Йод элементарный, I_2 (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 200 мл – 1 шт.
2. Стекланный стакан объёмом 100 мл – 2 шт.
3. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
4. Магнитная мешалка с нагревом.
5. Сушильный шкаф.
6. Мерный цилиндр объёмом 250 мл – 1 шт.
7. Фильтр «синяя лента».
8. Чашка Петри – 2 шт. (опционально).

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

В стекланный стакан объёмом 100 мл наливают 50 мл дистиллированной воды и загружают 340 мг нитрата серебра (2 ммоль) и 5 г ПВП. Стакан устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают до растворения компонентов. В стекланный стакан на 200 мл наливают 50 мл дистиллированной воды и загружают 450 мг йодида калия (2.7 ммоль) и 5 г ПВП. Стакан устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают до растворения компонентов. Затем при непрерывном перемешивании вливают в него содержимое первого стакана. В результате образуется прозрачный, чуть желтоватый коллоидный раствор нанокompозита $(AgI)_x$ -ПВП.

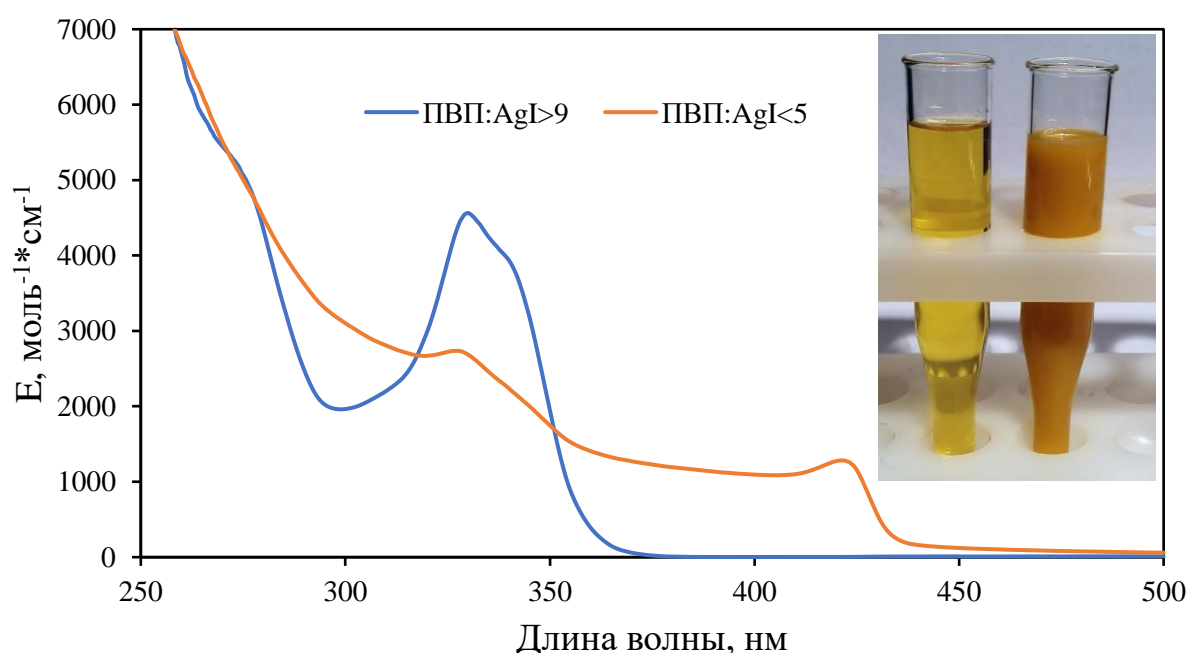
Полученный раствор упаривают на мешалке до объёма 20–30 мл, переносят в сушильный шкаф и досушивают при 60°C до твёрдого состояния. Затем стакан извлекают из шкафа, охлаждают до комнатной температуры и наливают в него 50 мл изопропилового спирта. Устанавливают стакан на магнитную мешалку, перемешивают в течение 30 минут при температуре 50–60°C до полного

растворения композита AgI-ПВП, отключают мешалку, охлаждают стакан до комнатной температуры, а затем фильтруют содержимое через фильтр «синяя лента». При этом малорастворимые неорганические соли остаются на фильтре, а спиртовой раствор содержит очищенные наночастицы. Делят раствор на две части, одну часть аккуратно выпаривают на магнитной мешалке и досушивают в сушильном шкафу (см. выше). Полученный очищенный прозрачный материал желтоватого цвета можно хранить в сухом виде или растворить в дистиллированной воде (при значительном разведении наночастицы со временем укрупняются и выпадают в осадок).

Примечания

1. Размер наночастиц йодида серебра зависит от соотношения ПВП:AgI и от разведения исходных золь. С уменьшением этого соотношения (или с увеличением разведения) размер частиц увеличивается.

Максимум полосы поглощения наночастиц лежит в области 330 нм, для крупных частиц (как и для крупнокристаллического йодида серебра) это значение соответствует 422 нм (см. график).

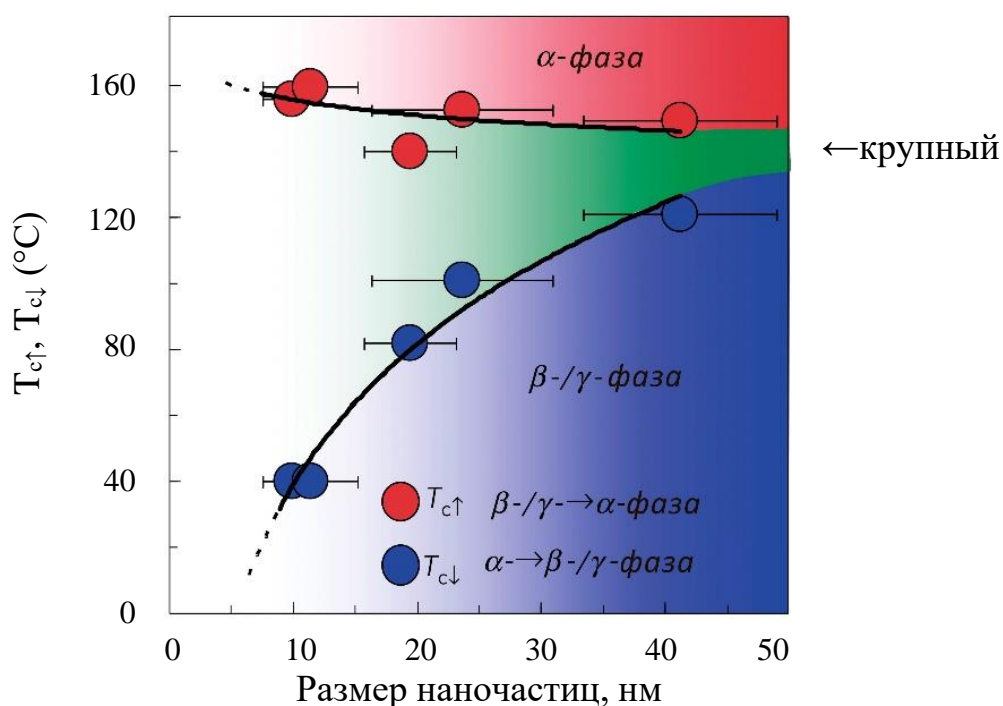


Для наночастиц полупроводников положение экситонной полосы поглощения (λ) связано с радиусом частицы (R) соотношением [2]:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{\alpha}{R^2}$$

где λ_0 – положение максимума экситонной полосы поглощения крупнокристаллического образца; α – константа, зависящая от радиуса экситона Бора материала и диэлектрической проницаемости частицы, для AgI $\alpha \approx 8 \times 10^{-4}$ нм [2]. Тогда можно рассчитать размер наночастиц йодида серебра; полученное значение $R = 1.1$ нм.

На диаграмме показана зависимость температуры фазового перехода T_c от размера частиц AgI [9]. Видно, что начиная с определённого размера наночастицы α -фазы AgI устойчивы при низких температурах.



Термохромные свойства полученных наночастиц йодида серебра можно исследовать путём несложного эксперимента. Налейте по 40–60 мл спиртового раствора нанокompозита AgI-ПВП в две чашки Петри и высушите при 60°C до постоянного веса. Одну из чашек установите в сушильный шкаф и подержите 15–20 минут при 180°C. Сравните окраску слоя нанокompозита до и после нагревания; оцените, происходит ли восстановление окраски (обесцвечивание) нанокompозита при комнатной температуре.



2. Наноккомпозит $(AgI)_x$ -ПВП обладает антимикробными свойствами, а также способен связывать элементарный йод в виде водорастворимого комплекса $(AgI)_x(I_2)_y$ -ПВП, причём антимикробные свойства наноккомпозита превосходят таковые для йодида серебра и для йода, взятых по отдельности (наблюдается синергизм) [6-8].

Получение наноккомпозита $(AgI)_x(I_2)_y$ -ПВП (опционально). В спиртовой раствор наночастиц, содержащий 235 мг (1 ммоль) йодида серебра и 5 г ПВП, вводят 250 мг (1 ммоль) элементарного йода. Перемешивают до полного растворения йода, затем аккуратно высушивают. Полученный чёрно-коричневый порошок может храниться в сухом виде или в виде водного раствора (хорошо растворим в воде) и обладает немедленным и пролонгированным антимикробным действием.

Дополнительные факты

■ Коллоидный йодид серебра (наночастицы AgI) долгое время применяли в медицине. Согласно справочнику «Martindale» (Дополнительная фармакопея), «раствор, содержащий 5–49 % коллоидного йодида серебра (Argenti Iodidum Colloidale), использовали для лечения инфекций слизистых оболочек. Мази, содержащие 5% йодида серебра, использовали для лечения воспалений глаз, ушей и носа» [10]. Издание «Merck Index» сообщает об использовании коллоидного йодида серебра в качестве местного антисептика (например, продукт Neosilvol (Neo-silvol) – коллоидный AgI, стабилизированный желатиной) [11]. Описанный водорастворимый наноккомпозит AgI-ПВП



(самостоятельно или в виде комплекса с элементарным йодом) запатентован как бактерицидное средство [7].

■ С целью снижения риска кишечных заболеваний питьевую воду часто обрабатывают ионами или наночастицами серебра. Однако часто используют и йодид серебра (ввиду его низкой растворимости, ниже ПДК серебра для питьевой воды, равной 0.05 мг/л). Так, одним из элементов фильтра «Аквафор» является картридж, заполненный катионитом, в качестве которого используют серебросодержащую ионообменную смолу, и анионитом, выделяющим ионы йода [12]; при этом образование AgI происходит при контакте фильтра с водой (*in situ*).

Полезная литература

1. Yamasaki S., Yamada T., Kobayashi H., Kitagawa H. Preparation of sub-10 nm AgI nanoparticles and a study on their phase transition temperature // Chemistry – An Asian Journal. 2013. V. 8 (1). P. 73–75.
2. Mladenovic I. L., Kegel W. K., Bomans P., Frederik P. M. Observation of equilibrium, nanometer-sized clusters of silver iodide in aqueous solutions // The Journal of Physical Chemistry B. 2003. V. 107 (24). P. 5717–5722.
3. Tani T. Nanoparticles and nanotechnology in silver halide imaging // Journal of Dispersion Science and Technology. 2005. V. 25 (4). P. 375–388.
4. Fletcher N. The nanoscience of clouds, rain and rainmaking // Australian Physics. 1992. V. 43 (4). P. 116–122.
5. Щербаков А. Б., Корчак Г. И., Сурмашева Е. В. Препараты серебра: вчера, сегодня и завтра // Фармацевтический журнал. 2006 (5). С. 45–57.
6. Щербаков А. Б., Корчак Г. И., Сурмашева Е. В., Михиенкова А. И. Препараты йода: вчера, сегодня и завтра // Фармацевтический журнал. 2006 (3). С. 55–67.
7. Щербаков А. Б., Померанц Е. С., Рывкин В. В. Способ получения бактерицидного средства. Пат. Украины № 6964 U. Опубл. 06.04.2005.
8. Щербаков А. Б., Корчак Г. И., Сурмашева Е. В., Горваль А. К. Изучение антимикробной активности синтезированных комплексных соединений йода и серебра // Фармацевтический журнал. 2006 (6). С. 49–54.
9. Makiura R., Yonemura T., Yamada T. et al. Size-controlled stabilization of the superionic phase to room temperature in polymer-coated AgI nanoparticles // Nature Materials. 2009. V. 8 (6). P. 476–480.
10. Martindale – The Extra Pharmacopoeia. 28th ed. / Eds. Reynolds J. E. F., Prasad A. B. L.: The Pharmaceutical Press, 1982. P. 941.
11. The Merck Index. 10th ed. / Ed. Windholz M. Rahway. New Jersey: Merck Co., Inc., 1983. P. 1222.
12. Пименов А. В., Митилинеос А. Г. Бактерицидная добавка для сорбента и сорбент для очистки воды. Пат. РФ RU2002109152. Опубл. 20.01.2004.

Глава 57

МНОГОСЛОЙНЫЕ МИКРОКАПСУЛЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Описание объекта исследований

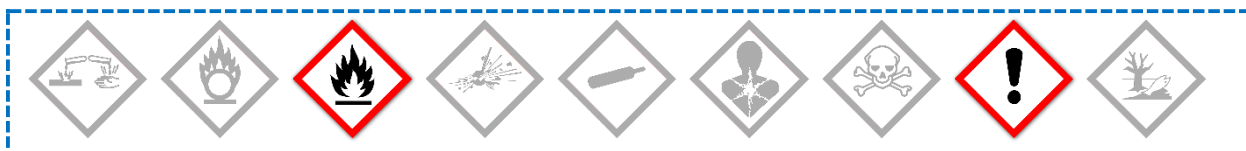
Одна из ключевых возможностей использования наночастиц в биологии – системы направленной доставки лекарств и контролируемого высвобождения биологически активных веществ. Микрокапсулирование – это процесс заключения различных веществ в микрокапсулы – надмолекулярные образования, представляющие собой контейнеры диаметром от сотен нанометров до нескольких микрометров. Микрокапсулы представляют научный и технологический интерес, поскольку могут использоваться как новый перспективный тип носителей для различных задач. Недавно предложен новый прогрессивный способ получения микрокапсул со стенками нанометровой толщины – послойная (Layer-by-Layer) электростатическая самосборка (Electrostatic Self-Assembly) противоположно заряженных полиэлектролитов на коллоидных частицах микронных и субмикронных размеров [1, 2, 3, 4].

Описание задачи

Получение полиэлектролитных микрокапсул методом послойной сборки и исследование их свойств в качестве средства доставки лекарственных препаратов.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Хлорид кальция, CaCl_2 .
3. Карбонат натрия, Na_2CO_3 .
4. Ацетон, CH_3COCH_3 .
5. Полистиролсульфонат (ПСС), натриевая соль.
6. Полиаллиламин гидрохлорид (ПАГ).
7. Этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА).
8. Хлорид натрия, NaCl .
9. Фенолфталеин.
10. Соляная кислота, HCl (опционально).
11. Гидроксид натрия, NaOH (опционально).



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 200 мл – 2 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 50 мл – 2 шт.
3. Стеклянная пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
4. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
5. Центрифуга.
6. Магнитная мешалка.
7. Ультразвуковая ванна.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Спектрофотометр.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

1. Получение микрочастиц карбоната кальция

Готовят 0.33 М растворы CaCl_2 и Na_2CO_3 . В стеклянный стакан объёмом 50 мл наливают 15 мл раствора хлористого кальция, помещают якорь мешалки и устанавливают на магнитную мешалку. При интенсивном перемешивании в стакан быстро вливают 15 мл раствора карбоната натрия. Через 30 секунд перемешивание останавливают и оставляют систему на 10–15 минут; при этом из аморфного осадка карбоната кальция формируются микрочастицы CaCO_3 диаметром ~ 5 мкм. Полученные микросферы промывают 2–3 раза дистиллированной водой и 1–2 раза ацетоном и сушат на воздухе.

2. Получение полиэлектролитных микрокапсул

Готовят два раствора полиэлектролитов (полистиролсульфонат натрия и полиаллиламин гидрохлорид). Для этого в два стакана наливают по 100 мл дистиллированной воды, растворяют по 2.9 г NaCl (0.5 М раствор) и в каждый стакан добавляют по 200 мг полиэлектролита – ПСС и ПАГ соответственно. В обоих стаканах с помощью NaOH/HCl корректируют водородный показатель до значения $\text{pH} \sim 6.5$.

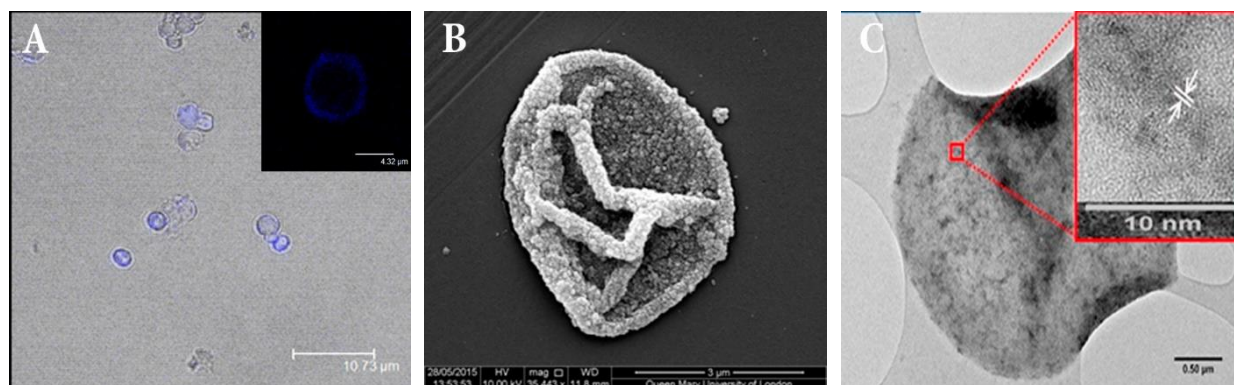
А. В стакан с раствором ПАГ помещают якорь мешалки, устанавливают стакан на магнитную мешалку и при медленном перемешивании загружают 2 г микрочастиц карбоната кальция. Раствор перемешивают 15 минут, снимают с мешалки, центрифугированием отделяют осадок и промывают его 0.01 М раствором NaCl для удаления остатков несвязанного ПАГ (3 раза). После каждого центрифугирования осадок в промывном растворе обрабатывают ультразвуком для предотвращения агломерации.

Б. В стакан с раствором ПСС помещают якорь мешалки, устанавливают стакан на магнитную мешалку и при медленном перемешивании загружают 2 г микрочастиц карбоната кальция, обработанных на стадии А. Раствор перемешивают 15 минут, снимают с мешалки, центрифугированием отделяют осадок и промывают 0.01 М раствором NaCl для удаления остатков несвязанного ПСС (3 раза). После каждого центрифугирования осадок в промывном растворе обрабатывают ультразвуком для предотвращения агломерации.

В. Попеременно повторяют процедуры А и Б пять раз таким образом, чтобы на поверхности микрочастиц сформировался слой полиэлектролитов состава (ПАГ-ПСС)₅.

Г. После формирования полиэлектролитной оболочки удаляют ядро карбоната кальция. Для этого в стакане готовят 100 мл 0.2 М раствора этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА), с помощью NaOH/HCl корректируют водородный показатель до значения рН ~7.5 и загружают в стакан полученные микрочастицы. Устанавливают стакан на магнитную мешалку и перемешивают 30 минут, затем снимают с мешалки, центрифугированием отделяют осадок, три раза промывают 0.1 М раствором ЭДТА и затем три раза дистиллированной водой. Хранят микрокапсулы в водной суспензии в холодильнике при 4°C.

При наличии электронного микроскопа (опционально) изучают внешний вид и размер микрочастиц и микрокапсул. На рисунке представлены микрофотографии подобных микрокапсул, полученные с помощью А – светопольной, В – СЭМ и С – ПЭМ микроскопии [5]:



3. Исследование свойств полиэлектролитных микрокапсул как средства доставки

А. Загрузка в микрокапсулы лекарственного препарата. В качестве модельного лекарственного препарата используем фенолфталеин. С одной стороны, это широко распространённое слабительное средство (торговая марка «Пурген»), с другой – известный кислотно-основной индикатор, и его присутствие в системе легко отследить.

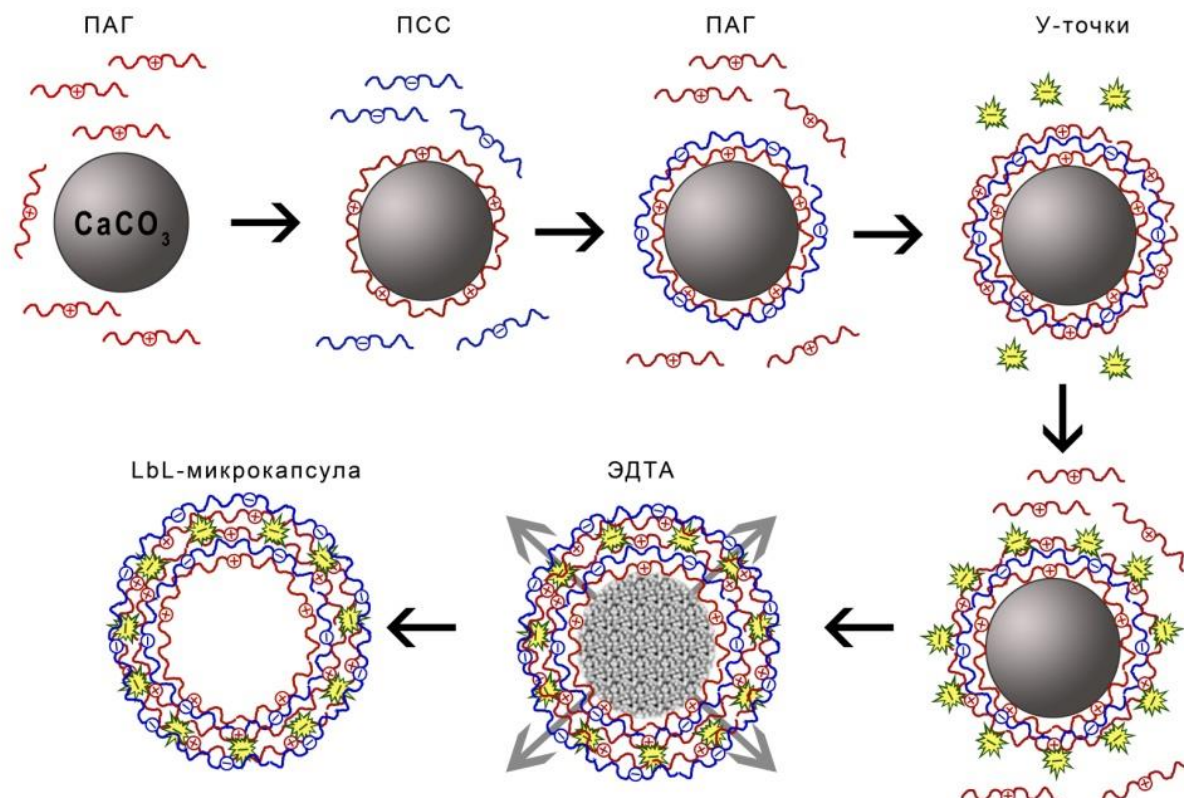
В стеклянный стакан объёмом 50 мл вносят суспензию микрокапсул и добавляют воду до получения 10 мл 5% суспензии. При медленном перемешивании в стакан по каплям вводят 10 мл ацетона (необходимо добавлять медленно во избежание осмотического коллапса микрокапсул). В полученный раствор вводят 100 мкл спиртового 10% фенолфталеина. Перемешивание продолжают ещё 10–15 минут, затем в раствор по каплям добавляют 20 мл воды. Микрокапсулы отделяют центрифугированием и три раза промывают дистиллированной водой.

Б. Наблюдение переноса и выделения лекарственного препарата. Ресуспендируют микрокапсулы с фенолфталеином в 100 мл дистиллированной воды. Делят суспензию на две части, распределяя равномерно в два стаканчика по 50 мл. При периодическом перемешивании выдерживают стаканчики 15–20 минут, затем из одного стаканчика удаляют микрокапсулы центрифугированием или фильтрованием. После этого в стаканчики добавляют по 1 мл 1 М раствора NaOH. Наблюдают изменение окраски в стаканчике с микрокапсулами и практически полное отсутствие окраски в растворе из-под микрокапсул.

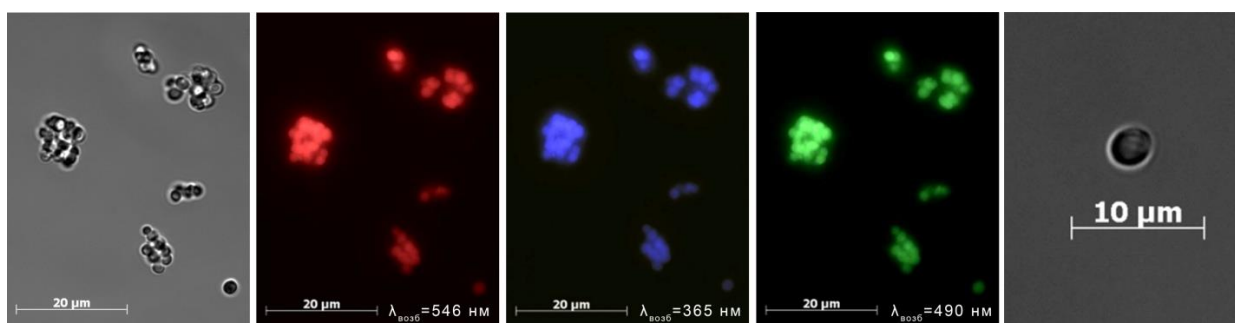
Таким образом, можно сделать вывод, что в процессе транспортировки микрокапсулы практически не теряют содержимое и выделяют его при возникновении соответствующих условий.

Примечания

1. При послойном конструировании микрокапсул один слой полиэлектролита можно заменить слоем углеродных точек (У-точек), получение и свойства которых рассмотрены в главе [16](#) [\[6\]](#). Тогда схема синтеза микрокапсул будет выглядеть следующим образом:



Местонахождение таких микрокапсул можно регистрировать по их яркой люминесценции, цвет которой зависит от длины волны возбуждения.



2. Проницаемость стенок микрокапсул существенно возрастает в водно-ацетоновой [\[7\]](#) и водно-спиртовой [\[8\]](#) смесях (1:1), и их можно нагрузить даже высокомолекулярными соединениями.

Полезная литература

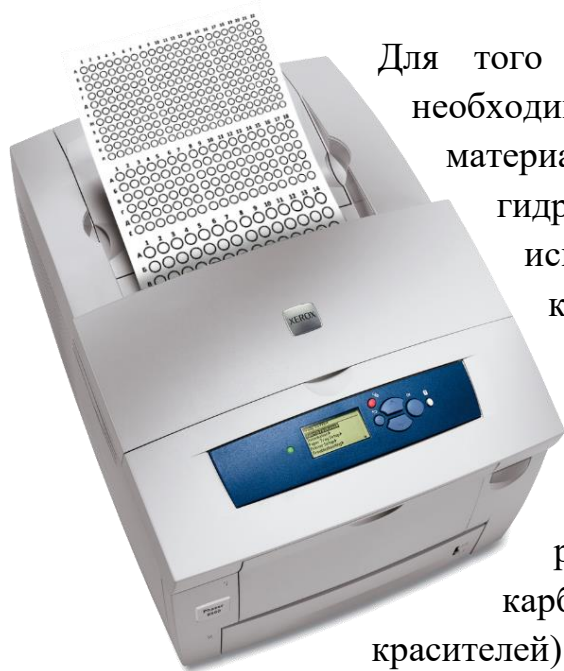
1. Sukhorukov G. B., Donath E., Lichtenfeld H. et al. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolytes on colloidal particles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998. V. 137 (1). P. 253–266.
2. Sukhorukov G. B., Donath E., Davis S. et al. Stepwise polyelectrolyte assembly on particle surfaces: a novel approach to colloid design // *Polymers for Advanced Technologies*. 1998. V. 9 (10.11). P. 759–767.
3. Petrov A. I., Volodkin D. V., Sukhorukov G. B. Protein-calcium carbonate coprecipitation: a tool for protein encapsulation // *Biotechnology Progress*. 2005. V. 21 (3). P. 918–925.
4. Popova N. R., Popov A. L., Shcherbakov A. B., Ivanov V. K. Layer-by-layer capsules as smart delivery systems of CeO₂ nanoparticle-based theranostic agents // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2017. V. 8 (2). P. 282–289.
5. Popov A. L. et al. Ceria nanoparticles-decorated microcapsules as a smart drug delivery/protective system: protection of encapsulated *P. pyralis* luciferase // *ACS applied materials & interfaces*. – 2018. – T. 10. – №. 17. – C. 14367-14377.
6. Zholobak N. M., Popov A. L., Shcherbakov A. B. et al. Facile fabrication of luminescent organic dots by thermolysis of citric acid in urea melt, and their use for cell staining and polyelectrolyte microcapsule labeling // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2016. V. 7 (1). P. 1905–1917.
7. Vinogradova O. I., Andrienko D., Lulevich V. V. et al. Young's modulus of polyelectrolyte multilayers from microcapsule swelling // *Macromolecules*. 2004. V. 37 (3). P. 1113–1117.
8. Delcea M., Möhwald H., Skirtach A. G. Stimuli-responsive LbL capsules and nanoshells for drug delivery // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2011. V. 63 (9). P. 730–747.

Глава 58

НАНОТЕХНОЛОГИИ + ЦИФРОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ = ЛАБОРАТОРИЯ НА ЛИСТЕ

Описание объекта исследований

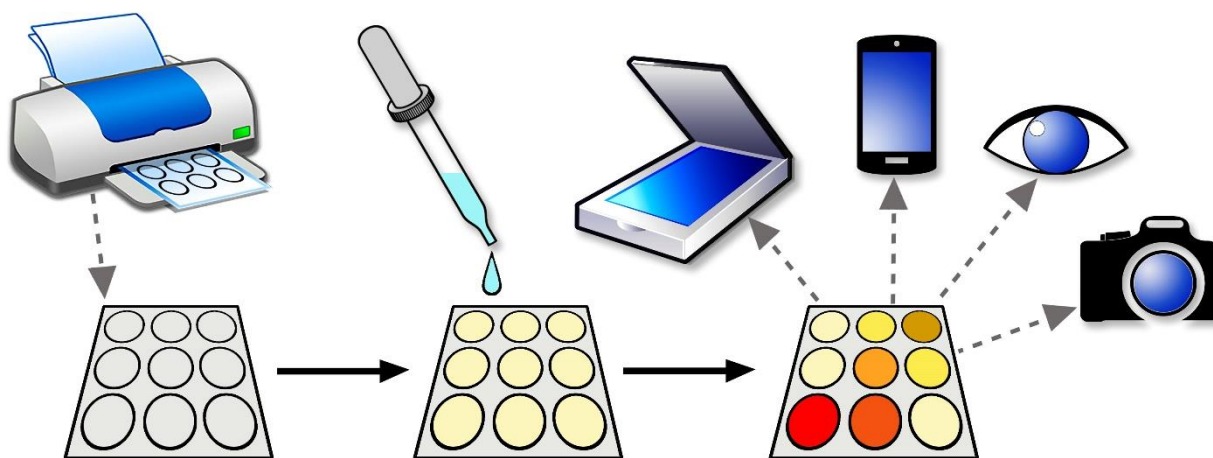
В главе [11](#) описано применение наночастиц золота в качестве оптического сенсора в наноплазмонике и показано, почему такие сенсоры предпочтительнее датчиков на органических красителях. На практике использовать наночастицы золота весьма сложно с точки зрения стоимости и требований к оборудованию (спектрометры, лабораторная посуда и т. д.): для исследования реакций в растворах необходимо сравнительно большое количество материала, а золото – очень дорогой металл. Гораздо проще и дешевле изготовить микросенсор, отклик которого можно было бы регистрировать с помощью доступных подручных устройств [[1](#), [2](#), [3](#), [4](#), [5](#)]. В качестве такого сенсора может выступать бумага, которая при определённых условиях способна изменять окраску за счёт образования плазмонных наночастиц, – «лаборатория на листе». При этом с целью экономии золота реактив должен содержаться только на тех участках бумаги, на которые непосредственно попадает тестируемый раствор. Для этого лист должен быть разделён на зоны, между которыми существует непромокаемая (гидрофобная) граница. Каждая такая зона может выступать в качестве самостоятельного сенсора.



Для того чтобы разделить лист бумаги на зоны, необходимо нанести на него матрицу из гидрофобного материала, например воска. Метод создания гидрофобных границ на гидрофильной бумаге с использованием доступного цифрового компьютерного оборудования описан, например, в [[1](#)]. Для этих целей хорошо подходит так называемый твёрдочернильный принтер, например Xerox Phaser 8560N. Такой принтер наносит изображение с помощью расплавленного воска (смесь гидрофобных карбаматов, углеводов и маслорастворимых красителей) каплями размером 50–60 мкм.

После нанесения шаблона (сетки или кружков) из воска на поверхность бумаги воск необходимо расплавить, чтобы он впитался в объём, обеспечив гидрофобную границу по всей толщине бумажного листа.

Далее в образовавшиеся ячейки вносят расчётное количество реагентов и проводят химическую реакцию. Пример использования подобных шаблонов для определения антиоксидантов в реакции образования плазмонных наночастиц описан в [2]. Прохождение реакции качественно и количественно оценивают по интенсивности окраски образовавшихся наночастиц с помощью цифровой техники, например офисного планшетного сканера, фотоаппарата или смартфона.

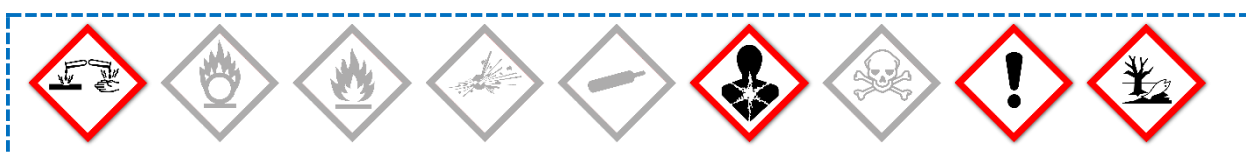


Описание задачи

Изготовление сенсора на антиоксиданты, основанного на реакции образования плазмонных наночастиц золота. Оценка содержания восстанавливающих веществ в различных жидкостях с помощью «лаборатории на листе».

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Золотохлористоводородная кислота, $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
3. Цитрат натрия трёхзамещённый дигидрат, $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
4. Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$.
5. Фосфатный буфер с pH 8.0.
6. Аскорбиновая кислота, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стеклянный стакан объёмом 200 мл – 1 шт.
2. Стеклянный стакан объёмом 50 мл – 6 шт.
3. Стеклянная пипетка объёмом 5 мл – 1 шт.
4. Пипетка объёмом 5 мкл – 1 шт.
5. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
6. Лист белой немелованной бумаги*.
7. Принтер с твёрдочернильной (восковой) печатью (оптимально – Xerox Phaser 8560N).
8. Шкаф сушильный.
9. Персональный компьютер, программа обработки изображений.

*Лучше всего использовать бумагу для хроматографии, в крайнем случае – фильтровальную или обычную промокательную бумагу.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Сканер офисный планшетный (например, Canon LIDE 20).
2. Смартфон, цифровая фотокамера.

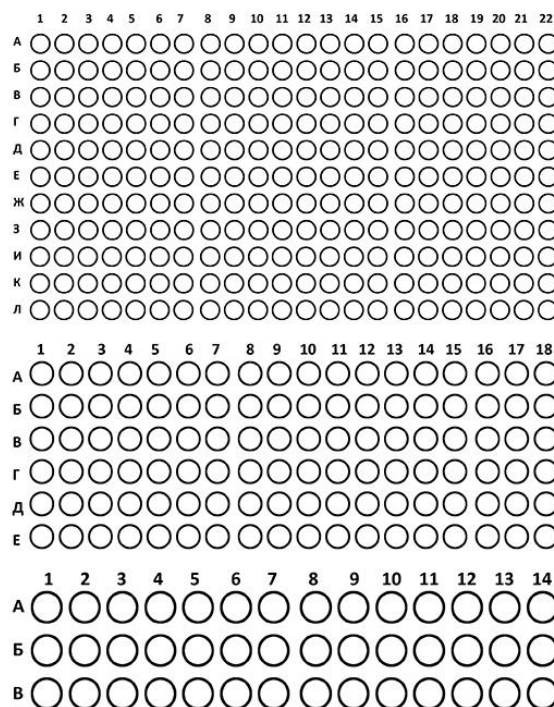
Описание эксперимента

1. Изготовление «лаборатории на листе»

1.1. Нанесение матрицы ячеек – будущих микрореакторов для химических превращений

В любом графическом редакторе разместите на листе формата А4 одноцветные (лучше чёрные) кружки с наружным диаметром 8 мм, внутренним – 6 мм (толщина границы 2 мм). Даже при неплотном размещении на листе можно нарисовать около 500 таких кружков. Выведите изображение

на печать с помощью твёрдочернильного принтера. Поместите лист бумаги с нанесёнными кружками в сушильный шкаф при температуре 135–140°C. Во избежание деформации листа его края можно прижать тяжёлым плоским предметом. Через 1–2 минуты выключите шкаф и (не перемещая лист) дайте ему остыть до комнатной температуры, затем извлеките лист бумаги. Для удобства дальнейших манипуляций лист можно разрезать на несколько кусочков разной длины и ширины (в зависимости от предполагаемых задач). Поместите лист на твёрдую влагостойкую поверхность в горизонтальном положении.



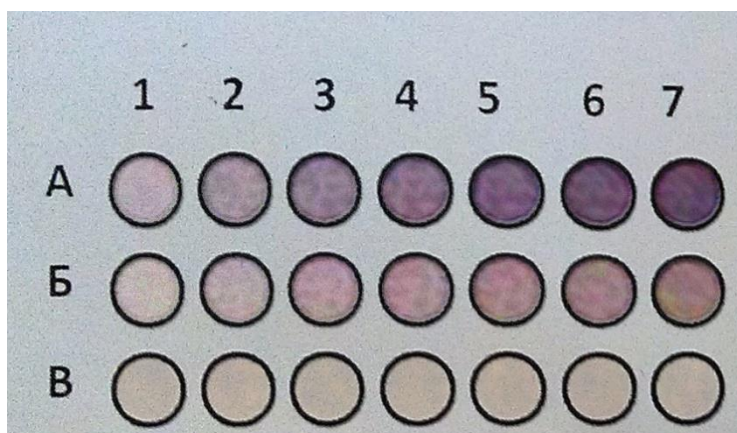
1.2. Приготовление раствора для пропитки бумаги в зоне микрореакторов

В стеклянный стакан ёмкостью 200 мл поместите 100 мл фосфатного буферного раствора (pH 8.0, 2.5 mM). Далее в этот раствор введите последовательно 0.3 ммолья золотохлористоводородной кислоты (60 мг в пересчёте на золото), 0.01 ммолья бромиды цетилтриметиламмония (4 мг в пересчёте на ЦТАБ) и 0.025 ммолья цитрата натрия (8 мг тринатрия цитрата дигидрата). С помощью микропипетки нанесите в центр каждого кружка на листе бумаги по 1 мкл полученного раствора. После полного высыхания раствора «лаборатория на листе» готова к работе. Для возможности сравнения и воспроизводимости результатов исследований используйте один рабочий пропиточный раствор, хотя бы в пределах каждого листа.

2. Анализ на содержание антиоксидантов

Сначала необходимо построить калибровочный график. Для этого выбирают доступный антиоксидант, который может быть использован в качестве эталона. В нашем случае это аскорбиновая кислота (витамин С). В стеклянных стаканах объёмом 50 мл готовят серию растворов выбранного антиоксиданта в концентрации 10^{-5} – 10^{-2} М. С помощью микропипетки наносят одинаковый объём (например, по 0.5 мкл) каждого раствора серии в центральную зону микрореакторов. После того как реакция прошла и лист бумаги высох, его

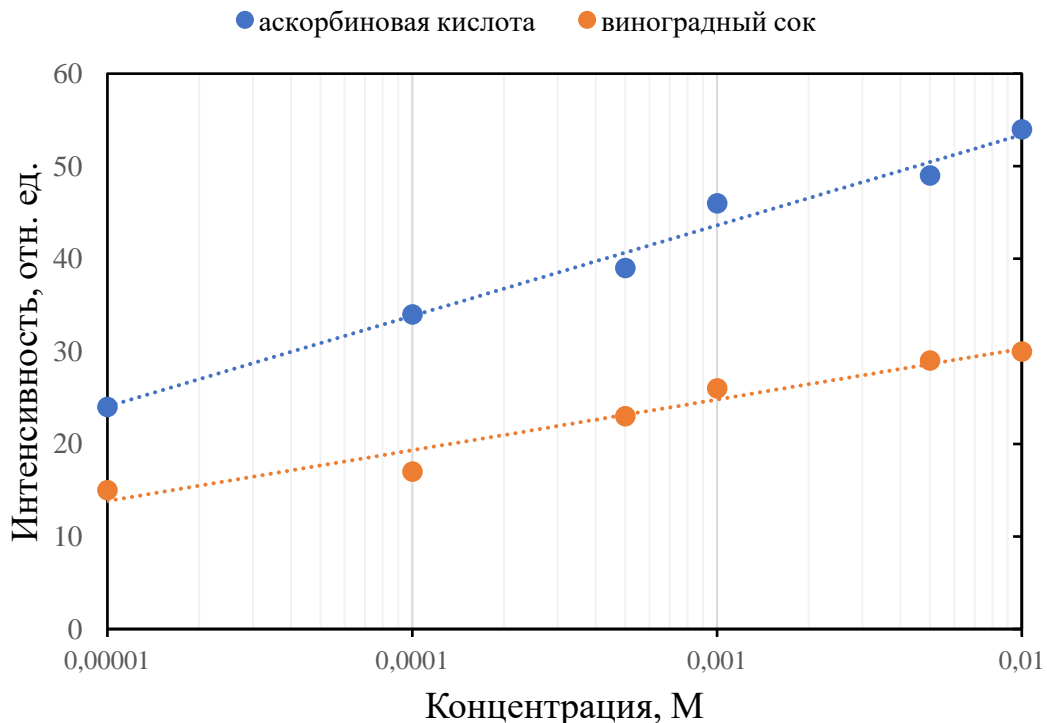
можно оцифровать с помощью любого доступного устройства. В данном примере мы воспользовались цифровой фотокамерой смартфона.



На листе (см. рисунок) ряд А – растворы аскорбиновой кислоты разной концентрации (от 10^{-5} М (лунка А1) до 10^{-2} М (лунка А7)). Ряд Б – серия растворов неизвестного состава, содержащих какое-то количество антиоксидантов. Ряд В – необработанные

кружки. В данном случае использовали светлый виноградный сок (пакетированный), последовательно разведённый водой несколько раз (максимальное разбавление 1:10).

По результатам оценки интенсивности цвета строят зависимость интенсивности окраски от концентрации (или от разведения) и оценивают активность исследуемого антиоксиданта по выбранной шкале.



По окончании работ неиспользованную бумагу можно длительное время хранить при температуре около 4°C в отсутствие влаги (в эксикаторе).

Примечания

1. Для анализа интенсивности окраски можно воспользоваться фотокамерой или даже смартфоном (как в описанном эксперименте) [4, 5], но лучше поместить лист с результатами теста в сканер. Сканеры имеют преимущество за счёт постоянства фокусного расстояния и условий освещения (светового потока).
2. В качестве графического редактора для изготовления шаблона и анализа изображений рекомендуем воспользоваться бесплатной программой IMAGE J, специально разработанной Национальным институтом здоровья США (National Institutes of Health) для анализа и обработки изображений, полученных в результате научных исследований [6].
3. Для того чтобы оценить результаты анализа невооружённым глазом, на лист бумаги рядом с «лунками» можно нанести цветовую шкалу с указанием значений соответствующих концентраций тестируемого вещества. Для каждого антиоксиданта шкала будет индивидуальной (окраска устанавливается экспериментальным путём с помощью серии опытов с известными концентрациями). Цветовую шкалу можно наносить непосредственно при изготовлении матрицы (шаблона на листе бумаги) с использованием того же твёрдочернильного принтера.

Полезная литература

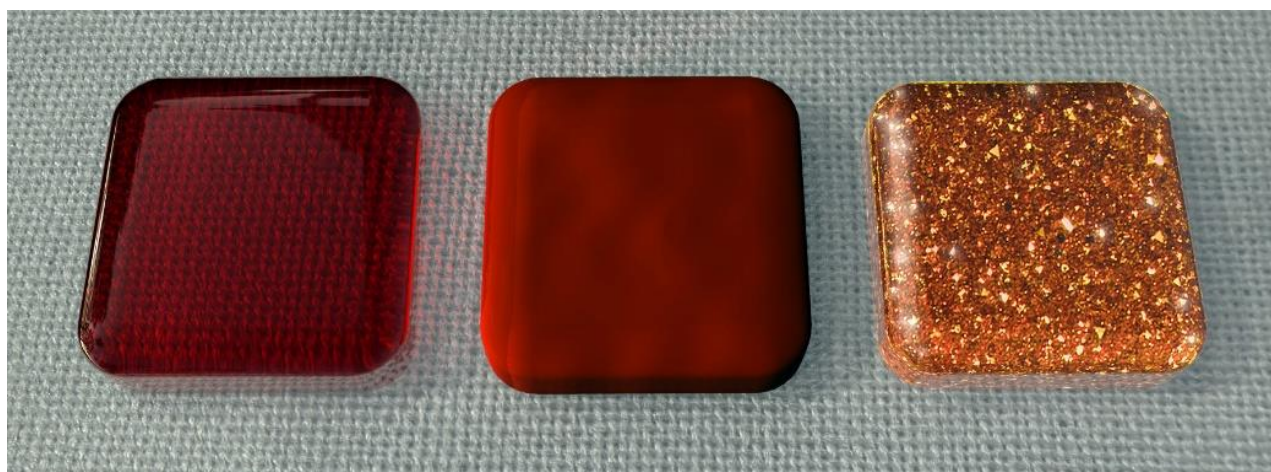
1. Carrilho E., Martinez A. W., Whitesides G. M. Understanding wax printing: a simple micropatterning process for paper-based microfluidics // *Analytical Chemistry*. 2009. V. 81 (16). P. 7091–7095.
2. Choleva T. G., Kappi F. A., Giokas D. L., Vlessidis A. G. Paper-based assay of antioxidant activity using analyte-mediated on-paper nucleation of gold nanoparticles as colorimetric probes // *Analytica Chimica Acta*. 2015. V. 860. P. 61–69.
3. Xu Y., Liu M., Kong N., Liu J. Lab-on-paper micro- and nano-analytical devices: Fabrication, modification, detection and emerging applications // *Microchimica Acta*. 2016. V. 183 (5). P. 1521–1542.
4. Shen L., Hagen J. A., Papautsky I. Point-of-care colorimetric detection with a smartphone // *Lab on a Chip*. 2012. V. 12 (21). P. 4240–4243.
5. Lopez-Ruiz N., Curto V. F., Erenas M. M. et al. Smartphone-based simultaneous pH and nitrite colorimetric determination for paper microfluidic devices // *Analytical Chemistry*. 2014. V. 86 (19). P. 9554–9562.
6. <https://imagej.net>

Глава 59

ТВЁРДЫЕ ЗОЛИ МЕДИ: РУБИН, ГЕМАТИНОН, АВАНТЮРИН

Описание объекта исследований

Коллоидные растворы многих металлов ярко окрашены и выглядят очень привлекательно. Их можно использовать в качестве поделочных материалов, но для этого наночастицы должны быть диспергированы в твёрдой (и прозрачной) среде – например, в стекле. Стекланные изделия, содержащие наночастицы металлов, привлекают внимание мастеров-стеклодувов с давних времён – в главе [12](#) описан римский кубок Ликурга IV века, демонстрирующий замечательные оптические эффекты наночастиц золота.



Медный рубин

Гематинон

Авантюриновое стекло

Нанометровые частицы меди имеют ярко-красную окраску; стёкла, содержащие такие частицы, прозрачны и носят название «медный рубин» – по аналогии с драгоценным камнем, на который внешне похожи. Медный рубин умели производить ещё древние египтяне за 1500 лет до нашей эры [\[1\]](#). Стекло, содержащее более крупные частицы меди и напоминающее красный опал, называется гематинон (от греческого αἷμα (haima) – кровь); размеры частиц меди в гематиноне не больше размеров эритроцитов крови (микронны)). Если же наряду с наночастицами меди в твёрдом золе содержатся более крупные частицы – размером от десятков микрон до нескольких миллиметров, – такое стекло выглядит особенно декоративно и называется авантюриновым, по аналогии с природным минералом авантюрином. По легенде, медное авантюриновое стекло было впервые открыто в Венеции знаменитыми стеклодувами с острова Мурано [\[2\]](#). Причём открыто случайно, при попадании

медных опилок в тигель для варки стекла. В СССР медный авантюрин впервые был получен в двух лабораториях (независимо друг от друга): на кафедрах керамики и стекла Московского и Днепропетровского химико-технологических институтов. Роль случая в получении медного авантюрина действительно высока. Ведь несмотря на то, что медный авантюрин может быть синтезирован на базе различных силикатных стёкол и в широком диапазоне составов, технология его получения содержит большое количество ноу-хау. Причём некоторые из них весьма своеобразны, поэтому секреты изготовления медного авантюрина известны немногим. Раскроем их.

Описание объекта исследований

В качестве базового будем использовать свинцово-натриевое силикатное стекло: SiO_2 – 70%, PbO – 15%, Na_2O – 15%, относительно близкое по составу к тем, что использовали венецианские стеклодувы.

Секрет первый. Как получить металлическую медь в стекле, причём распределить её равномерно? Те же медные опилки, как показывает практика, по большей части не остаются в слое стекла, а собираются при синтезе на дне тигля каплями. Вопрос решается просто: достаточно ввести в состав стекольной шихты оксид меди (лучше Cu_2O) и восстановитель, в качестве которого можно взять обычный сахар (что было доступно и древним стекловарам).

Секрет второй. Как сохранить полученную медь в форме металла и не дать ей снова окислиться до оксида при синтезе? Ответ: в самом простом варианте тигель ставится не в холодную, а в разогретую печь. Температура в печи должна быть примерно равна температуре варки авантюринового стекла (для наших стёкол это 1400–1420°C). В этом случае остекловывавшаяся поверхность шихты защищает основной объём стекла от выгорания восстановителя и меди. Однородность структуры будущего авантюрина будет выше, если тигель после загрузки будет закрыт огнеупорной крышкой, которая уменьшит приток воздуха к поверхности стекломассы и окисление её компонентов.

Секрет третий. Самое интересное и главное ноу-хау. Что заставит медь не кристаллизироваться в виде обычных для неё октаэдрических кристаллов, а образовывать пластинчатые блёстки? Оказывается, компонент, в присутствии которого медь кристаллизуется в виде пластинок, – это оксид двухвалентного железа, FeO . Механизм образования пластинок точно не известен, установлено лишь, что добавка FeO действует на медь в стеклорасплаве, как

ПАВ на жир в воде (см. главу 2). Если угол смачивания медь/стекло без FeO составляет примерно 110° , то угол смачивания медь/стекло, содержащее 1% FeO, меньше 5° . Из-за такого уменьшения межфазного натяжения восстановленная металлическая медь образует в расплаве стекла при температуре синтеза взвесь с размерами частиц порядка 1 мкм. Практика показала, что оптимальное содержание оксида железа(II) в шихте для получения авантюрина – около 2%.

Секрет четвёртый. Как получить пластинки меди максимального размера? Здесь возможны несколько ответов. Во-первых, эти кристаллы нужно вырастить: при охлаждении расплава делают паузу на 1–1.5 часа при температуре $740\text{--}760^\circ\text{C}$, при которой и растут пластинчатые кристаллы меди. Во-вторых, кристаллы образуются лучше и вырастают более крупными, если расплав авантюринового стекла микронеоднороден, т. е. имеет «зернистую» структуру с зонами, обогащёнными кремнезёмом, и прослойками, богатыми плавнями. Для этого песок, предназначенный для варки шихты, несколько недомалывают, чтобы в конечной смеси присутствовали и кварцевая пыль, и зёрна кварца размером до 0.5–0.8 мм. Можно включить в состав шихты немолотый песок, а затем осуществить совместный помол шихты в барабанной мельнице в течение 1–4 часов. Естественно, для каждой разновидности песка оптимальное время помола нужно подбирать. Расплав стекла при варке не нужно перемешивать. И в-третьих, необходимо помнить, что для получения качественного авантюрина совместный помол компонентов не просто желателен, а обязателен. Причём полученную шихту нужно загрузить в печь не позже, чем через 30 минут после помола. На воздухе шихта быстро «портится», возможно вследствие действия влаги.

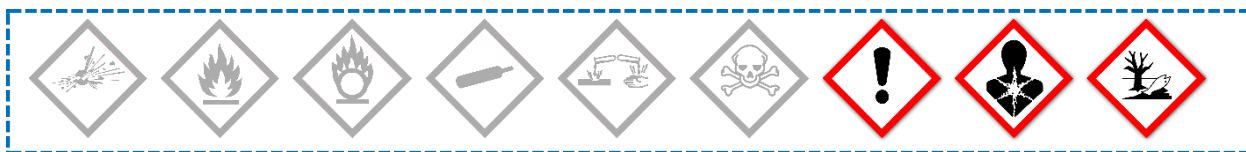
Описание задачи

Получение твёрдого зольно- и микрочастиц меди в стекле (медного авантюрина).

Реактивы, необходимые для работы

1. Песок кварцевый или кварц молотый средней крупности, SiO_2 .
2. Оксид свинца(II), PbO .
3. Карбонат натрия (сода кальцинированная), Na_2CO_3 .
4. Оксид меди(I), Cu_2O .
5. Оксид железа(II), FeO .
6. Вода дистиллированная.

7. Сахароза (сахар).



Оборудование, необходимое для работы

1. Тигель корундовый или шамотный объёмом 150–200 мл с крышкой – 2 шт.
2. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.
3. Печь муфельная с рабочей температурой не менее 1500°C.
4. Барабанная мельница.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Электронный микроскоп.
2. Станок для обработки и полировки стекла или полудрагоценных камней.

Описание эксперимента

Для синтеза авантюринового стекла готовят смесь компонентов – шихту. Для этого отвешивают: песок кварцевый средней крупности – 70 г, оксид свинца(II) – 15 г, соду кальцинированную – 25.6 г, оксид меди(I) – 6 г, оксид железа(II) – 2 г, сахар – 1.5 г. Можно заменять оксиды металлов карбонатами. Оксид меди(I) заменяется на оксид (или карбонат) меди(II) с одновременным увеличением содержания сахара. Все компоненты должны быть сухими, в противном случае их необходимо высушить до воздушно-сухого состояния. После взвешивания компоненты нужно подвергнуть совместному помолу в течение 1–2 часов в барабанной мельнице.

Свежемолотую шихту загружают в корундовый или шамотный тигель и устанавливают в печь, разогретую до 1400°C. Если от перепада температур тигли лопаются, их можно плавно разогреть вместе с печью, а затем засыпать в них шихту. Стекло варят 40–60 минут; чем больше размер тигля и масса загрузки шихты, тем больше продолжительность опыта. Потом печь выключают, но тигель сразу не извлекают, а приоткрывают дверцу печи для его охлаждения. По достижении температуры 740°C печь закрывают и выдерживают при этой температуре 60–80 минут, а затем дают тиглю остыть вместе с печью. После охлаждения достают тигель, разбивают и любуются

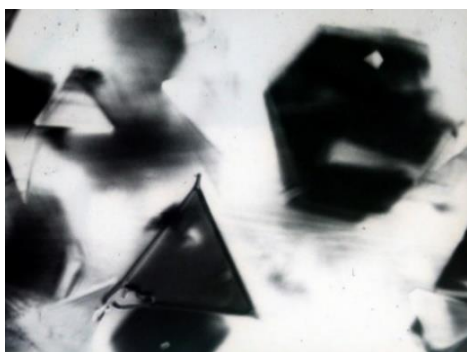
результатом. Полученные образцы можно отполировать или использовать в качестве поделочного материала для изготовления украшений.



Поверхность тигля сразу после
охлаждения



Полученный материал на сколе



Если изучить медный авантюрин под микроскопом, можно увидеть, что блёстки, дающие авантюриновый эффект, – это плоские микронные треугольные или шестигранные пластинки металлической меди с соотношением толщины к длине-ширине примерно от 1:20 до 1:100. А красный цвет стеклу придают частицы меди нанометрового размера.

Примечание

Все ноу-хау, секреты и рецепт изготовления, фотографии авантюринов любезно предоставил разработчик технологии к. т. н. С. Г. Положай [3]. Авторы настоящей монографии выражают ему искреннюю признательность.

Дополнительные факты

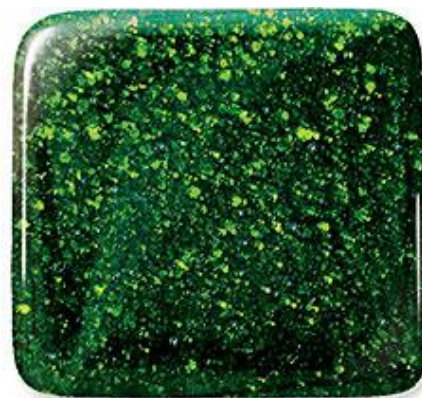
■ Интересного эффекта можно добиться, если кусок медного авантюрина довести до температуры растекания, примерно 900°C. Он оплавляється и растекается, при этом пластинки меди в стекле ориентируются в одном направлении, усиливая авантюриновый эффект почти до зеркального блеска. Если же оплавливать авантюриновое стекло на пластинке с достаточно крупным

рельефом, то затем, после шлифовки и полировки поверхности, рисунок рельефа проявляется в авантюриновом эффекте.

■ Если при варке медного авантюрина в стекло добавлять оксиды металлов, можно легко изменять цвет основы. Чаще всего добавляют оксид кобальта, окрашивая авантюриновое стекло в сине-фиолетовую гамму. Авторы [3] получали прозрачные образцы авантюрина зеленовато-жёлтого цвета с большими золотистыми блёстками размером до 2 мм.

■ На основе тех же принципов, по которым получают медный авантюрин, можно получить и серебряные, и золотые, и даже платиновые авантюрины. Но их точные рецептуры и режимы ещё нужно подобрать.

■ В 70–80-е годы прошлого века широкое распространение в СССР получила авантюриновая облицовочная плитка тёмно-зелёного цвета: и цвет, и авантюриновый эффект жёлто-зелёных блёсток получался за счёт высокого содержания в стекле оксида хрома(III), Cr_2O_3 . Оксид хрома, с одной стороны, окрашивает стекло в зелёный цвет, а с другой – при охлаждении образует в стекле пластинчатые кристаллы эсколаита, которые и отражают цвет, создавая авантюриновый эффект. Получить хромовый авантюрин довольно просто. В принципе достаточно довести в составе почти любой стекольной шихты концентрацию оксида хрома(III) до 2–3%, чтобы мог проявиться авантюриновый эффект. В качестве примера можно привести два состава хромового авантюринового стекла:



Цвет стекла	Эффект	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Cr_2O_3	Fe_2O_3
Тёмно-зелёный	Зелёное и жёлто-зелёное мерцание	55.2	6.6	3.9	23.8	5.1	1.0	1.8	2.6
Чёрный с зелёно-коричневым отливом	Радужное мерцание	56.0	0.0	3.9	29.1	5.2	1.4	2.4	2.0

Радужное мерцание стекла второго состава возникает вследствие выделения очень тонких кристаллов эсколаита. Интерференция света, отражённого от передней и задней грани пластинчатого кристалла, и даёт радужное мерцание.



Радужный хромовый авантюрин

В качестве сырья для хромового авантюринового стекла можно использовать кварцевый песок, соду, мел, магнезит, оксиды хрома и железа. Возможно использование и любых других природных или искусственных материалов, которые обеспечат получение нужного химического состава. Перед варкой все компоненты, входящие в шихту (особенно песок), необходимо помолоть так, чтобы они полностью просеивались через сито с ячейкой 0.5 мм. Это заметно облегчит варку стекла. Шихту необходимо тщательно перемешать. Как вариант, это можно сделать в барабанной мельнице, достаточно 5–10 минут при половинной загрузке мелющих тел.

В определённой степени к ноу-хау можно отнести температуру варки стекла, от которой зависит размер выделяющихся кристаллов. Хороший авантюриновый эффект (при размерах кристаллов больше 0.2 мм) получается при температурах варки 1420–1460°C. После варки в течение 30–60 минут при максимальной температуре расплав необходимо перемешать, а затем вылить на металлическую пластину.

К сожалению, хромовый авантюрин очень сложен в полировке по весьма простой причине. В хромовом авантюрине в качестве кристаллов присутствует оксид хрома, а именно его обычно и используют для полировки. Твёрдость эсколаита по Моосу доходит до девяти, поэтому для его полировки приходится использовать алмазные шлифовальные порошки. Вместе с тем можно после варки просто разлить хромовое авантюриновое стекло отдельными капельками и получить интересные вставки для украшений.

Полезная литература

1. Tichane R. Reds, reds, copper reds. New York State Institute for Glaze Research, 1985. 306 p.
2. Weyl W. A. Colored glasses. Sheffield, England: The Society of Glass Technology, 1951.
3. Бабенко Т. В., Щеглова М. Д., Положай С. Г., Коледа В. В. Авантюриновое стекло. № 93005215 // Официальный бюллетень «Промислова власність». 1994. № 7.

Глава
60**СТРУКТУРЫ ЛИЗЕГАНГА****Описание объекта исследований**

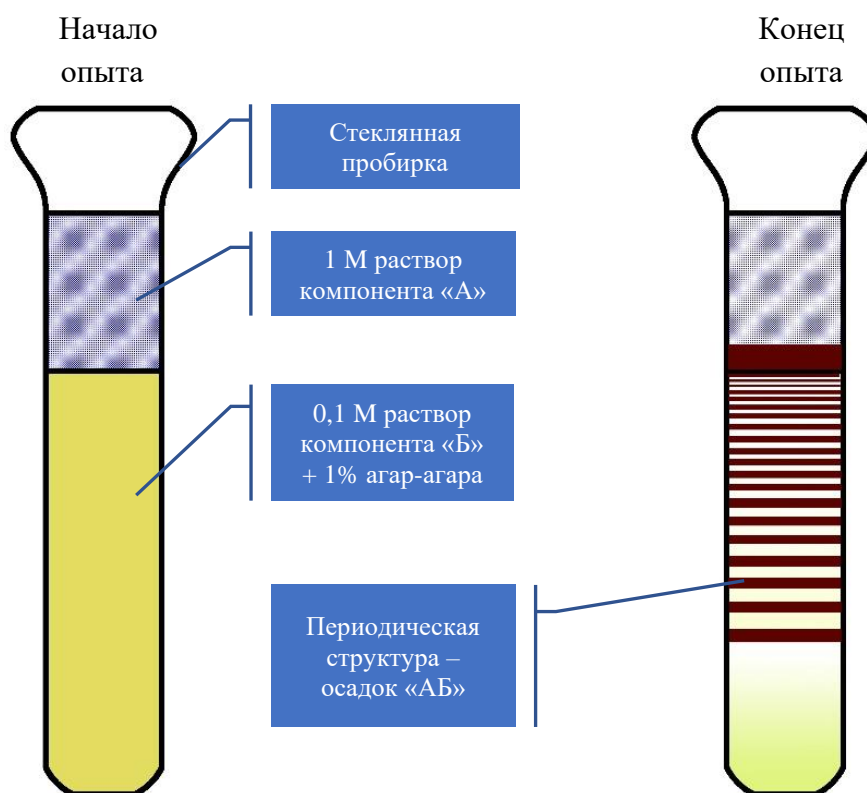
При формировании наноматериалов существенную роль играют процессы самоорганизации, благодаря которым можно целенаправленно получать наносистемы с заданным строением и свойствами (например, фрактальные – см. главу [55](#)). Одним из примеров самоорганизации являются периодические структуры, возникающие в результате образования наночастиц в гелеобразных средах. В типичном эксперименте одно из исходных веществ диффундирует через гель и реагирует с другим находящимся там веществом, образуя состоящий из нано- и микрочастиц нерастворимый осадок в виде концентрических колец, сегментов, радиальных образований, спиралей и пр., расположенных параллельно диффузионному фронту. Такие системы были впервые описаны немецким химиком Рафаэлем Лизегангом в 1896 г. [\[1\]](#), и их называют структурами или кольцами Лизеганга. Физический механизм, объясняющий образование структур Лизеганга, впервые был предложен В. Оствальдом [\[2, 3\]](#). Существующие сегодня модели можно условно разбить на две группы: первая предполагает, что макроскопическая структура является результатом движения фронта волны пересыщения исходных веществ, которое приводит к образованию и выпадению осадка наночастиц (pre-nucleation theories); вторая основана на процессах, происходящих с наночастицами после их образования (post-nucleation theories) [\[4\]](#). Эти два механизма в настоящее время лежат в основе альтернативных подходов к объяснению свойств данных периодических структур, но исчерпывающей теории до сих пор не предложено.

Описание объекта исследований

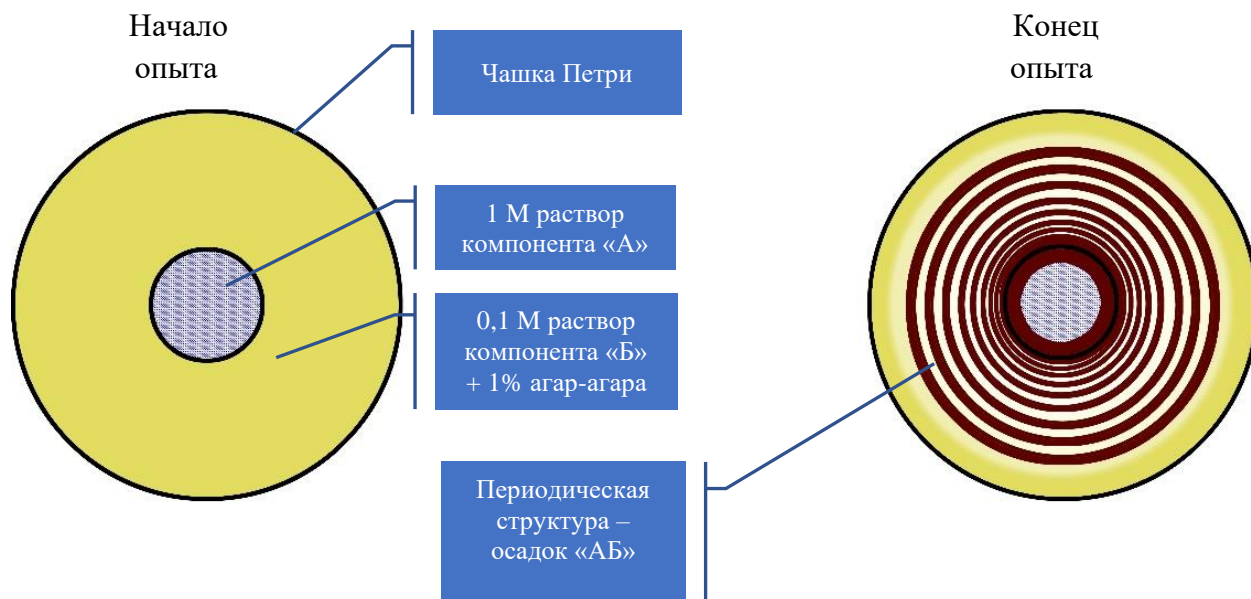
Обычно структуры Лизеганга наблюдают в пробирке или в чашке Петри (рисунки). При контакте концентрированного раствора компонента А с гелем, содержащим другой компонент, Б, в более низкой концентрации (обычно различия в концентрациях составляют один-два порядка), начинается химическое взаимодействие с образованием нано- или микрочастиц труднорастворимого соединения АБ. Образующиеся при этом кольцообразные структуры – пространственно локализованные слои осадка.

Как известно, соединение выпадает в осадок при условии превышения пороговой концентрации в растворе, определяемой произведением растворимости. С позиций модели пересыщения (*pre-nucleation theories*), на первом этапе образования колец происходит массовая кристаллизация (круг в центре чашки Петри, широкая полоса вверху пробирки). К точке ввода компонента А из объёма геля диффундирует компонент Б. В некоторый момент времени концентрация компонента Б в геле в районе первой зоны кристаллизации падает настолько, что концентрация продукта оказывается недостаточной для образования осадка. Тогда компонент А начинает диффундировать навстречу компоненту Б, пока снова не будет достигнуто требуемое пересыщение и вновь не начнётся кристаллизация. Повторная кристаллизация происходит на некотором расстоянии от первой зоны осадка. Далее ситуация повторяется: концентрация компонента Б снова падает из-за того, что скорость реакции больше скорости диффузии. «Пустые» кольца и кольца с осадком чередуются до тех пор, пока один из компонентов не израсходуется полностью.

Структуры Лизеганга в пробирке:



Структуры Лизеганга в чашке Петри:



Описание задачи

Наблюдение самоорганизации наночастиц при образовании осадка в геле (формировании колец Лизеганга) в пробирке и в чашке Петри.

Реактивы, необходимые для работы

1. Вода дистиллированная.
2. Агар-агар пищевой, высший сорт.
3. Желатин пищевой, высший сорт.
4. Бихромат калия, $K_2Cr_2O_7$.
5. Нитрат серебра(I), $AgNO_3$.
6. Хлорид кобальта(II) гексагидрат, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.
7. Аммиак водный, NH_4OH , 2 М раствор.
8. Йодид калия, KI (опционально).
9. Ацетат свинца(II), безводный или тригидрат, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (опционально).
10. Лимонная кислота моногидрат, $HOOC(COOH)(CH_2COOH)_2 \cdot H_2O$.



Оборудование, необходимое для работы

1. Стекланный стакан объёмом 100 мл – 2 шт.
2. Стекланный стакан объёмом 50 мл – 4 шт.
3. Стекланная пипетка объёмом 5 мл – 2 шт.
4. Набор стекланных пробирок объёмом 10–20 мл на штативе – 5–10 шт.
5. Крышка для пробирок (или кусковой пластилин для запечатывания) – 5–10 шт.
6. Чашка Петри стекланная – 1–5 шт.
7. Электроплитка с закрытой спиралью.
8. Весы электронные лабораторные 3-го класса или точнее.

Оборудование, необходимое для анализа (опционально)

1. Смартфон или цифровая фотокамера.
2. Электронный микроскоп.

Описание эксперимента

1. «Классические» кольца Лизеганга (см. Примечания)

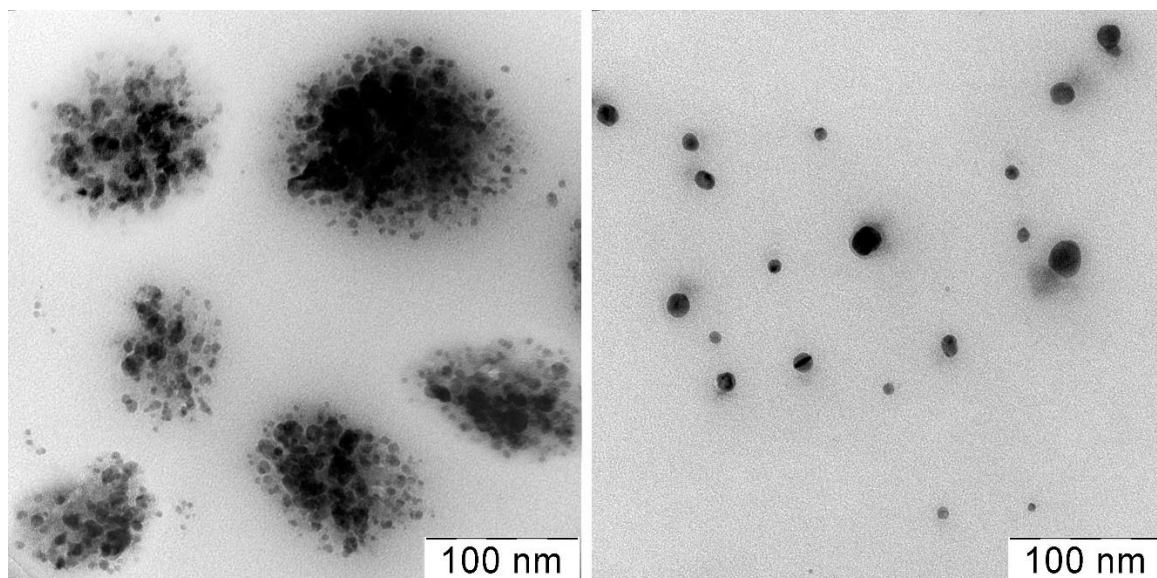


3 г желатина разводят в 60 мл воды и при перемешивании нагревают до растворения (не кипятить!). Добавляют 100 мг бихромата калия и 50 мг лимонной кислоты, также перемешивают до растворения. В горячем виде наливают 40 мл раствора в чашку Петри (толщина слоя 4–6 мм) и 20 мл в пробирку, оставляют на 3–4 дня до формирования и схватывания студня.

500 мг нитрата серебра растворяют в 1.5 мл воды. Затем в центре желатинового диска в чашке Петри делают небольшое углубление, заполняют его раствором AgNO_3 (около 0.5 мл), накрывают чашку крышкой и устанавливают в тёмное место в горизонтальном положении. Остаток раствора AgNO_3 выливают в пробирку поверх бихроматно-желатинового студня (аккуратно, по каплям). Устанавливают в тёмное место или оборачивают фольгой. Примерно через 10–

Устанавливают в тёмное место или оборачивают фольгой. Примерно через 10–

12 часов осматривают чашку и пробирку, регистрируют происходящие изменения. Продолжают следить за процессом в течение нескольких суток, до заполнения пространства наноструктурами. На микрофотографии показаны наночастицы бихромата серебра, взятые из колец Лизеганга (слева) и из промежутка между кольцами (справа)

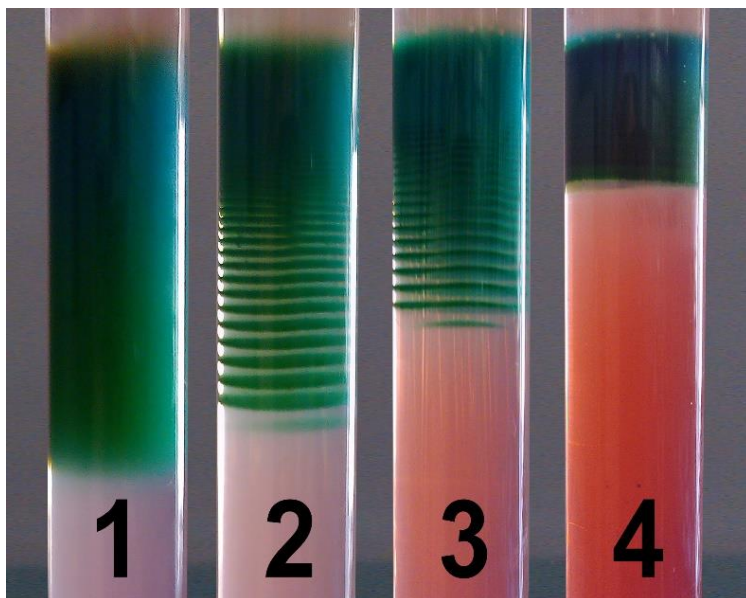


2. Кольца гидроксида кобальта

Система на основе гидроксида кобальта – одна из самых красивых среди структур Лизеганга. Наряду с доступностью реактивов и хорошей воспроизводимостью это делает её привлекательной в данной группе опытов. Лучше всего кольца получаются в пробирке (см. Примечания).

В стеклянный стакан ёмкостью 100 мл помещают 800 мг агар-агара и наливают 80 мл воды. Стакан нагревают на плитке до растворения агар-агара (довести до кипения, но не кипятить!). В горячем виде разливают в четыре стаканчика объёмом 50 мл, по 20 мл в каждый. Добавляют в стаканчики хлорид кобальта: в первый – 952 мг $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, во второй – 476 мг, в третий – 238 мг, в четвёртый – 119 мг (образуются соответственно 0.2, 0.1, 0.05 и 0.025 М растворы соли кобальта). Перемешивают до растворения, в горячем виде быстро переливают растворы в стеклянные пробирки (оставляя в пробирках сверху свободное пространство 1–1.5 см), устанавливают пробирки вертикально в штатив и выдерживают 3–4 часа до застывания агарового студня. После этого в каждую пробирку по каплям доливают до верха 2 М раствор аммиака и плотно закрывают (опционально: можно запечатать пластилином). Примерно через 24 часа начинают наблюдать за образованием

колец. Через 72 часа можно увидеть такую картину, как на фотографии. Видно, что образование колец продолжается (присутствуют зарождающиеся кольца); процесс заполнения пробирок структурами Лизеганга занимает 2–3 недели. Номера пробирок расположены в порядке возрастания концентрации кобальта. Данный опыт преследует цель убедиться, что при образовании колец большую роль играет выбор концентрации. При слишком низкой концентрации компонента в геле кольца не образуются, в случае чересчур высокой концентрации кольца расположены слишком плотно и сливаются одно с другим.



Примечания

1. В первом опыте использована методика самого Лизеганга: «Приготавливают смесь из 100 куб. см. 5% раствора желатины, 2 куб. см. 5% раствора двухромового калия и 1 куб. см. 5% раствора лимонной кислоты. Эту смесь в количестве 10 куб. см в горячем виде наливают на стекло. После застывания смеси на середину пластинки помещают одну большую каплю 25% раствора азотнокислого серебра» [1, 5].

2. Для закрепления («хромового задубления») студня понадобится время. Не начинайте опыт раньше, чем через 3–4 дня после застывания раствора бихромата в желатине – он имеет тенденцию к разжижению.

3. Лимонная кислота улучшает диффузию серебра в желатине, без неё кольца образуются более тесно (опыт может вообще не получиться).

4. При использовании вместо желатины другого гелеобразующего вещества наблюдаемая картина может существенно измениться. Например, в случае

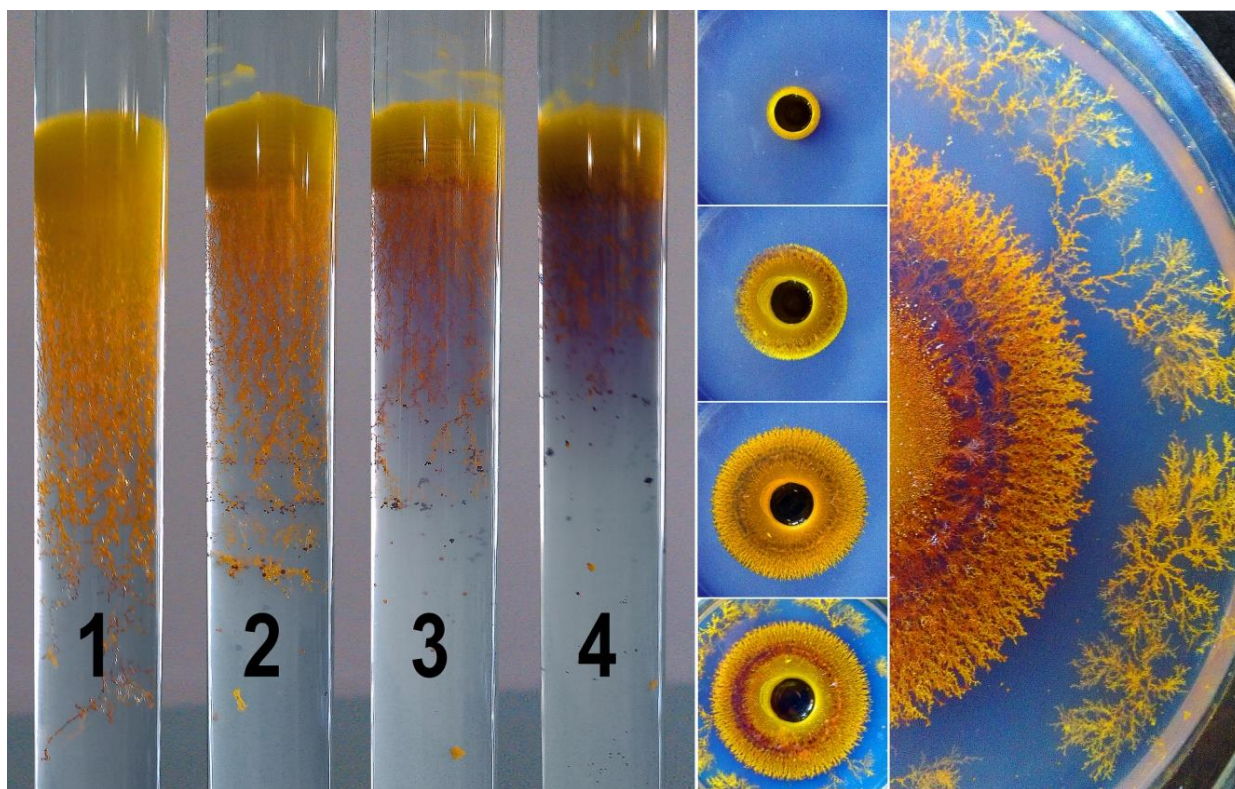


агар-агара вместо колец образуются отдельные рассеянные крупинки бихромата серебра (см. фотографию).

5. Опыты с использованием раствора аммиака хорошо проходят в пробирке, но (за редким исключением) не удаются в чашке Петри: это связано с тем, что аммиак летуч, он диффундирует не только через гель, но и через атмосферу.

6. Опыт с образованием колец Лизеганга можно провести практически в любой системе, где прохождение реакции сопровождается образованием осадка (твёрдой фазы). В каждом случае требуется подбор оптимальных концентраций реагентов и гелеобразующего вещества. Например, в среде агар-агара можно наблюдать появление колец Лизеганга при образовании наночастиц CdSe (см. главу [23](#)) или CeO_2 (см. главу [30](#)).

Дополнительные факты



Как указано в Примечаниях, выбор гелеобразующего агента играет важную роль в получении колец. Ещё одна распространённая система для изучения явления волнообразного осаждения – йодид свинца. Если использовать ацетат свинца и йодистый калий в среде желатины, то получаются хорошие «классические» круги Лизеганга. Если же вместо желатины использовать агар-агар, то йодид свинца формирует фракталы и дендриты (как в случае меди в агар-агаре, см. главу [55](#)). На фотографии концентрация агар-агара в

пробирках: 1 – 0.25%, 2 – 0.5%, 3 – 1%, 4 – 2%. Везде в геле содержится 0.01 М раствор ацетат свинца, в растворе – 0.2 М раствор йодида калия. На врезке (в чашках Петри) показаны стадии роста дендритов в диапазоне от 2 до 120 часов.

Полезная литература

1. Liesegang R. Ueber einige Eigenschaften von Gallerten // Naturwissenschaftliche Wochenschrift. 1896. B. 11 (30). S. 353–362.
2. Ostwald W. Zur Theorie der Liesegang'schen Ringe // Kolloid-Zeitschrift. 1925. B. 36 (1). S. 380–390.
3. Kahlweit M. Ostwald ripening of precipitates // Advances in Colloid and Interface Science. 1975. V. 5 (1). P. 1–35.
4. Rácz Z. Formation of Liesegang patterns // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 1999. V. 274 (1). P. 50–59.
5. Шубников А. В. Как растут кристаллы. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1935. 175 с.



ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Глоссарий

Агломерат	Совокупность слабо или средне связанных между собой частиц , площадь внешней поверхности которой равна сумме площадей внешних поверхностей ее отдельных компонентов. Силы, скрепляющие агломерат в одно целое, являются слабыми и обусловленными, например, силами взаимодействия Ван-дер-Ваальса или простым физическим переплетением частиц друг с другом. Агломераты также называют «вторичные частицы», а составляющие их исходные частицы называют «первичные частицы» [ISO 80004-2].
Агрегат	Совокупность сильно связанных между собой или сплавленных частиц , общая площадь внешней поверхности которой значительно меньше суммы площадей поверхностей ее отдельных компонентов. Силы, удерживающие частицы в составе агрегата, являются прочными и обусловлены, например ковалентными или ионными связями, или образованы в результате спекания или сложного физического переплетения частиц друг с другом, или другим способом объединения первичных частиц. Агрегаты также называют «вторичные частицы», а составляющие их исходные частицы называют «первичные частицы» [ISO 80004-2].
Ассоциированный коллоид	Существуют вещества, которые при низких концентрациях ведут себя как нормальные молекулярные растворы или сильные электролиты, но при более высоких концентрациях проявляют коллоидное поведение из-за образования агрегатов. Агрегированные частицы, образующиеся таким образом, называются ассоциированными коллоидами или мицеллами .
Атомно-силовая микроскопия (АСМ)	Метод исследования объекта с помощью микроскопа, формирующего изображение объекта в результате регистрации силы взаимодействия зондового датчика (кантилевера) с поверхностью объекта в процессе сканирования. С помощью АСМ можно исследовать

	<p>объекты из проводниковых и диэлектрических материалов. В процессе работы в некоторых атомно-силовых микроскопах (АСМ) перемещают образец в направлении осей x, y, z, а кантилевер остается неподвижным, в других АСМ перемещают кантилевер, оставляя неподвижным образец. С помощью АСМ можно выполнять измерения в вакуумной, жидкой или контролируемой газовой средах и исследовать объекты с атомарным разрешением в зависимости от образца, размера кантилевера и кривизны его острия, а также соответствующих настроек для получения изображений. С помощью АСМ в процессе сканирования регистрируют силы, действующие на кантилевер, например продольные и поперечные силы, силы трения и сдвига. Методы АСМ имеют наименования в зависимости от регистрируемой силы, например поперечно-силовая микроскопия. Термин «атомно-силовая микроскопия» является общим гермином для всех понятий методов силовой микроскопии. АСМ регистрирует в конкретных точках силы, действующие на кантилевер со стороны поверхности объекта, и из массива пикселей генерирует изображение объекта. Для исследования нанообъектов применяют АСМ с эффективным радиусом острия кантилевера менее 100 нм. В зависимости от материала исследуемого объекта суммарная сила между острием и объектом должна быть приблизительно 0.1 мкН. в противном случае может произойти необратимая деформация поверхности объекта и повреждение острия кантилевера [ISO 18115-2].</p>
Графен	Монослой атомов углерода, в котором каждый атом связан с тремя соседними, образуя таким образом сотовую структуру [ISO 80004-3].
Графит	Аллотропная модификация углерода, состоящая из слоев графена , расположенных параллельно друг другу и образующих трехмерную упорядоченную кристаллическую структуру [ISO 80004-3].
Двухмерный материал (2D материал)	Материал, состоящий из одного или нескольких слоев , в которых атомы внутри слоя сильно связаны с соседними атомами, и имеющий толщину размерами в нанодиапазоне или менее, а линейные размеры по двум другим измерениям значительно больше. Увеличение числа слоев 2D-материала приводит к существенному изменению его свойств. В случае

	<p>материала на основе графена основой для принятия решения о двумерности служат его электронные свойства, соответственно, графеновым слоем следует считать 2D-материал толщиной до 10 слоев. Если толщина графенового слоя составляет более 10 слоев, то его электрические свойства аналогичны свойствам объемного материала, также известного как графит. В любом слоистом материале связь между атомами внутри слоя является более сильной, чем связь между слоями, и отличается от нее по свойствам.</p> <p>Каждый слой 2D-материала может состоять из более чем одного элемента. Пример 2D-материала — нанопластина [ISO 80004-13].</p>
Диализ	Один из методов очистки коллоидной очистки. Процесс удаления растворенного вещества из коллоидного раствора посредством диффузии через подходящую мембрану.
Дисперсионная среда	Среда, в которой вещество диспергировано в виде коллоидных наночастиц . Это компонент, присутствующий в избытке.
Дисперсная фаза	Вещество, распределённое в дисперсионной среде в виде коллоидных наночастиц. Это компонент, присутствующий в небольшой пропорции.
Длина волны де Бройля	<p>Длина волны любой частицы, отражающая ее волновые свойства, и значение которой вычисляют по формуле, выведенной Л. де Бройлем: $\lambda = h/p$, где</p> <p>λ – длина волны;</p> <p>h – постоянная Планка;</p> <p>p – импульс частицы [ISO 80004-12].</p>
Допирование	Добавление некоторого количества различного материала к материалу-хозяину с целью изменения свойств последнего.
ISO 18115-1	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Химический анализ поверхности. Словарь. Часть 1: Общие термины и термины, используемые в спектроскопии.
ISO 18115-2	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Химический анализ поверхности. Словарь. Часть 2: Термины, используемые в сканирующей зондовой микроскопии
ISO 27687	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации ISO/TS 27687:2008 Нанотехнологии — Термины и определения нанообъектов. Наночастица, нановолокно и нанопластина

ISO 80004-1	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 1: Основные термины и определения
ISO 80004-2	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 2: Нанообъекты. Термины и определения
ISO 80004-3	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 3: Нанообъекты углеродные. Термины и определения
ISO 80004-4	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 4: Материалы наноструктурированные. Термины и определения
ISO 80004-5	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 5: Нано-/био-интерфейс. Термины и определения
ISO 80004-6	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 6: Характеристики нанообъектов и методы их определения. Термины и определения
ISO 80004-7	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 7: Нанотехнологии в медицине. Термины и определения
ISO 80004-8	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 8: Процессы нанотехнологического производства. Термины и определения
ISO 80004-9	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 9: Нанотехнологические электротехнические изделия и системы. Термины и определения
ISO 80004-10	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 10: Фотонные продукты и системы с нано-поддержкой
ISO 80004-11	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 11: Нанослой, нанопокрывтие, нанопленка. Термины и определения
ISO 80004-12	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 12: Квантовые явления. Термины и определения

ISO 80004-13	Техническая спецификация Международной организации по стандартизации. Нанотехнологии — Часть 13: Графен и связанные с ним двумерные (2D) материалы
Квазичастицы	Элементарное возбуждение, или иначе квант коллективных колебаний, системы сильно взаимодействующих частиц. К квазичастицам относят экситоны, фононы, плазмоны, магноны, поляритоны и т.д. [ISO 80004-12].
Квантование	Процесс, в результате которого получают квантованные физические величины [ISO 80004-12].
Квантовая точка (КТ)	Наночастица , которая проявляет зависящие от размера свойства из-за влияния квантового удержания на электронные состояния [ISO 27687]. Наночастица или область, в которой происходит квантовый захват частиц во всех трех пространственных измерениях [ISO 80004-12].
Квантовая яма	Потенциальная яма, в которой происходит квантовый захват частиц в одном измерении [ISO 80004-12].
Квантово-структурный эффект	Квантовый эффект , возникающий из-за особенностей внутренней или поверхностной структуры материала [ISO 80004-12].
Квантовый захват	Ограничение движения частицы в одном, двух или трех пространственных измерениях при условии, что размерные параметры физической системы и длина волны де Бройля частицы находятся в пределах одного порядка. Основные характерные длины для возникновения квантового захвата: длина волны де Бройля, длина волны Ферми, средняя длина свободного пробега, боровский радиус (для экситонов) или длина их когерентности [ISO 80004-12].
Квантовый размерный эффект	Явление возникновения квантового захвата при определенных размерах физической системы [ISO 80004-12].
Квантовый эффект, квантовое явление	Физический эффект, возникающий вследствие проявления квантовых свойств частиц и их взаимодействия, вторичных эффектов квазичастиц в физической системе, который исчезает в классическом пределе. Не все квантовые явления проявляются в нанодиапазоне. Не все явления, проявляющиеся в нанодиапазоне, обусловлены квантовыми эффектами [ISO 80004-12].
Коллоид	Смесь, в которой одно вещество в виде дисперсных нерастворимых (нано-) частиц, называемое дисперсной фазой , суспендировано в объеме другого

	вещества (непрерывной фазы), называемого дисперсионной средой .
Коэффициент молярного затухания	Также известный как коэффициент молярного затухания или молярной абсорбции – является показателем того, насколько сильно химическое соединение ослабляет свет на заданной длине волны. Единицей измерения коэффициента молярного затухания в системе СИ является квадратный метр на моль ($\text{м}^2/\text{моль}$), но на практике величины обычно выражаются в терминах $\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{Л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.
Лазерная абляция	Процесс управляемого удаления поверхностного слоя материала с подложки лазерным импульсом. Лазерную абляцию применяют для формирования нано- и микрообъектов на поверхности подложки [ISO 80004-13]. Метод получения нанообъектов «сверху-вниз».
Лиофильный золь	Слово «лиофильный» означает «любящий жидкость» или «притягивающий растворитель». В таком золе существует сильное притяжение между дисперсной фазой и дисперсионной средой , т.е. дисперсная фаза имеет большое сродство к дисперсионной среде, что приводит к сольватации коллоидных частиц. Такие золи довольно стабильны и имеют обратимый характер. Дисперсная фаза, полученная путем испарения, может быть легко преобразована обратно в золь путем простого смешения с дисперсионной средой , дополнительные стабилизаторы не требуются. Если в качестве дисперсионной среды используется вода, то лиофильные золи называются гидрофильными золями. Примерами гидрофильных золей являются крахмал, камедь, желатин, яичный альбумин и т. д.
Лиофобный золь	Слово «лиофобный» означает «боящийся жидкости». В таком золе низкое или вообще отсутствует взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой , т. е. дисперсная фаза имеет мало сродства к дисперсионной среде . Такие золи легко осаждаются добавлением небольших количеств электролита, при нагревании или встряхивании, поэтому они относительно менее стабильны, чем лиофильные золи. Для приготовления лиофобные золи нуждаются в стабилизирующих агентах. Если в качестве дисперсионной среды используется вода, то лиофобные золи называются гидрофобными золями. Примеры лиофобных солей включают соли металлов и их нерастворимые соединения, такие как сульфиды и оксиды.

Макромолекулярный коллоид	Макромолекулы (обычно полимеры с высокими молекулярными массами) в подходящих растворителях образуют частицы с размером в коллоидном диапазоне. Такие системы называются макромолекулярными коллоидами. Эти коллоиды достаточно устойчивы и во многом напоминают истинные растворы. Примерами природных макромолекул являются целлюлоза, крахмал, белки, а искусственными макромолекулами являются полиэтилен, нейлон, полистирол, синтетический каучук и т.д.
Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ИСП-МС (ICP-MS)	Метод исследования объекта с помощью масс-спектрометра, основанный на регистрации отдельных ионов и их потоков, испускаемых объектом, пропущенным в виде аэрозоля через индуктивно связанную аргоновую плазму, образованную специальной горелкой и проходящую внутри высокочастотной катушки индуктивности [ISO 80004-6]. Разновидность масс-спектрометрии, отличающаяся высокой чувствительностью и способностью определять ряд металлов и нескольких неметаллов в концентрациях до $10^{-10}\%$, т.е. одну частицу из 10^{12} .
Мицеллы	См. связанный коллоид . Образование мицелл происходит только выше определенной температуры, называемой температурой Краффта (T_K), и выше определенной концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). При разбавлении эти коллоиды возвращаются к истинным растворам.
Многослойная структура	Система примыкающих друг к другу слоев или монослоев [ISO 80004-11].
Мультимолекулярный коллоид	Золь, содержащий группы большого количества атомов или малых молекул вещества (<1 нм), имеющие размер в нанодиапазоне (>1 нм). Образовавшиеся таким образом золи называются многомолекулярными коллоидами. Например, золь золота может состоять из частиц различных размеров, содержащих много атомов золота. Золь серы состоит из частиц, содержащих тысячу или более молекул серы S_8 .
Нановолокно	Нанообъект , линейные размеры которого по двум измерениям находятся в нанодиапазоне , а по третьему измерению значительно больше. Наибольший линейный размер может находиться вне нанодиапазона. Допускается применять термины

	синонимы «нанофибрилла» или «нанонить» [ISO 80004-2].
Нанодиапазон	Диапазон длин приблизительно от 1 нм до 100 нм. Уникальные свойства нанообъектов проявляются преимущественно в пределах данного диапазона. [ISO 80004-2].
Нанокристалл	Нанообъект , имеющий кристаллическую структуру [ISO 80004-2].
Нанолента	Нанопластина , у которой один из наибольших линейных размеров существенно превышает другой [ISO 80004-2].
Нанолуковица	Наночастица , образованная несколькими сфероподобными концентрическими оболочками. [ISO 80004-2].
Наномагнетизм	Магнитные свойства наноструктурированных материалов или устройств, имеющих компоненты размерами в нанодиапазоне [ISO 80004-12].
Наноматериал	Твердый или жидкий материал, полностью или частично состоящий из структурных элементов, размеры которых хотя бы по одному измерению находятся в нанодиапазоне . Наноматериал является общим термином для таких понятий как «совокупность нанообъектов» и « наноструктурированный материал ». [ISO 80004-1].
Нанообъект	Дискретная часть материала, линейные размеры которой по одному, двум или трем измерениям находятся в нанодиапазоне . Внешние линейные размеры нанообъекта определяют по трем измерениям. [ISO 80004-2].
Нанопластина	Нанообъект , линейные размеры которого по одному измерению находятся в нанодиапазоне , а размеры по двум другим измерениям значительно больше. Наибольшие линейные размеры могут находиться вне нанодиапазона. [ISO 80004-2].
Нанопровод	Электропроводящее или полупроводящее нановолокно [ISO 27687].
Наноразмерное свойство	Характеристика нанообъекта или участка размерами в нанодиапазоне [ISO 80004-1].
Наноразмерный эффект	Эффект, возникающий вследствие наличия нанообъектов или участков размерами в нанодиапазоне [ISO 80004-1].
Нанослой	Слой, толщина которого находится в нанодиапазоне [ISO 80004-11].
Наностержень	Жесткое сплошное нановолокно [ISO 80004-2].

Наноструктура	Композиция из взаимосвязанных составных частей различных веществ, одна или несколько из которых имеют линейные размеры в нанодиапазоне . Граница между составными частями определяется границей прекращения свойств [ISO 80004-1].
Наноструктурированный материал	Материал, имеющий внутреннюю или поверхностную наноструктуру . Настоящее определение не исключает наличия у нанобъекта внутренней или поверхностной структуры. Рекомендуется применять термин « нанобъект » к элементу наноструктурированного материала, если его линейные размеры по одному, двум или трем измерениям находятся в нанодиапазоне [ISO 80004-1].
Наноструктурированный слой	Слой , имеющий внутреннюю или поверхностную структуру в нанодиапазоне [ISO 80004-11].
Наносфера	Сферический нанобъект . Нанобъект, имеющий шарообразную форму. Для наименования полых биологических нанобъектов применяют термин « нанокапсула » [ISO 80004-2].
Нанотехнологическое производство	Преднамеренный синтез, изготовление или управление свойствами наноматериалов, или отдельные этапы процесса изготовления в нанодиапазоне для коммерческих целей. [ISO 80004-1].
Нанотехнология	Применение научных знаний для изучения, проектирования, производства и управления строением материальных объектов преимущественно в нанодиапазоне с использованием зависящих от размера и структуры свойств этих объектов или присущих им явлений, которые могут отсутствовать у отдельных атомов и молекул или аналогичных макрообъектов. Производство и управление строением включают в себя синтез материалов [ISO 80004-1].
Нанотрубка	Полое нановолокно [ISO 80004-2].
Наноулучшенная продукция	Продукция, изготовленная с применением нанотехнологий , обеспечивающих улучшение заданных эксплуатационных и функциональных характеристик продукции [ISO 80004-1].
Наноулучшенная продукция	Продукция, уникальные эксплуатационные и функциональные характеристики которой получены с применением нанотехнологий [ISO 80004-1].
Нанофольга (нанолист)	Нанопластина , у которой размеры в горизонтальной плоскости существенно превышают толщину. Термин « нанолист » является синонимом термина « нанофольга », их используют в зависимости от конкретной области применения. Размеры длины и

	ширины нанофольги и нанолиста не ограничены в отличие от размеров длины и ширины нанопластины или наночешуек [ISO 80004-11].
Нанопотоника	Раздел фотоники, изучающий методы проектирования и изготовления оптических или оптоэлектронных компонентов, основанные на взаимодействии фотонов с наноматериалами [ISO 80004-12].
Наночастица	Нанообъект , линейные размеры которого по всем трем измерениям находятся в нанодиапазоне , а размеры длин в направлении самой короткой и самой длинной из осей не имеют существенных отличий. Если по одному или двум измерениям размеры нанообъекта значительно больше, чем по третьему измерению (как правило, более чем в три раза), то вместо термина «наночастица» можно использовать термины « нановолокно » или « нанопластина » [ISO 80004-2].
Наночастица ядро-оболочка	Наночастица состоящая из ядра и одной или нескольких оболочек. У наночастицы «ядро-оболочка» наибольший внешний линейный размер (включающий размеры диаметра ядра и толщины оболочки) находится в нанодиапазоне . У сферических наночастиц «ядро-оболочка» наибольшим внешним линейным размером является размер наружного диаметра.
Научные основы нанотехнологий	Система знаний о материи, в которой размерные и структурные свойства и явления проявляются в нанодиапазоне и отличаются от тех, которые присущи отдельным атомам, молекулам или объектам размерами, превышающими нанодиапазон [ISO 80004-1].
Оксид графена (GO)	Химически модифицированный графен , полученный в процессе окисления и расслаивания графита, вызывающего обширную окислительную модификацию его основной плоскости. Оксид графена представляет собой однослойный материал с высоким содержанием кислорода, как правило, с атомным соотношением C/O приблизительно 2.0 в зависимости от конкретного метода синтеза [ISO 80004-13].
Пептизация	Пептизация — это процесс превращения осадка в коллоидный золь путем встряхивания его дисперсионной средой в присутствии небольшого количества электролита, называемого пептизирующим агентом. Этот способ применяется в основном для

	превращения свежеприготовленного осадка в коллоидный золь.
Плазмоника	Наука, изучающая поверхностные плазмоны и возможность их практического применения [ISO 80004-12].
Побочный нанообъект	Нанообъект , непреднамеренно образующийся в ходе процесса. К понятию «процесс» относят технологические, биотехнологические и иные процессы [ISO 80004-2].
Поверхностный плазмон	Квазичастицы , отвечающая квантованию поверхностных плазменных колебаний [ISO 80004-12].
Поверхностный плазмонный резонанс	Возбуждение поверхностного плазмона на его резонансной частоте под воздействием внешнего электромагнитного поля [ISO 80004-12].
Покрытие	Слой материала, сцепленный с поверхностью. Покрытие может состоять из нескольких слоев материала. У покрытия всегда есть подложка [ISO 80004-11].
Промышленный наноматериал	Наноматериал , преднамеренно изготовленный с заданными свойствами и/или составом [ISO 80004-1].
Просвечивающая электронная микроскопия, ПЭМ (ТЕМ)	Метод исследования объекта с помощью микроскопа, формирующего изображение объекта или его дифракционной картины электронным пучком (электронным зондом), проходящим сквозь этот объект и взаимодействующим с ним. [ISO 80004-6].
Процесс нанотехнологического производства	Совокупность мероприятий, направленных на преднамеренный синтез, изготовление или управление свойствами наноматериалов , или отдельные этапы процесса изготовления в нанодиапазоне для коммерческих целей [ISO 80004-1].
Рамановская спектроскопия	Spectroscopy in which the radiation emitted from a sample illuminated with monochromatic radiation is characterized by an energy loss or gain arising from rotational, vibrational or phonon excitations [ISO 18115-2].
Дифракция рентгеновского излучения (XRD)	Явление рассеяния рентгеновского излучения в результате взаимодействия с электронами вещества, лежащее в основе метода рентгеноструктурного анализа, в котором из сформированной дифракционной картины получают информацию о структуре исследуемого объекта. С помощью метода рентгеноструктурного анализа можно определить размеры области когерентного рассеяния объекта [ISO 80004-6].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, РФЭС (XPS)	<p>Метод исследования объекта с помощью электронного спектрометра, основанный на регистрации энергетических спектров фотоэлектронов и оже-электронов, испускаемых с поверхности объекта, облученного рентгеновским излучением. В лабораторных электронных спектрометрах для РФЭС рентгеновское излучение создается бомбардировкой мишени высокоэнергетическими электронами. Обычные материалы мишени — это магний и алюминий, обеспечивающие излучение фотонов с энергией 1253,6 и 1486,6 эВ соответственно. В настоящее время существуют электронные спектрометры, в которых используют мишени из других материалов. Также в РФЭС применяют источники синхротронного излучения [ISO 80004-6].</p>
Сканирующая туннельная микроскопия, СТМ (STM)	<p>СЗМ, применяемая для исследования рельефа поверхности объекта с помощью микроскопа, формирующего изображение путем регистрации данных о туннелировании носителей заряда сквозь промежуток между исследуемым токопроводящим объектом и сканирующим его поверхность токопроводящим зондом. С помощью СТМ можно выполнять измерения в вакуумной, жидкой или контролируемой газовой средах, исследовать объекты с атомарным разрешением в зависимости от образца и кривизны острия зонда и получать информацию о плотности состояний атомов поверхности объекта. Изображения могут быть сформированы на основе данных о высоте рельефа поверхности объекта при постоянных значениях туннельного тока или о туннельном токе при постоянных значениях высоты рельефа поверхности объекта, а также на основе других данных в зависимости от режимов взаимодействия зонда и поверхности исследуемого объекта. С помощью СТМ можно получить информацию о локальной туннельной проводимости (туннельной плотности состояний) исследуемого объекта. Следует учитывать, что при изменении положения зонда относительно поверхности объекта получают отличные друг от друга изображения рельефа одной и той же поверхности [ISO 80004-6].</p>
Растровая электронная микроскопия, РЭМ (SEM)	<p>Метод исследования структуры, состава и формы объекта с помощью микроскопа, формирующего изображение объекта путем сканирования его поверхности электронным зондом (электронным</p>

	пучком) и регистрации характеристик вторичных процессов, индуцируемых электронным зондом (например, вторичная электронная эмиссия, обратное рассеяние электронов и рентгеновское излучение) [ISO 80004-6].
Сканирующая зондовая микроскопия, СЗМ (SPM)	Метод исследования объекта с помощью микроскопа, формирующего изображение объекта путем механического перемещения зонда и регистрации взаимодействия между зондом и поверхностью объекта. Термин «сканирующая зондовая микроскопия» является общим термином для таких понятий, как «атомносиловая микроскопия» (АСМ), «сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля» (СОМБП), «сканирующая микроскопия ионной проводимости» (СМИП) и «сканирующая туннельная микроскопия» (СТМ). С помощью микроскопов, применяемых в различных методах СЗМ, можно получать изображения объектов с пространственным разрешением от атомарного, например в СТМ, до 1 мкм, например, в сканирующей термомикроскопии [ISO 80004-6].
Слой	Дискретный материал, находящийся внутри или на поверхности конденсированной фазы и размеры которого ограничены в одном измерении [ISO 80004-11].
Технический наноматериал	Наноматериал , изготовленный для конкретного применения или реализации заданной функции [ISO 80004-1].
Технический нанообъект	Нанообъект , изготовленный для конкретного применения или реализации заданной функции [ISO 80004-2].
Углеродная квантовая точка (углеродная точка)	Квантовая точка, состоящая из углерода [ISO 80004-3].
Углеродная нанотрубка	Нанотрубка , состоящая из углерода. Углеродные нанотрубки обычно состоят из свернутых слоев графена , в том числе одностенные углеродные нанотрубки и многостенные углеродные нанотрубки [ISO 80004-3].
Ультрафильтрация	Один из методов очистки коллоидных систем (см. Диализ). Представляет собой процесс отделения коллоидных (нано-) частиц от растворителя и растворимых компонентов, присутствующих в коллоидном растворе специальными фильтрами,

	которые проницаемы для всех веществ, кроме коллоидных частиц.
Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС)	Метод исследования объекта с помощью электронного спектрометра, основанный на регистрации энергетических спектров фотоэлектронов, испускаемых с поверхности объекта, облученного ультрафиолетовым излучением. В лабораторных электронных спектрометрах для УФЭС в качестве источника ультрафиолетового излучения используют газоразрядные лампы, чаще всего гелиевые. В этих источниках, в зависимости от давления газа и тока разряда, генерируется одна из двух интенсивных линий с энергией фотонов 21.2 эВ (He I) и 40.8 эВ (He II). Также в УФЭС применяют источники синхротронного излучения [ISO 18115-1].
Фотолюминесцентная спектроскопия	Метод исследования объекта, основанный на изучении спектров электромагнитного излучения, возникающего в результате поглощения и испускания фотонов исследуемым объектом [ISO 80004-6].
Фотонная запрещенная зона	Диапазон длин волн светового излучения с любой поляризацией, в котором не происходит распространение светового излучения, имеющего длину волны в пределах этого диапазона, во всех пространственных измерениях [ISO 80004-12].
Фотонный кристалл	Материал, имеющий структуру с периодическим изменением показателя преломления в пространственных измерениях вследствие возникновения фотонных запрещенных зон [ISO 80004-12].
Фуллерен	Молекула, состоящая из четного числа атомов углерода, образующих замкнутую выпуклую поверхность многогранника, двенадцать граней которого образованы пятиугольниками, а остальные — шестиугольниками (в соответствии с терминологией Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC)). Общеизвестным примером является фуллерен C ₆₀ , который имеет сферическую форму диаметром примерно 1 нм [ISO 80004-3].
Частица	Мельчайшая часть вещества с определенными физическими границами. Физическая граница может также быть описана как межфазная область взаимодействия (интерфейс). Частица может перемещаться как единое целое. Настоящее определение частицы применимо к нанообъектам [ISO 80004-2]. Частица, размер которой составляет от

	1 до 100 нанометров, называется наночастицей . Частицы размером менее 1 нм принято называть кластерами, более 100 нм - субмикронными.
Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, ЭДРС (EDS, EDX)	Метод исследования объекта, основанный на регистрации энергетических спектров отдельных фотонов и их числа и построении цифровой гистограммы, описывающей распределение интенсивности рентгеновского излучения по энергии фотонов. [ISO 80004-6]. Аналитический метод элементного анализа твёрдого вещества, базирующийся на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра, вариант рентгеноспектрального анализа.
Эффект Тиндаля	Оптический эффект, рассеивание света при прохождении светового пучка через оптически неоднородную среду – например, рассеивание света наночастицами в золе, когда диаметр отдельной частицы находится в диапазоне примерно от 40 до 900 нм, то есть несколько ниже или вблизи длин волн видимого света (400-750 нм). Освещённый путь проходящего пучка света при этом называется конусом Тиндаля.

Различные типы коллоидных систем

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Коллоидная система	Примеры
Газ	Газ	-	Такие коллоиды не известны
Газ	Жидкость	Пена	Мыльная пенка, лимонадная пена, взбитые сливки
Газ	Твердая	Твердая пена	Пемза, пенополистирол, поролон
Жидкость	Газ	Аэрозоль жидкости	Туманы, облака, мелкие спреи
Жидкость	Жидкость	Эмульсии	Молоко, эмульгированные масла, лекарства
Жидкость	Твердая	Гели	Сыр, сливочное масло, лак для обуви, желе
Твердая	Газ	Аэрозоль твердых веществ	Смог, вулканическая пыль, дым
Твердая	Жидкость	Золи	Большинство красок, крахмал в воде, белки, золь золота в воде
Твердая	Твердая	Твердые золи	Рубиновое стекло, некоторые драгоценные камни и сплавы

Способы получения раствора коллоидных наночастиц (золя)

Подход	Метод	Принципы	Примеры
Сверху вниз	Методы диспергирования или дезинтеграции	Наночастицы образуются при разрушении более крупных частиц	Механическая дезинтеграция, электродуговой метод, ультразвуковой метод, лазерная абляция, пептизация
Снизу вверх	Методы конденсации или агрегации	Наночастицы образуются путем соединения большого количества молекул или более мелких частиц (атом за атомом, молекула за молекулой или кластер за кластером).	Химическая реакция с образованием труднорастворимых веществ (обмен, разложение, окисление, восстановление, гидролиз), замена растворителя*, изменение физического состояния, переохлаждение

*Метод замены растворителя заключается в замене одной дисперсионной среды, в которой вещество дисперсной фазы образует молекулярный раствор, на другую, в которой это вещество нерастворимо. Например, когда спиртовой раствор канифоли выливают в большое количество воды, в которой канифоль нерастворима, образуется прозрачный опалесцирующий золь. Этот способ удобен для приготовления смоляных солей и других веществ.







Различия между истинными растворами, коллоидными растворами наночастиц и грубыми суспензиями



















Свойство	Истинные растворы	Золи наночастиц	Суспензии
Природа	Гомогенная	Гетерогенная	Гетерогенная
Размер частиц	<1 нм	От 1 до 100 нм	>>100 нм
Фильтруемость	Проходят через обычную фильтровальную бумагу и диализную мембрану	Проходят через обычную фильтровальную бумагу, но не через диализную мембрану	Не проходят через обычную фильтровальную бумагу и диализную мембрану
Оседание	Не подвержены действию силы тяжести	Чрезвычайно слабо оседают под действием силы тяжести, но оседают при центрифугировании	Оседают под действием силы тяжести
Видимость	Частицы невидимы	Наблюдается рассеяние света (эффект Тиндаля), частицы видны под электронным микроскопом	Частицы видны невооруженным глазом или под световым микроскопом
Диффузия	Быстрая	Медленная	Отсутствует
Внешний вид	Прозрачные	Опалесцируют	Непрозрачные
Примеры	Соленая вода, сахарный сироп	Растворы молока, крахмала, желатина	Раствор белильной извести











Классификация золь на основе взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды



























Свойство	Лиофильные золи (эмульсоиды)	Лиофобные золи (суспенсоиды)
Сродство к среде	Очень высокое	Довольно низкое или отсутствует
Формирование	Прямое смешивание дисперсной фазы и дисперсионной среды	Требуются специальные методы
Устойчивость	Высокая	Гораздо меньше, требуют наличия стабилизаторов. Легко коагулируют.
Обратимость	Обратимы	Необратимы
Вязкость	Выше дисперсионной среды	Равно дисперсионной среде
Поверхностное натяжение	Ниже дисперсионной среды	Равно дисперсионной среде
Электрофорез	Обычно не наблюдается	Наблюдается из-за заряда на частицах
Примеры	Крахмал, желатин, белковые золи	Золи металлов, сульфиды, оксиды и т.д.

РЕАКТИВЫ, РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ДЛЯ СИНТЕЗОВ

Наименование соединения	Химическая формула	Пиктограммы опасности
HEPES	$C_8H_{18}N_2O_4S$	
Triton X-100	$t\text{-Oct-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH,}$ $x = 9\text{-}10$	
Азотная кислота	HNO_3	
(3-Аминопропил) триэтоксисилан, АПТЭС	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	
4-Амино-1,2,4-триазол (NH_2Trz)	$C_2H_4N_4$	
Агар-агар порошок		
Адреналин (эпинефрин)	$HO)_2C_6H_3CH(OH)CH_2N$ HCH_3	
Алюминиевая фольга		
Аммиак водный	NH_4OH	
Аммония паравольфрамат	$(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6 \cdot$ xH_2O	
Аммония фторид	NH_4F	
Анионообменная смола Amberlite IRA 410 CL		

Аскорбиновая кислота	$C_6H_8O_6$	
Ацетон	CH_3COCH_3	 
Ацетилацетонат железа (III)	$Fe(C_5H_7O_2)_3$	
Бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (NaAOT),	$C_{20}H_{37}NaO_7S$	
Бумага для хроматографии		
Ванадия пентоксид	V_2O_5	   
Висмута нитрат пентагидрат	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	 
Гадолиния (III) нитрат, 6-водный	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	 
Гексаметиленetetрамин (ГМТА), уротропин	$C_6H_{12}N_4$	 
Гексан	$H_3(CH_2)_4CH_3$	   









Гептан	$\text{H}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	
Гидразин солянокислый	$\text{H}_2\text{N}_4 \cdot \text{HCL}$	
Дилаурат дибутилолова	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{O}\text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]_2$	
Диметилформамид	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	
Дифениловый эфир	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	
N,N-Диэтил-п-фенилендиамин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	
Диэтиловый эфир	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	
Европия (III) нитрат 5-водный	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Железа (III) ацетилацетонат	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	
Железа (II) оксид	FeO	
Железа (III) хлорид	FeCl_3	





Железо, порошок	Fe	
Золотохлористо-водородная кислота	$\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	 
Изопропиловый спирт	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	 
Иттербия (III) нитрат, пентагидрат	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	  
Иттрия нитрат, гексагидрат	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	 
Йод элементарный	I_2	  
Йодистоводородная кислота, 57% раствор в воде	HI	 
Кадмия нитрат, тетрагидрат	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	  
Кадмия оксид	CdO	  
Калия бихромат	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	    
Калия гексацианоферрат, тригидрат	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	

Калия гидроксид	KOH	
Калия йодид	KI	
Каля перманганат	KMnO ₄	
Кальцеин (флуорексон) или его динатриевая соль	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ O ₁₃	
Катионообменная смола в Н-форме Amberlite IR120		
Кобальт солянокислый	CoCl ₂	
Лимонная кислота, моногидрат	HOOC(COOH)(CH ₂ COOH) H ₂ · H ₂ O	
Люминол	C ₈ H ₇ N ₃ O ₂	
Мальтодекстрин, декстрозный эквивалент ДЕ 4.0-7.0		
Марганца ацетат, тетрагидрат	(CH ₃ CO ₂) ₂ Mn · 4H ₂ O	
Меди (II) оксид	CuO	



















Меди (II) сульфат пентагидрат	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Меди (II) хлорид	CuCl_2	
Меркаптопропионовая (тиомолочная) кислота	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$	
Метиламин, 33% раствор в абсолютном этаноле	CH_3NH_2	
Метиловый спирт, метанол безводный	CH_3OH	
Натрия ацетат	CH_3COONa	
Натрия боргидрид	NaBH_4	
Натрия вольфрамат, дигидрат	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Натрия гидроксид	NaOH	
Натрия додецилсульфат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	
Натрия нитрат	NaNO_3	

Натрия нитрит	NaNO_2	
Натрия ортованадат	Na_3VO_4	
Натрия селеносульфат	Na_2SeSO_3	
Натрия сульфат, декагидрат	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
Натрия сульфид	Na_2S	
Натрия сульфит	Na_2SO_3	
Натрия хлорид	NaCl	
Натрия цитрат трехзамещённый, двухводный	$\text{HO}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Неодима нитрат, гексагидрат	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
п-Нитрофенилфосфат (НФФ)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_6\text{P}$	
1-Октадецен	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$	

Октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	
Октиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	
Олеиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$	
Олеиновая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
Ортофосфорная кислота, конц. (85%)	H_3PO_4	
Пантенол (Д-пантенол, декспантенол)	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_4$	
Перекись водорода	H_2O_2	
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	
Плавиковая кислота, конц. (40%)	HF	
Полиакриловая кислота или Na-ПАК (МВ: 8,000–10,000)	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Na})]_n$	




Поливинилпирролидон ПВП К30 (МВ: 44,000– 54,000)	$(C_6H_9NO)_n$	
Порошок железа	Fe	
Пропиленгликоль	$CH_3CH(OH)CH_2OH$	
п-Толуолсульфоновая кислота, моногидрат	$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$	
Рибофлавин 5'- монофосфат Na-соль (ФМН), моногидрат	$C_{17}H_{20}N_4NaO_9P \cdot H_2O$	
Родамин-110 гидрохлорид	$C_{20}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$	
Родаминизотиоцианат, РИТЦ	$C_{29}H_{30}ClN_3O_3S$	
Свинца ацетат, тригидрат	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	
Свинца йодид	PbI_2	
Свинца оксид	PbO	
Селен элементарный	Se	
Серебро азотнокислое	$AgNO_3$	
Серная кислота	H_2SO_4	

Соляная кислота, концентрированная (37%)	HCl	 
Тербия (III) хлорид, гексагидрат	TbCl ₃ · 6H ₂ O	
Тетрагидрофуран	C ₄ H ₈ O	  
Тетракис(гидроксиметилфосфония) хлорид, ТГМФ, 80%	(HOCH ₂) ₄ PCl	   
Тетраметиламмоний гидроксид, пентагидрат	N(CH ₃) ₄ OH · 5H ₂ O	 
Тетраэтоксисилан, ТЭОС	Si(OC ₂ H ₅) ₄	 
Тиомочевина	NH ₂ CSNH ₂	  
Титана оксисульфат, сернокислый, гидрат	TiOSO ₄ · xH ₂ SO ₄ · yH ₂ O	
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	  
Триоктилфосфин	[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₃ P	
Трипропиленгликоль	H[OC ₂ H ₃ (CH ₃)] ₃ OH	
Триэтиленгликоль	HO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂ OH	

ФИТЦ-декстран		
Флуоресцеин изотиоцианат, ФИТЦ	$C_{21}H_{11}NO_5S$	
Формальдегид, 38%	$HCHO$	  
Формаид	$HCONH_2$	
Холестерил бензоат	$C_{34}H_{50}O_2$	
Холестерил олеат карбонат	$C_{46}H_{80}O_3$	
Холестерил пеларгонат	$C_{36}H_{62}O_2$	
Церия (III) нитрат, гексагидрат	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	  
Церия (III) хлорид, гептагидрат	$CeCl_3 \cdot 7H_2O$	
Церия (IV) сульфат, безводный или тетрагидрат	$Ce(SO_4)_2$	
Церия (IV)-аммония нитрат	$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	   
Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ)	$CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$	   

Цинка ацетат, дигидрат	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Циркония оксихлорид (циркони́л хлорид), октагидрат	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
Щавелевая кислота, дигидрат	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Эрбия (III) нитрат, пентагидрат	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
Этилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	
Этиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
Этиловый спирт безводный, этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	

Пиктограммы опасности СГС

Физические опасности	Использование	Пояснение
 Взрывающаяся бомба	<ul style="list-style-type: none"> • Неустойчивые взрывчатые вещества • Взрывчатые вещества, подклассы 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 • Саморазлагающиеся химические вещества и смеси, типы А, В • Органические пероксиды, типы А, В 	<p>Взрывчатые вещества, смеси и предметы, в том числе — произведённые для создания практического взрывного или пиротехнического эффекта. Под взрывчатыми понимаются вещества, способные к химической реакции с выделением газов при такой температуре и давлении и с такой скоростью, что это вызывает повреждение окружающих предметов.</p> <p><i>Примеры: тринитротолуол, пикриновая кислота.</i></p>
 Пламя	<ul style="list-style-type: none"> • Воспламеняющиеся газы (класс 1), жидкости (классы 1, 2, 3) и твёрдые вещества (классы 1, 2) • Аэрозоли, классы 1, 2 • Саморазлагающиеся химические вещества и смеси, типы В, С, D, E, F • Пирофорные жидкости и твёрдые вещества (класс 1) • Самонагревающиеся химические вещества и смеси, классы 1, 2 • Химические вещества и смеси, выделяющие воспламеняющиеся газы при контакте с водой, классы 1, 2, 3 • Органические пероксиды, типы В, С, D, E, F 	<p>Воспламеняющимися считаются газы, имеющие некоторый диапазон воспламеняемости с воздухом при 20 °С и 101,3 кПа. Воспламеняющиеся жидкости имеют температуру воспламенения не выше 93 °С. Твёрдые вещества, которые могут легко загореться или явиться причиной горения или поддержания горения в результате трения, также являются воспламеняющимися.</p> <p><i>Примеры: пропан, бутан, диэтиловый эфир, ацетальдегид</i></p>
 Пламя над окружающейностью	<ul style="list-style-type: none"> • Окисляющие газы, класс 1 • Окисляющие жидкости, классы 1, 2, 3 • Окисляющие твёрдые вещества, классы 1, 2, 3 	<p>Окисляющими считаются вещества, не обязательно горючие сами по себе, но поддерживающие горение других веществ, как правило, за счёт выделения кислорода.</p> <p><i>Примеры: кислород, диоксид хлора, дихромат калия.</i></p>



**Газовый
баллон**

- Газы под давлением

К данной категории относятся сжатые, сжиженные, растворённые и охлаждённые сжиженные газы.

Примеры: баллоны со сжатым газом, сжиженные углеводородные газы.



Коррозия

- Химическая продукция, вызывающая коррозию металлов
- (также используется для обозначения опасности для здоровья человека)

Вещества и смеси, которые химически реагируют с металлами, повреждая или уничтожая их.

Примеры: соляная кислота, бром.

Опасности для здоровья человека	Использование	Пояснение
 Череп и скрещенные кости	<ul style="list-style-type: none"> • Острая токсичность (пероральное действие, при попадании на кожу, ингаляционное воздействие), классы 1, 2, 3 	<p>Химические вещества, вызывающие смертельный исход при проглатывании, вдыхании или впитывании через кожу.</p> <p><i>Примеры: плавиковая кислота, бром, синильная кислота.</i></p>
 Коррозия	<ul style="list-style-type: none"> • Химическая продукция, вызывающая разъедание/раздражение кожи, классы 1A, 1B, 1C • Химическая продукция, вызывающая серьёзные повреждения/раздражение глаз, класс 1 <p>(также используется для обозначения физической опасности)</p>	<p>Вещества, причиняющие указанный вред здоровью.</p> <p><i>Примеры: соляная кислота, гидроксид натрия, плавиковая кислота.</i></p>
 Восклицательный знак	<ul style="list-style-type: none"> • Острая токсичность (пероральное действие, при попадании на кожу, ингаляционное воздействие), класс 4 • Химическая продукция, вызывающая 	<p>Вещества, причиняющие указанный вред здоровью, но менее вредные для здоровья.</p> <p><i>Примеры: углеводороды, лимонен</i></p>

разъедание/раздражение кожи,
класс 2

- Химическая продукция,
вызывающая серьёзные
повреждения/раздражение глаз,
класс 2A
- Кожная сенсibilизация, классы
1, 1A, 1B
- Токсичные вещества,
оказывающие поражающее
воздействие на органы-мишени
(при однократном воздействии),
класс 3
 - Раздражение дыхательных
путей
 - Наркотическое воздействие



**Опасность для
здоровья**

- Респираторная сенсibilизация,
класс 1
- Химическая продукция,
способная вызывать
мутагенность зародышевых
клеток, классы 1A, 1B, 2
- Канцерогенные химические
вещества, классы 1A, 1B, 2
- Химические вещества,
обладающие репродуктивной
токсичностью, классы 1A, 1B, 2
- Токсичные вещества,
оказывающие поражающее
воздействие на органы-мишени
(при однократном воздействии),
класс 1, 2
- Токсичные вещества,
оказывающие поражающее
воздействие на органы-мишени
(при многократном
воздействии), класс 1, 2
- Вещества, опасные при
аспирации, классы 1, 2

Вещества и смеси с
различным токсическим
действием на конкретные
органы или хроническим
вредным действием.
*Примеры: бензол,
петролейный эфир,
изоцианаты, метанол.*

**Опасности для
окружающей среды**

Использование

Пояснение



Окружающая среда

- Опасность (острая) для
водной среды, класс 1
- Опасность (долгосрочная)
для водной среды, классы
1, 2

Вещества, которые оказывают
острое или долгосрочное
отрицательное действие на
водные организмы.
*Примеры: гипохлорит натрия,
инсектициды, аммиак.*

Practical Manual on Nanomaterials and Nanotechnologies

The advancement of new frontiers in science and technology requires highly qualified personnel, and today nanotechnology courses are being widely introduced through the educational programs of colleges and universities. Although there are many descriptive or theoretical nanoscience textbooks available for students, there are relatively few practical laboratory manuals. The book presented gives a clear instruction for performing practical experiments in the laboratory, and provides references for further reading; it is an early attempt to gather together the most interesting (in the opinion of the authors) and useful procedures for synthesizing nanomaterials, from the simplest to some that are highly advanced.

Surfactant nanoparticles and cholesteric crystals; gold and silver nanoparticles of various shapes and colours; quantum dots; magnetic and luminescent nanoparticles, photochromic and thermochromic nanoparticles; brightly shining rare-earth nanoparticles; natural enzyme mimetic nanoparticles; microcapsules, fractals and dendrites; hybrid organic-inorganic nanomaterials; Liesegang rings and the secrets of ancient glassblowers – this is far from an exhaustive list of more than 50 practical procedures that range from ‘old-school tricks’ to advanced techniques and ‘green chemistry’ approaches.

Most of the well-designed procedures are completely original, whilst others are meticulously selected, carefully checked and improved. The proposed lab procedures do not require an excessive amount of time and strict experimental conditions; however, the authors do assume that the reader has experience in carrying out chemical experiments and a certain knowledge in the fields of chemistry, physics, engineering and biology, because nanotechnology reflects the truly interdisciplinary nature of science.

Recommended reagents are listed in the Appendix, and each chapter presents the GHS hazard pictograms corresponding to the reagents used and the relevant instructions on laboratory safety. The manual uses simple experimental equipment, although detailed analysis of nanomaterials will require modern equipment, implying cooperation with the relevant laboratory of a university or a research institute.

Научно-популярное электронное издание

Щербаков Александр Борисович, 

Иванов Владимир Константинович, 

Практикум по наноматериалам и нанотехнологиям

Редактор *М. Карелина*

Корректор *О. Зорина*

2022 г.

