

На правах рукописи



Низамов Тимур Радикович

**Синтез и химическое модифицирование поверхности
анизотропных наночастиц серебра**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МОСКВА – 2014 г.

Работа выполнена в лаборатории химии поверхности Химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель:

Оленин Андрей Юрьевич

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник
кафедры химии нефти и органического катализа
Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский
государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Официальные оппоненты:

Винокуров Евгений Геннадьевич

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры
аналитической химии ФГБОУ ВПО «Российский химико-
технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Губин Сергей Павлович

доктор химических наук, профессор, заведующий
лабораторией химии наноматериалов ФГБУН «Институт
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук» (ИОНХ РАН)

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения имени
А.А. Байкова Российской академии наук» (ИМЕТ РАН)

Защита диссертации состоится 13 февраля 2015 в 15:00 на заседании
Диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском
государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва,
ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ
имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте
Химического факультета: <http://www.chem.msu.ru/>

Автореферат разослан _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.90,
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Наноразмерное состояние для очень многих веществ существенным образом отличается от массивного состояния. Из-за большой доли поверхностных атомов, присущей наночастицам, их физико-химические параметры могут претерпевать значительные изменения относительно параметров, свойственных массивному состоянию. Вместе с тем, основу многих функциональных материалов составляют именно наночастицам с присущими им наноразмерными эффектами. Так, нанобъекты серебра и других благородных металлов благодаря высокоразвитой поверхности, уникальным оптическим и биологическим свойствам, таким как поверхностный плазмонный резонанс, гигантское комбинационное рассеяние, гашение или усиление флуоресценции, активно применяются в оптике, аналитической химии, биологии и медицине. Одной из наиболее интенсивно развивающихся областей использования наночастиц благородных металлов являются плазмоника – манипулирование электромагнитным излучением ниже дифракционного предела; и создание метаматериалов – материалов, обладающих отрицательным коэффициентом оптического преломления.

Физико-химические свойства наночастиц благородных металлов определяются геометрией и состоянием поверхности. В зависимости от предъявляемых требований к свойствам целевых наночастиц их форма и свойства поверхности могут, как варьировать в широком диапазоне, так и быть строго заданными. С постановкой более сложных и комплексных задач возрастают требования к синтезируемым коллоидам, при этом часто возникает потребность в разработке новых методов синтеза.

В настоящее время проблема синтеза устойчивых наночастиц благородных металлов, обладающих определенными физико-химическими свойствами, в препаративных количествах решена далеко не во всех случаях. Для получения препаративных количеств коллоидов практически единственным направлением является восстановление исходных соединений металлов в конденсированной (как правило, жидкой) среде. В таких условиях невозможно формирование "голых" частиц, не содержащих поверхностного слоя адсорбированного вещества, химически связанных с поверхностью молекул-модификаторов. В большинстве работ в данной области подобные вопросы не затрагиваются. В работах, посвященных химическому

модифицированию поверхности, как правило, не обсуждаются вопросы конкурентной сорбции, вытеснения одного вещества другим. К моменту начала данной работы в литературе практически не было сведений о целевом формировании упорядоченного поверхностного слоя, образованного двумя соединениями с образованием структур, соответствующих частицам-янусам.

Работа посвящена исследованию механизмов образования и роста несферических наночастиц серебра и влиянию условий синтеза на геометрию конечного продукта. Кроме того в работе содержится исследование процессов формирования поверхностного слоя, его химического модифицирования, управления распределением молекул модификатора 2-х разных типов с образованием наночастиц-янусов.

Цель работы была сформулирована следующим образом: получение и химическое модифицирование поверхности серебряных наночастиц с регулируемой геометрией и анизотропией поверхности.

Для реализации цели были сформулированы следующие задачи:

1. Синтез сферических и несферических наночастиц серебра в водных и неводных средах;
2. Исследование зависимости геометрии наночастиц от условий синтеза;
3. Изучение механизмов формирования новой фазы;
4. Исследование кинетических аспектов и механизмов анизотропного роста;
5. Химическое модифицирование поверхности сераорганическими соединениями;
6. Синтез серебряных частиц-янусов, обладающих анизотропией поверхностного слоя;
7. Исследование морфологии и оптических свойств полученных наночастиц.

Научная новизна работы:

- при проведении полиольного синтеза образование нанопроволок серебра наблюдается только в среде многоатомных спиртов (этиленгликоль, глицерин).

- с ростом молекулярной массы поливинилпирролидона наблюдается рост аспекта фактора частиц. В условиях синтеза не удается получать частицы длиной менее 1 мкм.

- в мицеллярном синтезе на стадии формирования зародышей при отсутствии кислорода и добавлении малых количеств соединений золота (III) уменьшается полидисперсность и агрегационная устойчивость зародышей.

- анизотропный рост на второй стадии мицеллярного синтеза наблюдается только в присутствии гетерогенной фазы галогенида серебра.

- при выполнении химического модифицирования поверхности наночастиц серебра модификаторы с несколькими группами с высокой координирующей способностью приводят к сшиванию наночастиц друг с другом и конечной агрегации коллоида.

- впервые для зольных наночастиц серебра со средним размером менее 10 нм получены частицы-янусы.

- для аквазолей серебра зафиксирован эффект вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния лазерного излучения.

- на наностержнях серебра с аспект-фактором 2 усиление оптического сигнала локализованного усиленного комбинационного рассеяния в 20 раз выше, чем на серебряных наносферах.

Объектами исследования данной работы являлись монометаллические серебряные и биметаллические золото-серебряные коллоидные системы с наночастицами сферической и несферической геометрии в диапазоне размеров от единиц нм до единиц мкм. Также объектами исследования являлись композиты, представляющие собой наночастицы, адсорбированные на поверхности силикагеля.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные в работе данные могут быть использованы для синтеза наночастиц и ансамблей серебра с заданными физико-химическими свойствами. Такие объекты имеют большие перспективы, в частности, могут применяться для усиления сигнала комбинационного рассеяния, получения метаматериалов и использования в биовизуализации

Результаты работы могут быть использованы в Институте геохимии и аналитической химии РАН, Институте биоорганической химии РАН и на Физическом факультете МГУ.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Результаты исследования факторов синтеза на формирование и рост нанопроволок серебра в условиях полиольного синтеза;
2. Результаты исследования закономерностей формирования новой фазы биметаллических зародышей и влияния условий среды на их монодисперсность и стабильность;

3. Результаты исследования закономерностей анизотропного роста в мицеллярной среде и влияние присутствия фазы галогенида серебра на формирование несферических НЧ серебра;
4. Предложенный метод получения серебряных наночастиц-янусов.

Апробация результатов

Материалы диссертации были представлены на X конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека» (Звенигород, 2010), V Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнологии» (2012, Санкт-Петербург) и XII конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики» (2012, Звенигород).

Личный вклад автора

Лично автором выполнен синтез образцов, проведены эксперименты по модифицированию их поверхности и обработаны результаты, получены спектры поглощения, динамического светорассеяния, выявлены закономерности влияния модификаторов на рост частиц, устойчивость модифицированных коллоидов и их коллоидно-химические и оптические свойства.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), обсуждения результатов (Глава 3), выводов и списка литературы (189 наименований). Работа изложена на 153 страницах печатного текста и содержит 102 рисунка и 15 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и сформулированы цели проведенных исследований.

Обзор литературы

В обзоре литературы изложены основные понятия и закономерности синтеза наночастиц (НЧ) Ag разнообразной геометрии и химического модифицирования поверхности благородных металлов. Систематизированы и обобщены представления о строении и физико-химических свойствах НЧ Ag. Описаны основные способы их

получения. Рассмотрены современные материалы, при создании которых перспективно применение НЧ Ag.

Экспериментальная часть

Использовались химические реагенты марки чда или выше. Для приготовления рабочих растворов в ряде случаев воду перегоняли в токе аргона.

Микрофотографии получены на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB OMEGA и на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA. На LEO 912 AB OMEGA получены данные *электронной дифракции*. *Спектры поглощения* получены на спектрофотометре Jenway 6310. *ξ-потенциалы и распределение частиц по размерам* регистрировались на приборе Malvern ZETASIZER nano-ZS. Данные *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* получены на приборе LAS – 3000 (“Riber”). *Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние* получено путем возбуждения рубиновым импульсным лазером ($\lambda = 694,3$ нм, $\tau = 20$ нс, $E_{\text{макс}} = 0,3$ Дж, $A_v = 0,015$ см⁻¹). *Локализованное усиленное комбинационное рассеяние* исследовано на приборе *Ntegra Spectra*.

Коллоиды наносфер (НСф) Ag были синтезированы путем постепенного введения раствора NaBH₄ в водный раствор AgAc в присутствии стабилизатора бромида ЦТМА.

Несферические НЧ Ag были получены двумя методами: полиольным и мицеллярным методами синтеза. В первом случае в этиленгликоль (ЭГ) или другой спирт, нагретый до 160°C, вводили малые количества H₂AuCl₄, далее параллельно вводили растворы AgNO₃ и поливинилпирролидона (ПВП) различной молярной массы. Через 20-60 минут после ввода реагентов систему охлаждали и центрифугировали для отделения целевого продукта.

Мицеллярный синтез состоял из стадии синтеза зародышей и стадии роста несферических НЧ. На первой стадии AgAc восстанавливали в водной среде NaBH₄ в присутствии стабилизатора Na₃Ci. Далее полученные зародыши вводили в водный раствор бромида ЦТМА, затем туда же вводили раствор AgAc и аскорбиновой кислоты (Аск.к-та). Рост НЧ начинался после подщелачивания среды NaOH. Также данная методика синтеза была реализована путем постепенного введения компонентов среды (AgAc, Аск.к-та) в предварительно подщелоченную систему.

Кинетика роста НЧ Ag была исследована путем введения в среду додекантиола (ДДТ) и последующей регистрации спектров поглощения.

НЧ Ag были модифицированы путем добавления растворов модификаторов в синтезированные коллоиды. Частиц-янусы были получены путем последовательного модифицирования НЧ Ag, сорбированных на подложку, и десорбированных с нее.

Обсуждение результатов

Практические задачи в области оптики функциональных материалов требуют разработки препаративных методов синтеза НЧ несферической геометрии. Как правило, при восстановлении Ag^+ в конденсированной среде формируются сферические частицы, обладающие наименьшей удельной поверхностью. Но иногда из-за ряда причин в продуктах синтеза присутствуют частицы другой геометрии, причем порой их выход возрастает до выхода основного продукта. Понимание природы процессов роста частицы, в настоящий момент является актуальной задачей.

Получение наночастиц серебра методом полиольного синтеза

Полиольный синтез нанопроволок (НП) Ag проводится при высокой температуре (150-165°C) в среде многоатомных спиртов в присутствии ПВП. Условия синтеза в источниках отличаются одновременно по нескольким параметрам, что затрудняет их сопоставление. Для исследования закономерностей формирования НЧ серебра и оптимизации условий синтеза была проведена серия синтезов, варьируемыми параметрами в которых являлись: тип среды, температура, наличие/отсутствие зародышей, время синтеза и молекулярная масса ПВП.

Стандартный синтез был выполнен в среде ЭГ при температуре 160 °C в присутствии ПВП с мол. массой 40 кДа. Первоначально в реакционную среду вносилось соединение Au, далее в течение 30 минут – соль Ag. Далее система еще дополнительно выдерживалась в течение часа с образованием целевого коллоида.

Влияние зародышей. Формирование *in situ* зародышей Au в ходе полиольного синтеза повышает выход НП Ag [1]. Для исследования этого фактора были проведены синтезы при наличии/отсутствии зародышей Au путем добавления $HAuCl_4$.

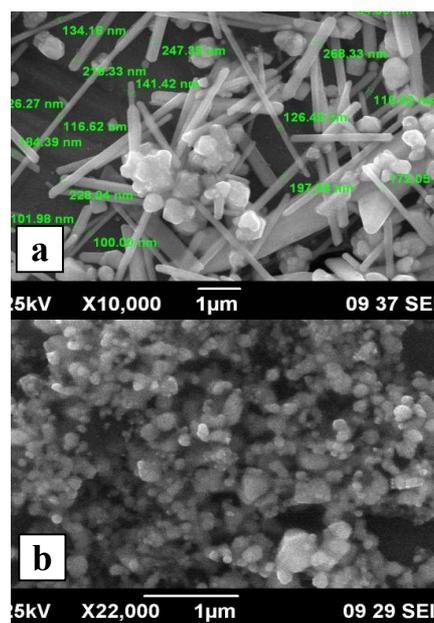
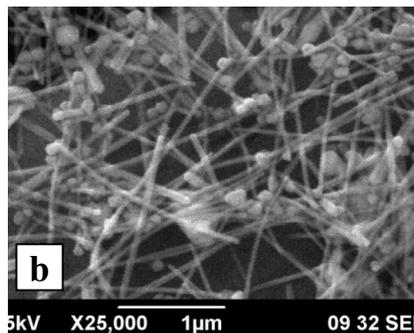
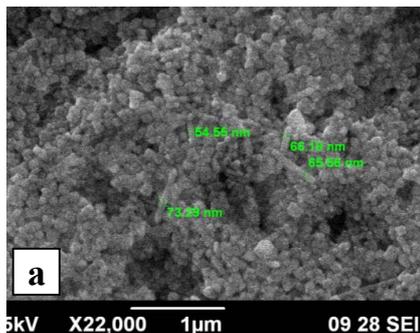


Рис. 1. Микрофотографии НЧ Ag, полученных при наличии(а)/отсутствии(б) зародышей

Образование НП Ag наблюдается только после введения в реакционную среду соединений Au (рис. 1), что связано с образованием зародышей Au из HAuCl_4 , далее играющих роль центров гетерогенного роста и приводящих к формированию НП Ag. Для них характерна большая стабильность по сравнению с серебряными зародышами, а близость параметров решеток Au и Ag уменьшает вероятность дефектов.

Влияние типа растворителя. Было исследовано влияние такого фактора на геометрию НЧ, как полиольность. При

проведении синтеза в среде гексанола образуются агрегаты НЧ Ag (рис. 2-а), в то время как в среде ЭГ (рис.



1-а, 2-б) формируются, как НП Ag, так и агрегаты (а) и глицерине (б)

неопределенной геометрии. ЭГ и глицерин дают аналогичные результаты, но ЭГ предпочтительнее в силу меньшей вязкости. Дальнейшие синтезы были выполнены в среде ЭГ.

Влияние температуры синтеза. С целью определения влияния температуры на выход продуктов синтеза была проведена серия экспериментов, аналогичных предыдущим при 125, 140 и 160⁰ С. Спектры поглощения продуктов, полученных при температурах ниже 150⁰ С демонстрируют, что не весь введенный AgNO_3 восстанавливается. В ближнем УФ-диапазоне спектра присутствует полоса поглощения, характерная

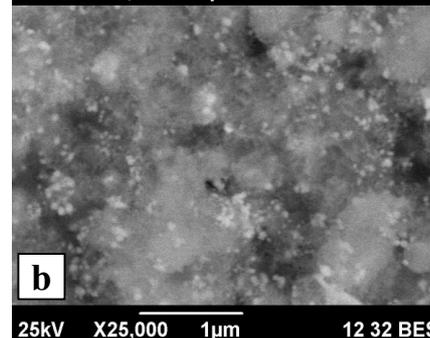
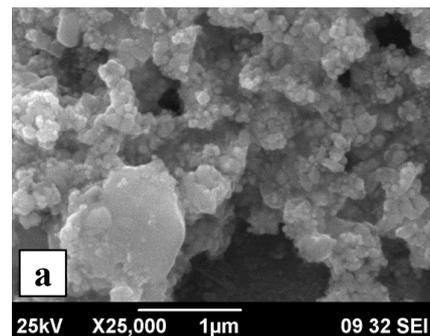


Рис. 3. Микрофотография НЧ Ag, полученных в ЭГ при 125⁰С (а) и при 140⁰С (б)

для ионов Ag^+ . По данным микроскопии не наблюдается образование НП серебра при $T = 125\text{ }^{\circ}C$ и $140\text{ }^{\circ}C$ (рис.3-а, б). Вместе с тем, при T выше $165\text{ }^{\circ}C$ начинается интенсивная деградация макромолекул ПВП. Был сделан вывод, что оптимальным для полиольного синтеза является интервал $T = 150-160\text{ }^{\circ}C$.

Влияние времени синтеза. Большинство авторов выполняет синтез не меньше часа, при этом, исходное соединение серебра вводят в среднем около 30 мин и последующей выдержкой около 30 мин. Для изучения зависимости геометрии НЧ от времени синтеза была проведена серия синтезов в условиях, отличающихся только временем введения компонентов и выдержки при высокой температуре. Общее время синтеза сократили до 20 или 40 мин. Компоненты вводили в реакционную среду в течение 10 или 20 мин, а затем систему выдерживали в данных условиях в течение еще 10 или 20 мин.

Снижение времени введения компонентов и последующей выдержки сказывается прежде всего на полноте протекания реакции. Так, по данным спектрофотометрии в образцах присутствует невосстановленное серебро. По данным микроскопии, образование НП практически не наблюдается (рис 4-а, б). Видимо процесс формирования НП носит лавинообразный характер в период между 40 и 60 мин.

Влияние молекулярной массы ПВП. Для исследования влияния молекулярной массы ПВП на продукты полиольного синтеза были проведены несколько экспериментов в

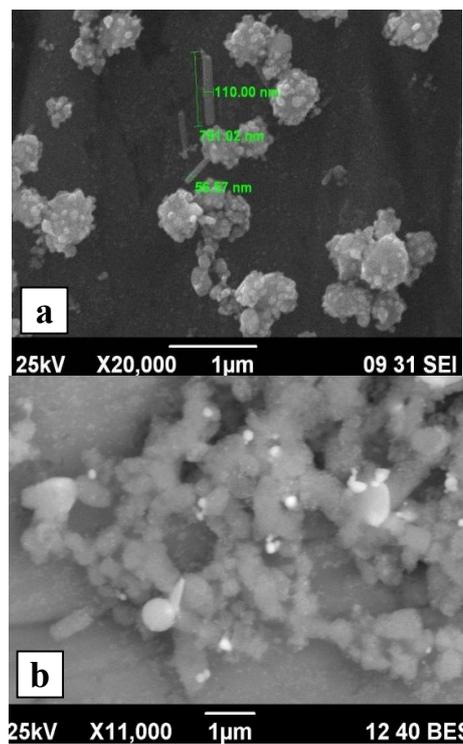


Рис. 4. Микрофотография НЧ Ag, полученных за 20 мин.(а) и за 40 мин.(б)

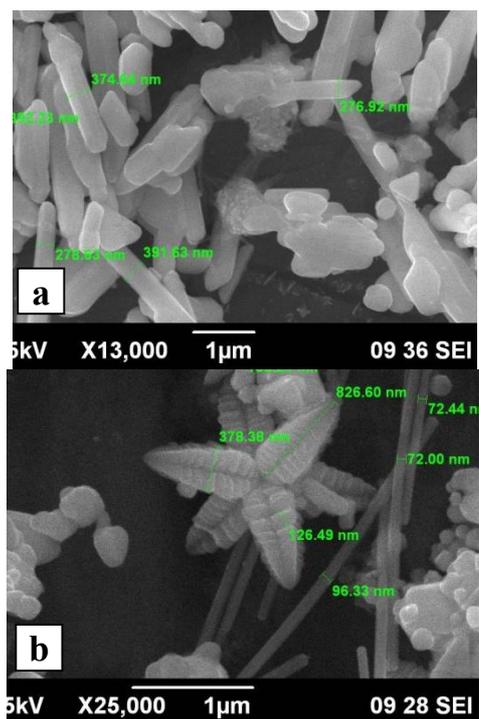


Рис. 5. Микрофотографии НЧ Ag, полученного, с использованием ПВП с мол. массой 10 кДа (а) и 55 кДа (б).

аналогичных условиях с ПВП различной молекулярной массы (10, 40, 55 кДа).

По данным микроскопии с ростом мол. массы ПВП от 10 кДа (рис. 5-а) до 55 кДа (рис. 5-б) растет аспект-фактор (соотношение длины НЧ к ее диаметру) полученных частиц

Таблица 1. Влияние мол. массы ПВП на морфологию НЧ в полиольном синтезе.

Мол. масса ПВП.	Средний диаметр НЧ, нм	Средняя длина НЧ, нм	Аспект-фактор
10 кДа	200	1800	9,0
40 кДа	150	2000	13,3
55 кДа	100	2500	25

Полиольный синтез является эффективным для получения НЧ длиной порядка единиц микрон, но не позволяет получать аналогичные объекты меньшей длины. Поэтому для них обычно используются другие методики, например, синтез в мицеллярных средах.

Получение наностержней серебра в мицеллярной среде

При восстановлении Ag в мицеллярной среде области концентраций ПАВ выше второй критической концентрации мицеллообразования (ККМ) способно приводить к формированию несферических НЧ [2], что позволяет получать в мягких условиях препаративные количества несферических НЧ. Подобные две стадии: синтез зародышей; выращивание на них НЧ. Но для данных методов синтеза характерна плохая воспроизводимость из-за малой устойчивости зародышей.

Синтез зародышей. На стадии формирования и роста зародышей одним из параметров, определяющим их устойчивость, является монодисперсность. В тоже время известен размерный эффект положения пика полосы поглощения ППР, с ростом разброса

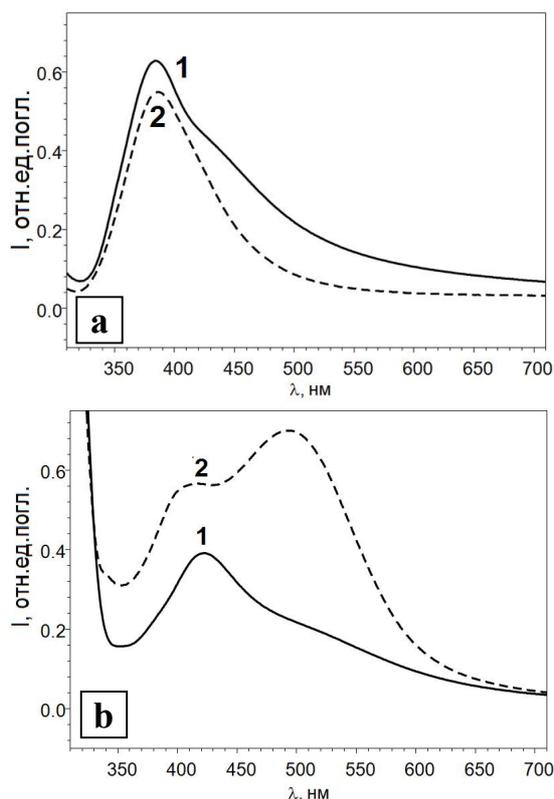


Рис. 6. Спектры поглощения зародышей Ag, полученных на воздухе (а-1) и НЧ, выращенных на зародышах (б-1); зародышей Ag в атмосфере Ar (а-2), и НЧ, выращенных на этих зародышах (б-2).

НЧ по размерам он уширяется, а при агрегации НЧ возникают дополнительные полосы поглощения в длинноволновой области. Для оценки полидисперсности предложен Q – фактор - отношение высоты пика к его ширине на полувысоте: $Q = I/W_{1/2}$

Оптимизация получения зародышей. Для зародышей, полученных по стандартным методикам [2], характерна низкая агрегационная устойчивость и полидисперсность. На основе литературных данных [3] о влиянии кислорода на формирование НЧ в полиольном синтезе было сделано предположение об отрицательном влиянии кислорода на стабильность. Действительно, полоса поглощения золя, полученного в атмосфере Ag, уже и симметричнее полосы поглощения золя, полученного на воздухе (рис. 6: а-1 и а-2). На зародышах, синтезированных в атмосфере Ag, наблюдается образование несферических НЧ Ag (рис. 6: а).

Влияние Au на воспроизводимость синтеза. Выход несферических НЧ Ag в полиольном синтезе возрастает при введении среду малых количеств соединения Au [4]. В случае мицеллярного синтеза положительное влияние соединений Au было выявлено на стадии синтеза зародышей в увеличении стабильности и уменьшении полидисперсности. Спектры поглощения золь зародышей содержат симметричную полосу поглощения (рис.

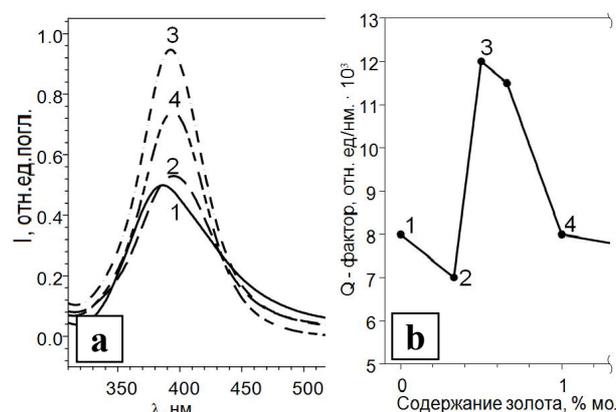


Рис. 7. Спектры поглощения зародышей Au-Ag НЧ с содержанием Au: 1 – 0; 2 – 0,33; 3 – 0,5; 4 – 2,5 % мол (а); и зависимость Q -фактора от содержания Au (б).

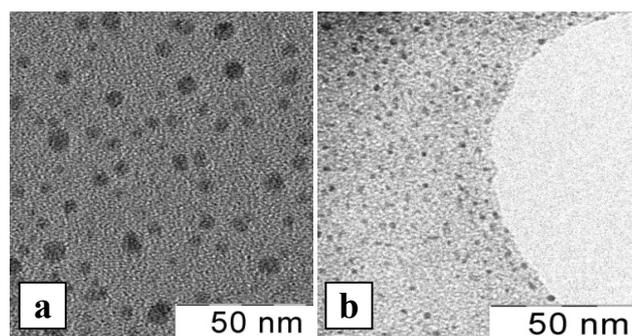


Рис. 8. Микрофотографии зародышей Ag (а) и Au-Ag зародышей с содержанием Au 0,5% мол. (б)

7-а), Q – фактор проходит через максимум при содержании Au около 0,5 % мол. (рис. 7-б). Данные выводы подтверждаются данными микроскопии (рис. 8). По данным ДСР ζ -потенциал биметаллических зародышей выше по модулю (-39,1 мВ) по отношению к монометаллической (-28,5 мВ), что говорит о бóльшей устойчивости.

При замене HAuCl_4 на $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ вышеописанные эффекты не наблюдаются. Таким образом, на стадии получения зародышей критическими являются два фактора: наличие кислорода в системе и введение в реакционную среду соединений золота (III) в области концентраций 0,5% мол.

Механизм образования зародышей. Процесс образования зародышей Ag разделяется на стадию формирования металлических кластеров в гомогенной среде и последующую стадию роста сформировавшихся кластеров.

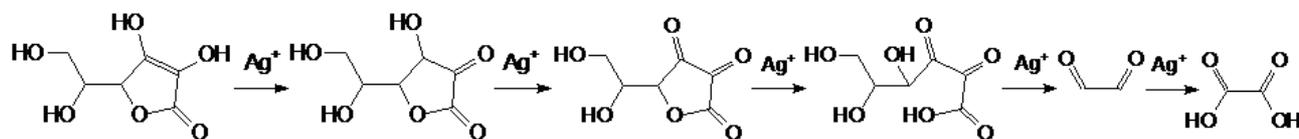
На первой стадии Ag^+ образуют соединение AgBH_4 , после разложения которого и восстановления Ag^+ в гомогенной среде образуются высокоактивные атомы Ag , образующие кластеры. Оценочная константа последнего процесса $k_v = 0,014 \pm 0,003 \text{ мин}^{-1}$ [4].

Стадия восстановления Ag^+ на образовавшихся кластерах характеризуется большей константой реакции $k_s = 0,08 \pm 0,003 \text{ мин}^{-1}$ [5]. Наблюдается автокаталитический процесс, т.к. кластеры катализируют реакцию, понижая потенциальный барьер формирования новой фазы.

Предположительно, Ag будет восстанавливаться быстрее из-за меньшего числа стадий восстановления Ag (I) до атомарного металла по сравнению с Au (III). Также должно наблюдаться отталкивание AuCl_4^- и BH_4^- и ингибировать процесс. По литературными данными $k_{\text{red. AuCl}_4^-}$ на поверхности Au равна $0,016 \pm 0,1 \text{ мин}^{-1}$, что в 5 раз меньше скорости восстановления ионов Ag^+ [6].

Согласно предложенному механизму образования зародышей на первой стадии формируются кластеры Ag , на которых идет восстановление Ag^+ и AuCl_4^- . При этом AuCl_4^- может сорбироваться на положительно заряженных кластерах и дополнительно стабилизировать растущие зародыши.

Стадия роста несферических НЧ Ag . Процесс роста несферических НЧ осуществляется в мицеллярной среде, содержащей бромид ЦТМА в области выше 2-й ККМ путем восстановления солей Ag^+ аск.к-той на синтезированных зародышах. При окислении аск. к-та претерпевает ряд изменений:



При наличии избытка аск. к-ты процесс восстановления протекает не до конца и по данным РФЭС поверхность НЧ частично окислена (рис. 9).

Влияние концентрации внесенных зародышей и соли серебра. Увеличение концентрации зародышей приводит к

уменьшению аспект-фактора, т.е. формируются более короткие НЧ (рис. 10 – а-1, а-2, а-3), и смещению 2-й полосы ППР влево.

Данные выводы подтверждаются микрофотографиями НСт Ag. При увеличении $[Ag^+]$ формируются частицы с бóльшим аспект-фактором (рис. 10 – 1, 3) и вторая полоса ППР смещается вправо. С уменьшением концентрации зародышей и увеличением $[Ag^+]$ растет аспект-фактор НСт. Данную особенность синтеза можно эффективно использовать для получения НСт

Ag с нужной геометрии.

Влияние pH и концентрации аск.к-ты. Восстановление соединений Ag аск. к-той имеет свои особенности, т.к. наиболее активно проявляет восстановительные свойства в виде дианиона и способна к двухступенчатой диссоциации ($pK_{a1}=4,1$; $pK_{a2}=11,79$). Реакция восстановления Ag^+ аск. к-той проводилась в интервале pH 11,8-12,5, для обеспечения формирования дианиона. Изменение pH в этом интервале незначительно сказывается на

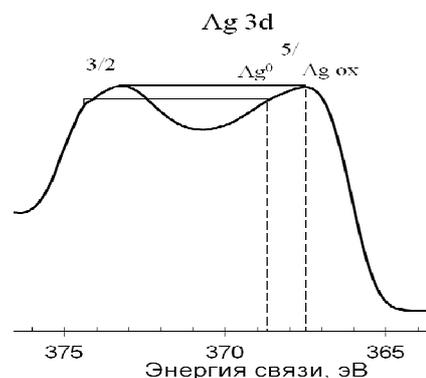


Рис 9. Спектр РФЭС НЧ Ag по Ag.

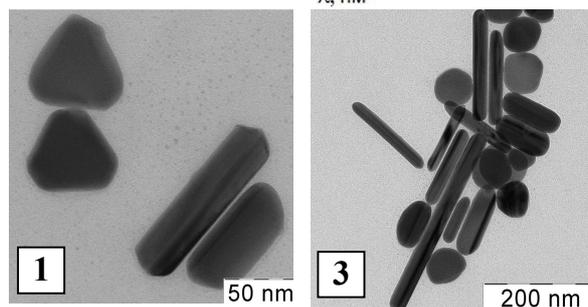
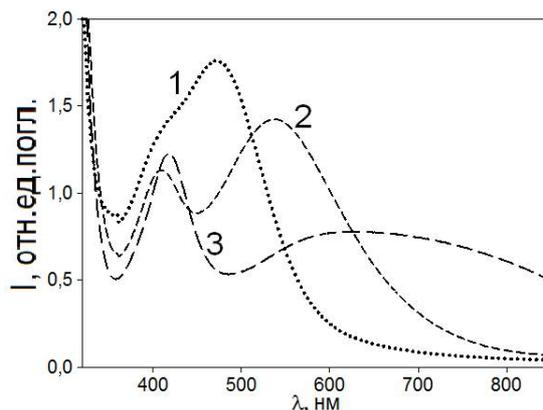


Рис. 10. Спектры поглощения и микрофотографии НСт Ag: 1 – 1 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,03 мл зародышей.

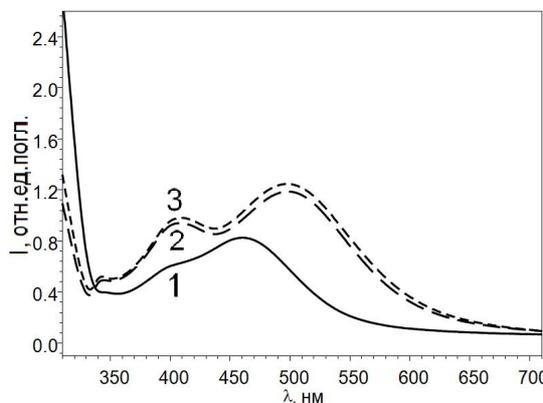


Рис. 11. Спектры поглощения несферических НЧ Ag при разных концентрациях аск. к-ты: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20 мМ.

оптических свойствах НЧ. Для исследования влияния аск. к-ты на формирование НЧ Ag была проведена серия экспериментов с различной $[Ag^+]$: 5, 10 и 20 мМ. Спектр поглощения образца с концентрацией аск. к-ты (5 мМ) сильно отличается от аналогов, полученных для средних (10 мМ) и высоких (20 мМ) значений (рис. 11). Возможно, это связано с более глубоким окислением аск. к-ты, что влияет на форму НЧ, в то же время данный эффект нивелируется для высоких концентраций.

Влияние противоиона ПАВ. В синтезе применяется бромид ЦТМА, который приводит к образованию коллоида галогенида серебра в реакционной среде:



Для изучения данного фактора была выполнена серия экспериментов с переменной концентрацией Br⁻ к Cl⁻ и NO₃⁻. Суммарная концентрация противоионов была равна 80 мМ. При замене Br⁻ на NO₃⁻ в области концентраций Br⁻ от 20 до 80 мМ форма спектров и геометрия НЧ практически не меняется (1, 2 на рис. 12).

Далее в диапазоне Br⁻ 5-20 мМ наблюдается смещение 2-го пика ППР вправо и понижение интенсивности (3 на рис. 13). При $C(Br^-) \leq 5$ мМ интенсивность 1-го пика растет, а 2-й пик исчезает (4, 5 на рис. 12) и образуются НСф. Анизотропный рост наблюдается только в присутствии Br⁻, что может быть связано с селективной сорбцией Br⁻ на гранях НЧ и с очень низкой $[Ag^+]$ в системе, что приводит к селективному росту на гранях.

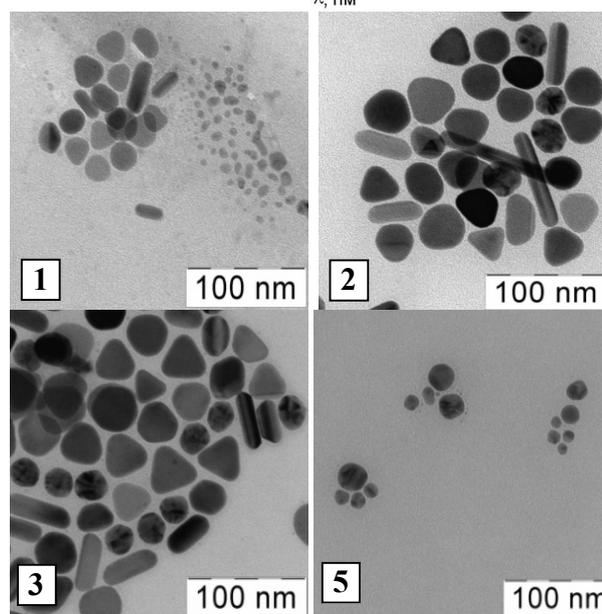
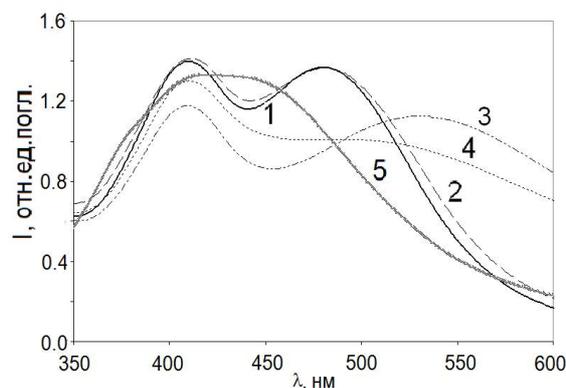


Рис. 12. Спектры поглощения и микрофотографии НЧ Ag: 1 – в ЦТМАБ, 2 – При соотношении ЦТМАБ к ЦТМАН 1 : 1, 3 - ЦТМАБ к ЦТМАН 1 : 15, 4 - ЦТМАБ : ЦТМАН 1 : 40, 5 – в ЦТМАН.

При постепенной замене Br^- на Cl^- в диапазоне концентраций Br^- -иона от 0 до 20 мМ наблюдается некоторое смещение второго пика ППР влево и резкое возрастание интенсивности и образование несферических НЧ (2, 3, 4 на рис. 13). В области концентраций Br^- 4 мМ наблюдается повышенный выход НСт (4 на рис. 13). Данные эффекты связаны с близостью химических свойств этих галогенов.

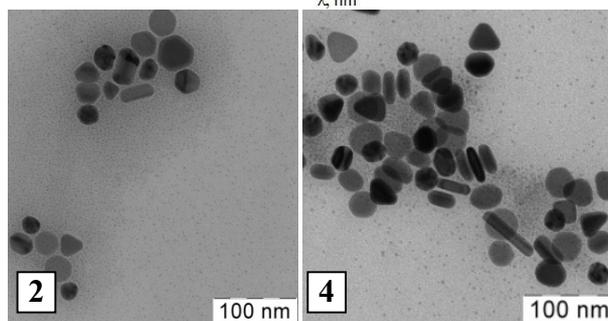
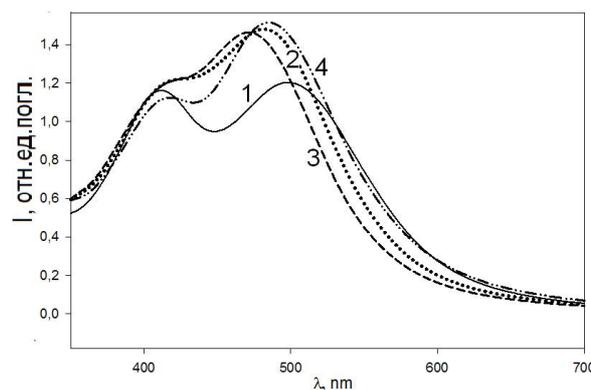


Рис. 13. Спектры поглощения и микрофотографии НЧ Ag: 1 – в ЦТМАБ; 2 – в ЦТМАХ; 3 - При соотношении ЦТМАБ к ЦТМАХ 1 к 3; 4 ЦТМАБ к ЦТМАХ 1 к 20

По данным расчета редокс-потенциала восстановления Ag реакция восстановления самопроизвольна только после подщелачивания среды (табл. 2). В

Таблица 2. Зависимость $\Delta E_{\text{реак.}}$ восстановления Ag аск. к-той от прекурсора Ag и pH среды.

$C(\text{аск.к-ты}) = 5 \text{ мМ}$	$\text{Ag}^+, C(\text{Ag}^+) = 0,83 \text{ мМ}$	$\text{AgBr}, C(\text{Br}^-) = 73,3 \text{ мМ}$	$\text{AgCl}, C(\text{Cl}^-) = 73,3 \text{ мМ}$
pH = 4	0,4983 В	0,018 В	0,169 В
pH = 12	0,9783	0,498 В	0,649 В

отсутствие NaI^- реакция самопроизвольна без подщелачивания. Данные выводы подтверждаются экспериментально.

На основе полученных данных был сделан вывод, что присутствие NaI^- вызывает анизотропный рост НЧ Ag. По-видимому, коллоид AgNaI обеспечивает непрерывное поступление Ag^+ в среду, также NaI^- селективно сорбируются на гранях растущих НЧ, тем самым определяя их геометрию.

Влияние комплексообразования на формирование НЧ в процессе синтеза было исследовано путем введения в реакционную среду $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SCN^- . По данным спектроскопии и микроскопии в присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, взятых в соотношениях к Ag^+ 1:1, 2:1 и 4:1, наблюдается только одна полоса поглощения в области 400 нм и образуются НСф (2, 3, 4 рис. 14). В области концентраций 40:1 восстановление протекает не до конца (5 на рис. 14). Возможно, это связано с высокой устойчивостью комплекса $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ $\lg K_{\text{уст}} = 13,46$. Комплексообразование Ag влияет и на термодинамику

Таблица 3. Зависимость $\Delta E_{\text{реак.}}$ восстановления Ag от $[S_2O_3^{2-}]$ и pH.

	$[S_2O_3^{2-}]/[Ag^+]$ 2:1	$[S_2O_3^{2-}]/[Ag^+]$ 4:1	$[S_2O_3^{2-}]/[Ag^+]$ 40:1
pH = 4	0,05 В	0,01 В	-0,1218 В
pH = 12	0,53 В	0,49 В	0,3582 В

восстановления (табл. 3). В кислой среде восстановление не протекает из-за $\Delta E_{\text{реак.}} \leq 0$, протекающее только после подщелачивания при $\Delta E_{\text{реак.}} > 0$. При $[S_2O_3^{2-}]$ 40 мМ Ag восстанавливается не полностью (рис 14 - 5), что может быть связано с изменением термодинамических констант соединений в наносостоянии.

Аналогично была выполнена серия синтезов с добавлением SCN^- в реакционную среду. Из-за сопоставимых $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов Br^- и SCN^- (4,38 и 4,75, соответственно) существенного изменения оптических свойств и геометрии НЧ не наблюдалось.

Синтез при введении реагентов с постоянной скоростью основан на введении соли Ag и (или) аск.к-ты с контролируемой скоростью в реакционную среду. Выявлено влияние способа введения реагентов на геометрию НЧ Ag (табл. 4).

Таблица 4. Влияние состава и исходной и вводимой смесей на геометрию НЧ.

№	Компоненты исходной смеси	Компоненты вводимой смеси	Геометрия НЧ конечного продукта
1	NaOH, зародыши, ЦТМАБ	Аск. к-та/АсAg	Наносферы
2	NaOH, зародыши, ЦТМАБ, АсAg	Аск. к-та	Наносферы
3	NaOH, зародыши, ЦТМАБ, аск. к-та	АсAg	Наносферы, Несферические НЧ мало
4	NaOH, зародыши, ЦТМАБ, аск. к-та	АсAg + ЦТМАБ	Несферические НЧ

При введении в реакционную среду аск.к-ты (табл. 4 - 2) и при параллельном введении аск.к-ты и AgAc (табл. 4 - 1) образуются НСф. Это возможно связано с высоким значением pH до ввода аск. к-ты (рис. 15 - а; рис. 16 -1). В тоже время контролируемое введение AgAc способствует преимущественному формированию НСф Ag (табл. 4 - 3). Данные выводы были сделаны по данным спектроскопии (b1, b3 на рис. 15) и микроскопии (2 на рис. 16). При введении коллоида, образованного растворами AgAc

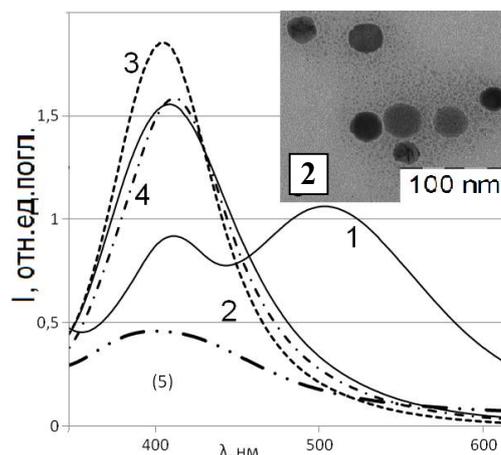


Рис. 14. Спектры поглощения и микрофотографии НЧ в присутствии $S_2O_3^{2-}$: (1) – без $S_2O_3^{2-}$, при соотношении $[S_2O_3^{2-}]/[Ag^+]$: (2) – 1:1; (3) – 2:1; (4) – 4:1; (5) – 40:1.

и ЦТМАБ формируется НСт Ag (2, 4 на рис. 15; 3 на рис. 16). Наличие AgBr влияет преимущественно на интенсивность пиков, т.е. наблюдается изменение кинетики роста НЧ одной формы без изменения геометрии.

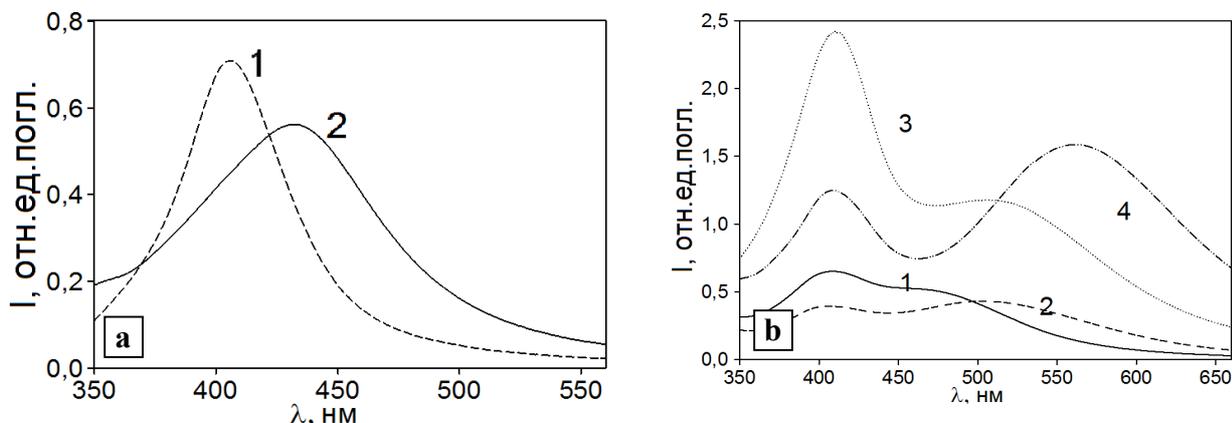


Рис. 15. Спектры поглощения НЧ Ag, непрерывное введение: а-1–аск. к-ты, а-2 - аск. к-ты с AgAc. AgAc (1, 3) и AgAc с ЦТМАБ (2, 4). Время синтеза: b- 1b, 2 – 5 мин; а-1, а-2, b-3, b- 4 – 25 мин

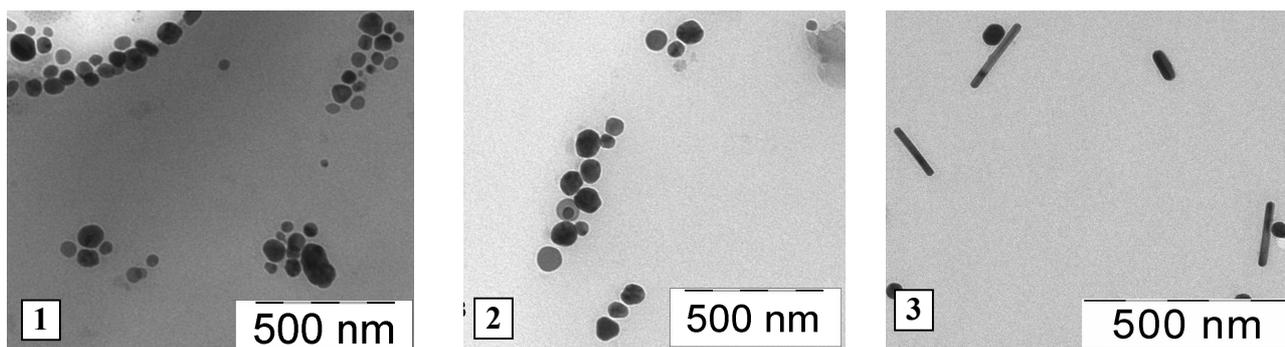


Рис.16. Микрофотографии НЧ Ag, непрерывное введение аск. к-ты (1), AgAc (2) и AgAc с ЦТМАБ (3). Время синтеза = 25 мин.

Кинетику роста НЧ Ag исследовали путем введения в среду избытка 1- додекантиола (ДДТ), образующего на поверхности НЧ гексагональные самоупорядоченные монослои и, тем самым, блокирующего их дальнейший рост. Сам модификатор не влияет ни на оптические свойства ни на геометрию частиц. На основе полученных данных процесс роста можно разбить на две стадии:

1. Спектрально латентный рост (до 1 – 1,5 мин.). В спектре нет 2-й полосы поглощения в длинноволновой области,

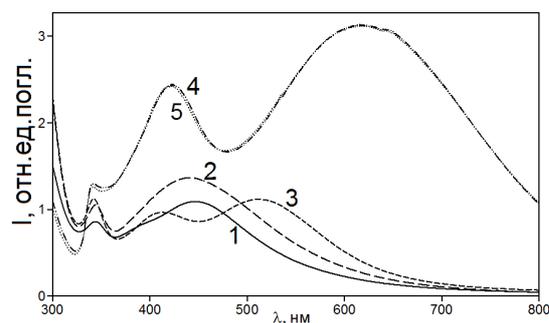


Рис. 17. Спектры поглощения золь Ag при исследовании кинетики. Время после введения NaOH: 1 – 1 с; 2 – 10 с; 3 – 1,5 мин; 4 – 12 мин; 5 – 24 мин.

ассоциируемой с наличием несферических НЧ. В области 350 нм наблюдается пик поглощения (рис. 17 – 1 и 2);

2. Спектрально открытый рост (с 2-й по 12-ю мин). Происходит образование и существенное изменение в интенсивности и положении максимума длинноволновой полосы поглощения, соответствующей формированию НСт (рис.17 – 3 и 4). Через 12 мин. рост прекращается (рис 17 - 4 и 5).

На основе спектральных данных по росту НЧ серебра при постоянном введении соединений Ag (рис. 18 - а) и по кинетике роста (рис. 18 - б) можно оценить порядок и константу роста НЧ Ag по корреляции интенсивности 2-й полосы поглощения и количества восстановленного Ag с учетом допущения о его полном восстановлении после введения и линейной зависимости I от количества восстановленного металла. Была выбрана область от 40 с. до 6 мин (рис 18 - б) и от 15 до 25 мин. (рис. 18 - а).

Соответственно, $\Delta C = k_1 \Delta I$, отсюда $k_1 = 1,33$ – коэффициент пропорциональности между интенсивностью пика и концентрацией восстановленного Ag (табл. 5). Конечное уравнение вычисления концентрации: $C_x = (I_{12} - I_x) * k_1$, где $I_{12} = 1,29$ – интенсивность пика в точке 12 мин. (полное восстановление Ag); I_x – интенсивность пика в момент x (табл. 6).

Порядок реакции $n = d \ln V / d \ln C = (\ln V_{1,5-3} - \ln V_{40-1,5}) / (\ln C_3 - \ln C_{40}) = 0,62$. Константа скорости реакции $k_p = V / C^{0,62} \approx 0,076 \text{ мМ}^{0,38} * \text{с}^{-1}$ или $0,466 \text{ мМ}^{0,38} * \text{мин}^{-1}$.

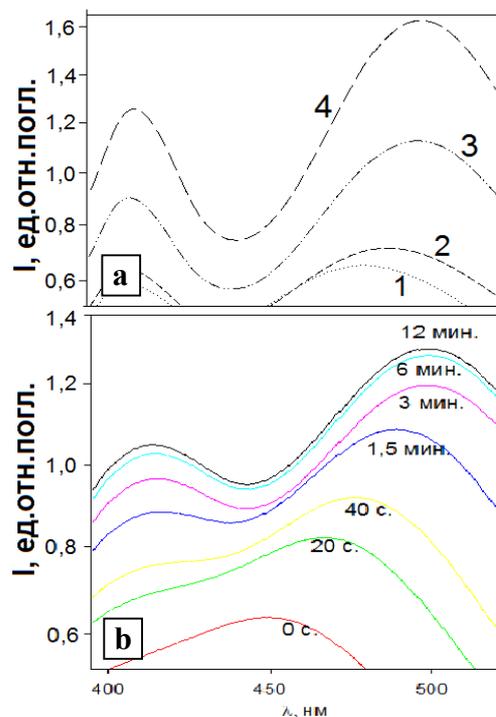


Рис. 18. Спектры поглощения НЧ: а - при введении коллоида AgBr с постоянной скоростью: 1 – 10 мин.; 2 – 15 мин.; 3 – 20 мин.; 4 – 25 мин.; б – при формировании НЧ.

Таблица 5. Зависимость интенсивности 2-го пика от $[Ag^+]$.

t, мин	C, мМ	I
15	1,097	0,72
20	1,405	1,13
25	1,675	1,58

По данным темнопольной микроскопии НЧ монокристалличны (рис 19), следовательно, преобладает механизм роста по ЛаМеру-Динегару без сращивания разупорядоченных кластеров. На основе представленных данных был предложен механизм анизотропного роста. После введения в мицеллярную среду Ag^+ образуется золь $AgHal$ и $[Ag^+]$ находится в области ПР. При подщелачивании среды начинается процесс восстановления Ag на гранях зародыша, а ЦТМА путем сорбции создают стерические затруднения для роста Ag^+ на грани $\{110\}$ НЧ, т.к. $[Hal^-]$ остается постоянной, то и $[Ag^+]$ также при восстановлении практически не меняется. Таким образом, процесс протекает в относительно постоянных условиях, способствующих анизотропному росту.

Таблица 6. Расчет $[Ag^+]$

t	I	C_x , мМ
40 с.	0,92	0,4921
1,5 мин.	1,08	0,2793
3 мин.	1,2	0,1197
6 мин.	1,27	0,0266

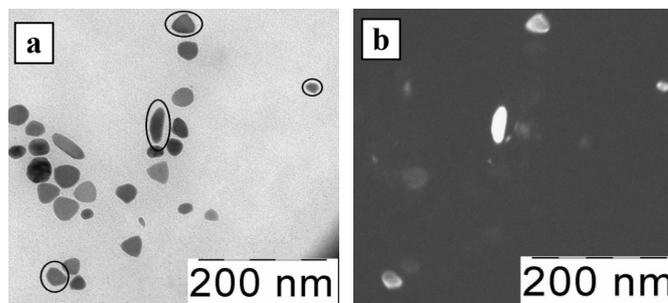


Рис. 19. Микрофотографии Ag , полученных по стандартной методике (a) и та же область в темном поле (b).

Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра

При синтезе золь в конденсированных средах происходит формирование поверхности и адсорбционного слоя НЧ, их состав и структура могут изменяться, как самопроизвольно, так и целенаправленно путем внесения модификаторов.

Для стабилизации НЧ благородных металлов широко применяются сераорганические соединения с S (II). Химическое модифицирование было исследовано на примере гидрозоля Ag , стабилизированного ЦТМАБ со средним диаметром НЧ 15 нм. В зависимости от природы функциональных групп модификатора происходила коагуляция или стабилизация золь (рис. 20). Как правило,

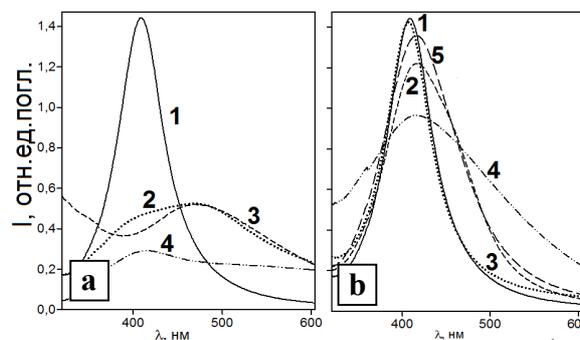


Рис. 20. Спектр поглощения НЧ Ag после модифицирования: a - коагулирующими агентами: 2 – Cys , 3 – ЭДТ; 4 – ЦА; b - стабилизирующими агентами: 2 - МПС, 3 - МЯК, 4 - БКС, 5 - ДДТ. a-1 и b-1 – исходные коллоиды.

соединения, содержащие несколько функциональных групп с высоким сродством к поверхности серебра, вызывали коагуляцию (табл. 7), а модификаторы, содержащие не больше одной группы с высоким сродством к поверхности, стабилизировали поверхность НЧ (табл. 8).

Таблица 7. Сераорганические соединения, вызывающие коагуляцию НЧ серебра.

Соединение	Структурная формула	pH	C, mM	Стабильность золя НЧ Ag
Цистеина гидрохлорид (Cys)		3	10	коагуляция
		10	10	коагуляция
Цистеинамина*гидрохлорид (ЦА)		3	10	коагуляция
		10	10	коагуляция
1,2-этандитиол (ЭДТ)		10	10	образование ансамблей, частичная коагуляция

Оптические свойства НЧ после модифицирования поверхности стабилизирующими агентами практически не меняются (кроме БКС). Эта особенность БКС в дальнейшем использовалась для регистрации наличия немодифицированной поверхности НЧ.

Таблица 8. Сераорганические соединения, не вызывающие коагуляцию НЧ серебра.

Соединение	Структурная формула	pH	C, mM	Стабильность золя НЧ Ag
3-меркаптопропансульфонат Na (МПС)		3	10	появление осадка
		10	10	стабилен
меркаптоянтарная кислота (МЯК)		3	1	Частичная коагуляция
		10	5	коагуляция
		1		стабилен
1-додекантиол (ДДТ)		10	10	стабилен
Бутилксантогенат К (БКС)		10	10	стабилен
		3	10	Частичное выпадение осадка

Получение наночастиц-янусов

НЧ с выраженной анизотропией свойств поверхности (частиц-янусов) получают путем создания пространственных затруднений к части поверхности модифицируемого нанобъекта и модифицированием «открытой» поверхности.

Для селективного модифицирования поверхности НЧ адсорбировали на аминокремнезем Силохром 120 с $S_{уд}$ 100-140 м²/г и плотностью прививки

аминогрупп 5 гр/нм². НЧ серебра лучше сорбируются на аминокремнеземе по отношению к исходному и в кислой среде практически полностью десорбируются. Из исследованных модификаторов пара ДДТ – БКС является более удобной моделью для исследования модифицирования поверхности из-за различных оптических свойств НЧ, модифицированных ДДТ и БКС. НЧ на аминокремнеземе были модифицированы ДДТ, затем они десорбировались в подкисленный водный раствор ЦТМАБ. ДДТ и БКС (3);

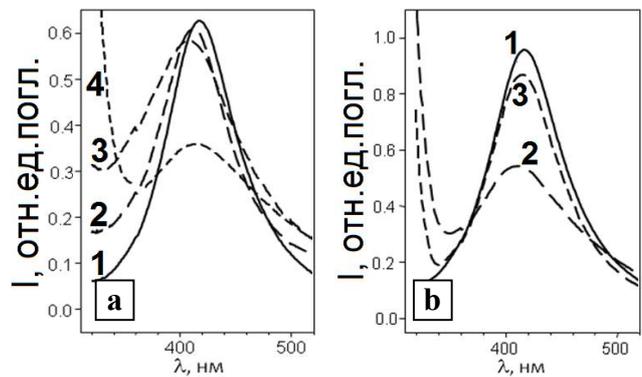


Рис. 21. Спектры поглощения НЧ Ag, модифицированных: а) ДДТ (1), ДДТ, сорбированных на аминокремнеземе (2), БКС, десорбированных с поверхности аминокремнезема (3), БКС (4). б) ДДТ (1), ДДТ, затем они десорбировались в БКС (2), последовательно модифицированием ДДТ и БКС (3);

Обработка полученного золя БКС приводит к появлению спектра, представляющего собой суперпозицию спектров НЧ, модифицированных ДДТ и БКС (рис. 21 - а). В тоже время, обработка исходного золя Ag ДДТ и затем через 24 часа БКС не приводит к существенному изменению спектра поглощения, следовательно, процесс замещения модификаторов практически не наблюдается (рис. 21 – б).

Полученные данные согласуются с данными [7]. Аниону БКС сложно проникнуть через монослой и заместить ДДТ. Также маловероятен лигандный обмен на границе разных монослоев из-за наличия Ван-дер-Вальсового взаимодействия по типу «длинная алкильная цепь - длинная алкильная цепь» и «короткая алкильная цепь - короткая алкильная цепь».

Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние наночастиц серебра

В качестве активных сред были использованы гидрозоли НЧ Ag со средним размером НЧ 10 нм. На всех образцах при облучении рубиновым лазером наблюдался 1-й стоксов компонент вынужденного комбинационного рассеяния (ВНЧКР) в случае интенсивности лазера, превосходящей пороговое значение, причем наблюдалось, как в обратном, так и в прямом направлениях. Если при облучении ниже порогового значения наблюдается одна система колец при интенсивности 0,075 ГВт/см², то в диапазоне интенсивности выше порогового значения (0,09 ГВт/см²) регистрируется дополнительная система колец, соответствующая ВНЧКР (см рис. 22). При сдвиге

значения положений спектральных пиков рассеянного излучения на 0,33 ТГц для НЧ Ag, они соответствуют модам низшего порядка для сфер Ag диаметром 9,9 нм и совпадают с максимумами распределений частиц по размерам (см. табл. 9). ВНЧКР появляется из-за нелинейного взаимодействия колебаний НЧ с частотой A_ν с оптическим полем.

Индукцированная поляризация НЧ, вызываемая их вибрацией является источником спонтанного низкочастотного комбинационного рассеяния (СНЧКР). В случае ВНЧКР - нелинейным процессом 3-го порядка, колебания НЧ возбуждаются 2-мя оптическими полями лазера и СНЧКР.

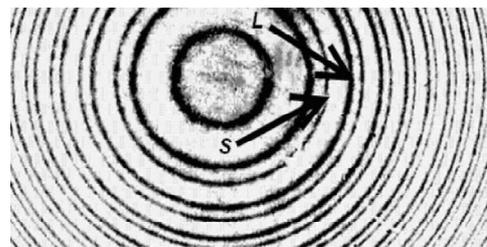


Рис.22. Интерферограмма лазерного импульса (L) и ВНЧКР (S) Ag.

Таблица 9. Условия проведения, теоретические и экспериментальные значения параметров ВНЧКР зольей Ag

Образец	η , %	P , ГВт/см ²	$\Delta\nu$, ТГц	D , нм	D_1 , нм
золь Ag	20	0,09	0,33	9,9	9,89
H ₂ O	10	0,07	0,0058	-	-

Где η – максимум конверсии ВНЧКР; P – мощность; $\Delta\nu$ - сдвиг частоты 1-й стоксовой компоненты; D – теоретический размер НЧ; D_1 – экспериментальный размер НЧ

Локальное усиленное комбинационноерассеяние на наночастицах серебра

Эффект наблюдали на бриллиантовом резиловом синем красителе (БКСК). По данным КР-спектроскопии пик БКСК наблюдается в области $\sim 594 \text{ см}^{-1}$. Подведение зонда к поверхности с напыленным Au приводит к усилению сигнала БКСК в ≈ 2 раза по сравнению с сигналом при отведенном зонде (рис. 23 - а). Это связано с возникновением области с повышенной интенсивностью электромагнитного излучения («hot-spot»), приводящей к росту интенсивности сигнала.

После предварительного нанесения НСф Ag при подведении зонда КР-сигнал усиливается в 5 раз (рис. 23 - б). Усиление может быть связано, как с бóльшим коэффициентом усиления Ag по отношению к Au, так и бóльшей кривизной поверхности НЧ. Сочетание этих факторов приводит к локальному росту интенсивности электромагнитного поля в области сканирования. По данным топографического сканирования средний размер НЧ Ag ~ 50 нм.

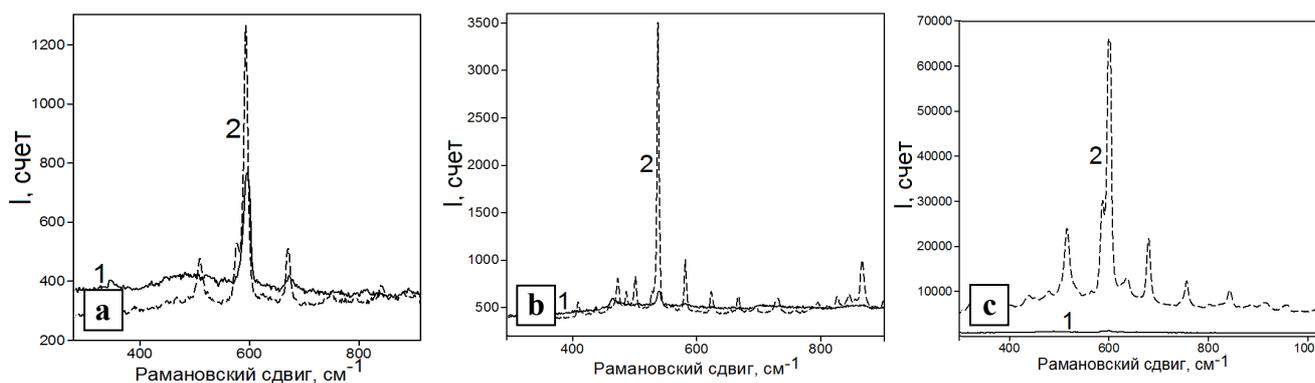


Рис.23. КР-спектр БКСК при отведенном (1) и подведенном зонде (2) на: а) Au подложке; б) НСф Ag, нанесенных Au подложку; в) НСт Ag с аспект-фактором 2, нанесенных на Au подложку

На подложке с НСт при подведении зонда наблюдается усиление сигнала в 80 раз по сравнению с Au подложкой и в 20 раз большее усиление по сравнению с НСф Ag (рис. 23 - в). Это связано с геометрией НСт, приводящей к возникновению квадрупольного резонанса и большему усилению КР-пика. По данным топографического сканирования средний диаметр НСт 65 нм, длина - 130 нм.

Выводы

1. Показано, что использование этиленгликоля и глицерина в сочетании с поливинилпирролидоном и малыми количествами золотохлороводородной кислоты способствует формированию одномерных структур (наностержней и нанопроволок) серебра. С увеличением молекулярной массы поливинилпирролидона наблюдается рост аспект-фактора частиц. В условиях синтеза не удается получить частицы длиной менее 1 мкм.

2. Установлено, что на стадии формирования зародышей в двухстадийном мицеллярном синтезе наиболее важными факторами являются аэробность/анаэробность реакционной среды и наличие незначительных количеств соединений золота (III). При отсутствии кислорода уменьшается полидисперсность и агрегационная устойчивость зародышей.

3. Впервые установлен эффект роста устойчивости и уменьшения полидисперсности зародышевых наночастиц серебра при внесении малых количеств (менее 1 % мол.) золотохлороводородной кислоты. Соединения золота (I) в аналогичных условиях подобным эффектом не обладают.

4. Установлено, что на процесс анизотропного роста наночастиц серебра оказывают влияние такие факторы как наличие твердой фазы галогенидов или

роданида серебра, наличие в реакционной среде соединений, образующих устойчивые комплексы с ионом серебра, таких как тиосульфат. Анизотропный рост наблюдается только в присутствии гетерогенной фазы солей серебра. Для повышения выхода несферических наночастиц необходимо создать диапазон концентрации ионов серебра и галогенид-ионов, приводящий к послойному росту на зародышах с формированием монокристаллических наночастиц серебра.

5. Показано, что природа функциональных групп модификатора и их количество сказывается на коллоидной устойчивости конечного продукта. При наличии нескольких групп с высокой координирующей способностью происходит сшивание наночастиц друг с другом, что приводит к агрегации коллоида.

6. Впервые для золь наночастиц серебра со средним размером менее 10 нм показана возможность последовательного химического модифицирования поверхности двумя соединениями с формированием наночастиц-янусов.

7. Для аквазоль серебра зафиксирован эффект вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния лазерного излучения. Данные системы могут быть использованы в качестве основы для эффективного источника накачки с изменяемой частотой сдвига в гигагерцовой и терагерцовой областях.

8. Показано, что усиление оптического сигнала локализованного усиленного комбинационного рассеяния на наностержнях серебра в 20 раз выше, чем на серебряных наносферах.

Список цитируемой литературы

1. Silvert P. -Y., Herrera-Urbina R. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process Part 1 -Synthesis and characterization // J. Mater. Chem. 1996. V. 6, №4. P. 573-577.
2. Murphy C. J., Jana N. R. Controlling the Aspect Ratio of Inorganic Nanorods and Nanowires // Adv. Mater. 2002. V. 14. №. 1. 80-82.
3. Wiley B., Sun Y., Xia Y. Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Control of Product Morphology with Fe(II) or Fe(III) Species // Langmuir. 2005. V. 21. №. 18. P. 8077-8080.
4. Абхалимов Е. В, Парсаев А. А., Ершов Б. Г. Получение наночастиц серебра в водных растворах в присутствии стабилизирующих карбонат-ионов // Колл. Журн. 2011. Т. 73, № 1. С. 3-8
5. Татарчук В.В., Булавченко А.И., Дружинина И.А. Формальная кинетика роста наноразмерных частиц серебра при восстановлении нитрата серебра цитратом натрия в

обратномицеллярном растворе АОТ // Журн. неорг. химии. 2006. Т.51, № 11. С. 1949-1952.

6. Fisk J. D., Rooth M., Shaw A. M. Gold Nanoparticle Adsorption and Aggregation Kinetics at the Silica-Water Interface // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 2588-2594.

7. Folkers J. P. Laibinis P. E. Whitesides G. M. Self-assembled monolayers of alkanethiols on gold comparisons of monolayers containing mixtures of short- and long-chain constituents with CH₃ and CH₂OH Terminal Groups // Langmuir 1992. V. 8. P. 1330-1341.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Формирование моно- и биметаллических зародышевых частиц, содержащих серебро. // Коллоидный журнал, 2014, Т. 76, №4, С. 513-518.

2. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Кнотько А.В., Лисичкин Г.В. Анизотропный рост наночастиц серебра на предварительно синтезированных зародышах. // Российские нанотехнологии, 2014, Т. 9, № 7-8, С. 40-44.

3. Оленин А.Ю., Низамов Т.Р., Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра. Получение частиц-янусов. // Российские нанотехнологии, 2014, Т. 9, № 9-10, С. 19-24.

4. Низамов Т.Р., Оленин А.Ю., Крутяков Ю.А., Лисичкин Г.В. Образование анизотропных наночастиц серебра в условиях полиольного синтеза // X конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека», Звенигород, 2010, С. 41.

5. Оленин А.Ю., Низамов Т.Р., Лисичкин Г.В. Геометрия и оптические свойства серебряных наночастиц, образующихся при восстановлении нитрата серебра в мицеллярной среде.// V Всероссийская конференция “Химия поверхности и нанотехнологии”, 2012, Санкт-Петербург, С. 93-94.

6. Оленин А.Ю., Низамов Т.Р., Лисичкин Г.В. Геометрия и оптические свойства серебряных наночастиц, формирующихся при восстановлении нитрата серебра в мицеллярной среде.// XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики», 2012, Звенигород, С. 34.