

УДК 544.77.051.5:544.77.022

**IN SITU АНАЛИЗ СТАДИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОЛЕИЛАМИНОМ****М.В. Киричков¹, А.А. Гуда¹, А.П. Будник¹, Т.А. Ластовина¹, А.Л. Бугаев¹,
В.В. Шаповалов¹, Ю.В. Русалев¹, А.В. Чернышев², А.В. Солдатов¹**

¹Международный исследовательский центр "Интеллектуальные материалы", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: mikhail.kirichkov@gmail.com

²НИИ физической и органической химии, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

Статья поступила 30 декабря 2016 г.

С доработки — 16 февраля 2017 г.

Синтезирован коллоидный раствор золотых наночастиц с использованием тетрахлороаурата(III) натрия в качестве прекурсора, олеиламина в качестве восстановителя и поверхностно-активного вещества (ПАВ) и 1-октадецена в качестве растворителя. Стадии реакции фиксировали в режиме *in situ* с помощью спектроскопии оптического поглощения (UV-vis) с одновременным анализом размеров частиц методом динамического рассеяния света (ДРС) и спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES) для анализа степени окисления золота. После синтеза размер полученных наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Анализ полученных экспериментальных данных выявил наличие трех основных стадий в механизме реакции восстановления, соответствующих Au^{3+} , Au^+ , Au^0 , что позволило построить модель реакции. Механизм реакции заключается в образовании комплексов золота(I) с олеиламином, последующей их полимеризацией с образованием нанокластеров золота, покрытых олеиламином.

DOI: 10.26902/JSC20170718

Ключевые слова: ПЭМ, ДРС, XANES спектроскопия, UV-vis, наночастицы золота, олеиламин.

ВВЕДЕНИЕ

Металлические наночастицы (НЧ) играют важную роль в широком спектре современных технологий для биомедицины [1], катализа [2, 3], создания топливных ячеек [4], хранения данных [5] и солнечных батарей [6]. Наиболее активно исследуемыми являются НЧ золота благодаря огромному потенциалу применений в оптоэлектронике [7], катализе [8] и биотехнологиях [9]. Золотые НЧ обычно выращивают на подложке [10] или в растворе [11]; полученные частицы могут иметь разную форму, размерное распределение и степень агрегации. Под освещением на поверхности золотых НЧ возникает плазмонный резонанс, проявляющийся как характеристическое поглощение в зеленой области оптического спектра НЧ [12].

Наиболее распространенные методы синтеза — восстановление галогенидов золота восстановителями. Процесс синтеза НЧ можно разделить на четыре основных стадии: нуклеация (1), коалесценция полученных НЧ в более крупные (2), рост частиц (3), быстрый рост НЧ до полного расходования прекурсора золота (4). Скорость нуклеации зависит от концентрации реагирующих веществ, а также от химической природы восстановителя [13].

Один из наиболее легких и эффективных методов получения коллоидного золота заключается в восстановлении золота(III) из HAuCl_4 или NaAuCl_4 при помощи цитратов (например, из $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) в воде. Впервые такой синтез был системно проведен в 1951 г. Дж. Туркевичем для исследования процессов нуклеации и роста НЧ [10]. Этот метод синтеза получил его имя; расширенная версия известна как метод Туркевича—Френса [15].

Другой известный метод синтеза НЧ — быстрое восстановление соли золота(III) при помощи тетрагидробората натрия (NaBH_4) в водной среде [16]. В этом методе можно выделить три основные стадии. Первая стадия характеризуется процессами коалесценции, при которых общее количество наночастиц уменьшается, но их массовая доля остается постоянной. Во второй стадии продолжается рост НЧ до среднего размера 5 нм, но количество частиц при этом остается постоянным. Финальная стадия синтеза состоит в быстром восстановлении оставшейся части прекурсора, что ведет к резкому увеличению размера частиц и снижению их полидисперсности до 10 %. Использование тетрагидроборатов является эффективным методом получения наночастиц металлов в любой водной среде — кислой, нейтральной, щелочной. При этом восстановительная активность тетрагидроборатов увеличивается с повышением кислотности раствора, что связано с ускорением гидролиза иона BH_4^- , сопровождающегося появлением промежуточных гидратированных форм (BH_2OH , $\text{BH}(\text{OH})_2$, BH_3OH^- и т.д.), являющихся более сильными восстановителями, чем BH_4^- [17]. Недостатком метода может являться возможное образование элементарного бора, катализируемое образующимися наночастицами золота, сопровождающееся его внедрением в структуру металлической частицы [17].

Третий распространенный метод получения коллоидного золота заключается в использовании тетрахлороаурата(III) натрия в качестве прекурсора золота, лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) в качестве восстановителя и поливинилпирролидона для стабилизации НЧ [18]. Данный синтез, подобно предыдущему, имеет три основных стадии. Первая стадия — образование димеров Au_2Cl_6 , которые — во второй стадии — формируют малые золотые нанокластеры, например Au_{13} . В третьей стадии происходит рост больших кластеров через процессы коалесценции [19].

Знание механизма образования и роста НЧ в процессе синтеза необходимо для контроля размера и формы получаемых частиц. Многообразие факторов, влияющих на протекание реакции, динамический характер исследуемых систем, экспериментальные сложности в регистрации данных сохраняют дискуссионный характер имеющихся данных по механизмам популярных методов синтеза золотых НЧ, представленных выше.

В данной работе мы обратились к известному методу получения золотых НЧ в органической среде с использованием олеиламина (OAm , $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$) в качестве восстановителя [9]. Олеиламин широко используется в синтезе наночастиц металлов или оксидов металлов [20, 21]. Его аминогруппа может выступать в роли донора электронов при повышении температуры, а длинная углеводородная цепочка позволяет стабилизировать получаемые НЧ [22]. Длительный контакт олеиламина с прекурсором золота ведет к образованию золотых нановолокон/нанопроводов уже при комнатной температуре [23]. Получаемое с использованием олеиламина золото обладает гидрофобной поверхностью и легко может быть переведено в коллоидный раствор в гексане или хлороформе [23]. Кроме того, введение полярного растворителя в процессе синтеза позволяет полностью или частично сформировать наночастицы вместо нановолокон [24]. В указанной работе предполагается, что энергия образования связей $\text{Au}(0) \cdots \text{NH}_2\text{R}$ и $\text{Au}(\text{I}) \cdots \text{NH}_2\text{R}$ составляет порядка 44 кДж/моль и сопоставима с энергией образования водородных связей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdots \text{NH}_2\text{R}$ (5—30 кДж/моль), что может приводить к обрыву олеиламиновых цепочек.

Анизотропия роста продукта в растворе позволяет предположить, что структурные особенности молекулы восстановителя-стабилизатора играют заметную роль. Влияние на механизм роста, а также на микроструктурные характеристики наночастиц золота при использовании олеиламина может оказывать введение дополнительного растворителя.

Нами был проведен синтез золотых НЧ восстановлением тетрахлороаурата(III) натрия олеиламином в среде 1-октадецена ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$). Полученные сферические НЧ имели размеры от 6

до 15 нм со средним радиусом 10 нм. Процесс синтеза контролировали в режиме *in situ* спектральными методами, что позволило выделить основные шаги формирования наночастиц. Мы использовали данные, полученные такими техниками характеристики как оптическая спектроскопия поглощения, анализ размеров наночастиц методом динамического рассеяния света, спектроскопия рентгеновского поглощения XANES и просвечивающая электронная микроскопия. Более того, анализ техниками UV-vis и ДРС проводили одновременно и на одном образце, что стало возможно благодаря использованию разработанной нагревательной ячейки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакционную смесь для синтеза коллоидного раствора золотых НЧ готовили согласно [9]. В стеклянном стакане на магнитной мешалке смешивали 4 мл 1-октадецена, 0,4 мл олеиламина и 0,02 г тетрахлоаурата(III) натрия. Все реактивы производства Sigma-Aldrich с аналитической степенью чистоты.

Для *in situ* анализа методиками UV-vis и ДРС реакционную смесь заливали в стандартную кварцевую кювету с длиной оптического пути 10 мм. Во время эксперимента кювету фиксировали между двумя параллельно расположенными плоскими нагревательными элементами. Эти элементы были смонтированы на едином шасси и размещены внутри измерительной камеры спектрофотометра. Они обеспечивали одновременный нагрев двух ячеек — с исследуемым образцом и образцом сравнения. В качестве образца сравнения был выбран чистый 1-октадецен. Температуру реакционной смеси поддерживали на отметке 80 °С, длительность синтеза составила 120 мин. После этого реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, дважды промывали смесью этанола с водой в соотношении 1:1 и осадок диспергировали в гексане C₆H₁₂.

Для регистрации UV-vis спектров использовали двухлучевой спектрофотометр SHIMADZU UV-2600. Время измерения одного спектра в диапазоне 190—900 нм составляло 67 с; всего было осуществлено 140 измерений.

В кювету с измеряемым образцом опускали оптический зонд (не перекрывая луча спектрофотометра) анализатора размеров наночастиц Microtrac Nano-flex. Использовали лазер с длиной волны 780 нм. Время накопления для получения единичного распределения частиц в растворе составляло 90 с; всего было получено 90 распределений. Предварительно сигнал от фона (олеиламин + 1-октадецен в соотношении 1:10) был измерен в течение 360 с, что дало возможность исключить из анализа распределения по размерам дисперсию олеиламина.

Характеризацию степени окисления золота осуществляли методом спектроскопии рентгеновского поглощения XANES на швейцарско-норвежской линии BM01b в европейском синхротронном центре ESRF. Раствор образца помещали в капилляр диаметром 2 мм, который подогревали воздушным нагревателем. Размер пучка рентгеновского излучения составлял по ширине 1 мм и 0,3 мм по высоте. Спектры поглощения измеряли в режиме на прохождение с помощью монохроматора Si(111) в режиме непрерывного сканирования. Золотую фольгу располагали между второй и третьей ионизационными камерами для калибровки положения спектров по энергии.

Анализ методом ПЭМ был выполнен на микроскопе Tecnai G2 Spirit BioTWIN с ускоряющим напряжением 120 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе синтеза золотых НЧ наблюдается изменение цвета реакционной смеси, которое можно разделить на две стадии. Первая включает переход от исходного оранжевого цвета в желтый с последующим постепенным обесцвечиванием до достижения полной прозрачности раствора. Вторая стадия характеризуется постепенным появлением красного цвета в реакционной смеси до достижения винного оттенка. Соответствующим образом разделяются на две группы оптические спектры поглощения, представленные на рис. 1. На первой стадии кривая поглощения постепенно сдвигается влево и понижается, что соответствует общему уменьше-

Рис. 1. Спектры оптического поглощения реакционной смеси в ходе реакции

нию оптической плотности в видимом диапазоне и обесцвечиванию раствора. Во второй стадии наблюдается появление и рост пика плазмонного резонанса на 520 нм, что проявляется как "покраснение" раствора.

Для анализа серии спектров оптического поглощения для каждого из них было рассчитано отношение оптических плотностей на пике поверхностного плазмонного резонанса к значению на отметке 450 нм. Как показано в работе [25], это соотношение коррелирует с размером малых наночастиц золота и, следовательно, позволяет исследовать динамику изменения их размеров в процессе синтеза. Полученные данные свидетельствуют о постепенном увеличении размеров наночастиц при покраснении раствора. Полученные значения конечных размеров наночастиц лежат в интервале 8—12 нм.

Характеризация методом ДРС осуществлялась одновременно с UV-vis характеристикой. Данные размерного распределения показывают две основные стадии процесса. Первая стадия, которая по данным оптического поглощения соответствует обесцвечиванию раствора, характеризуется слабым сигналом от частиц больших размеров — около 0,5 мкм. Вторая стадия, которая при UV-vis анализе соответствует покраснению раствора, характеризуется сильным сигналом от формирующихся золотых наночастиц размерами 8—12 нм.

На рис. 2 можно наблюдать обе стадии синтеза, выделенные из данных ДРС. Заметен резкий переход от распределения, которое соответствует большим частицам, к узкому распределению в области малых наночастиц. В момент времени появления второй фазы максимум распределения находится на отметке около 8 нм и впоследствии сдвигается в сторону больших размеров к 10—12 нм, что соответствует росту золотых наночастиц. Примечательно наличие переходной области сосуществования обоих распределений, которая соответствует самому началу процесса нуклеации наночастиц.

Спектры рентгеновского поглощения измеряли каждые 3 мин в режиме на прохождение, как показано на рис. 3.

Полученные данные (приведен только каждый третий спектр) после вычитания фона и нормировки приведены на рис. 4. В ходе первых 10 мин реакции происходит резкое уменьшение интенсивности белой линии на энергии 11920 эВ, что свидетельствует об уменьшении степени окисления золота. Затем происходит медленное изменение формы спектра поглощения, свидетельствующее об изменении локальной атомной структуры вокруг атомов золота. Положения максимумов

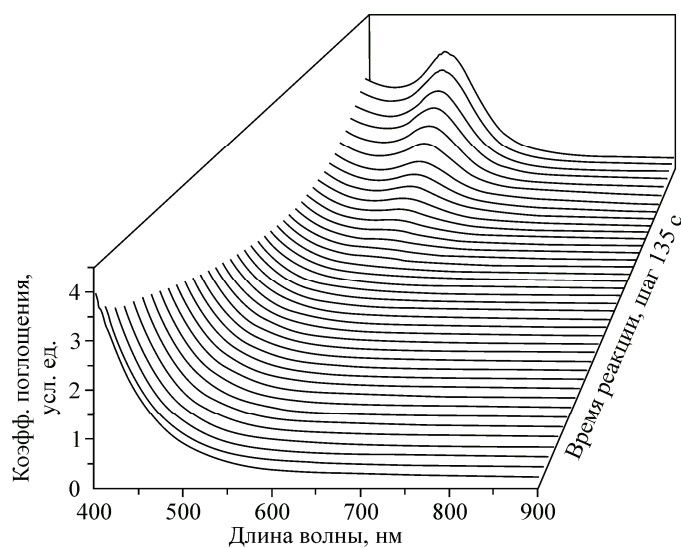
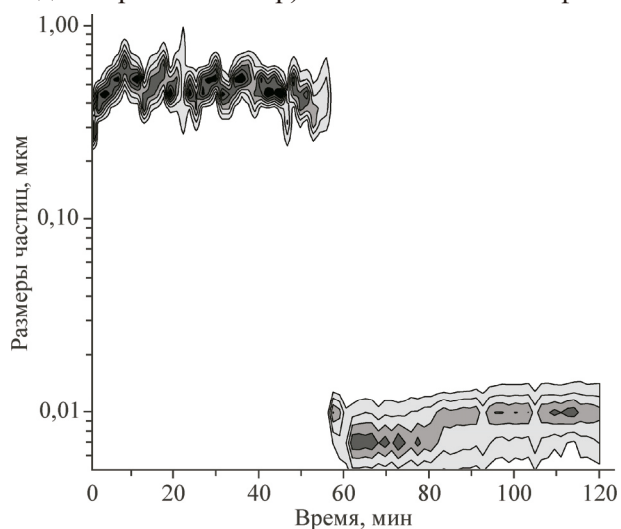


Рис. 2. *In situ* характеристика методом ДРС в ходе реакции.

Заметен резкий переход между двумя стадиями синтеза (градациями черного показана интенсивность сигнала ДРС; более темный цвет соответствует возрастанию сигнала)



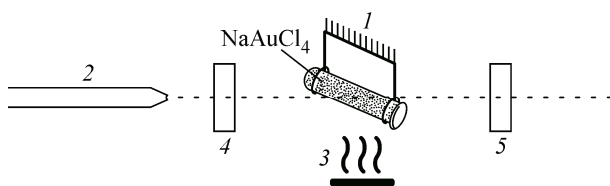


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для регистрации XANES спектров: капилляр с раствором (1), источник рентгеновского излучения (2), нагреватель (3), входной и выходной детекторы (4 и 5)

мов в спектре рентгеновского поглощения на финальной стадии процесса позволяют предположить образование металлических наночастиц небольшого размера в ходе реакции.

Для количественного анализа полученных рентгеноспектральных данных мы применили математическую процедуру к серии спектров XANES — анализ основных компонент [26, 27]. Статистические критерии указывают на наличие трех независимых компонент в серии спектров. Поэтому было проведено разложение матрицы спектров на три независимые компоненты и для однозначности решения были наложены ограничения: концентрации этих компонент должны быть неотрицательными числами и лежать в интервале от 0 до 1, а также первый и последний спектры являются истинными, т.е. в них мольная доля двух из трех компонент равна 0. Полученные мольные доли приведены на рис. 4, б. По кривым зависимости мольной доли компонент от времени можно заметить быстрый переход из начального состояния Au^{3+} в промежуточную фазу Au^{1+} в первые 20 мин реакции, который сменяется медленным формированием третьей фазы — наночастиц золота Au^0 .

Полученный коллоидный раствор золотых наночастиц, выдержанный 120 мин при температуре 80 °С, был проанализирован методом ПЭМ (рис. 5, а). Из изображения видно, что большинство частиц имеют сферическую форму, а большие агломераты отсутствуют.

На основе данных, полученных путем анализа нескольких таких изображений (в сумме было исследовано около 300 наночастиц), получено распределение наночастиц по размерам (см. рис. 5, б). Из распределения видно, что большинство частиц имеют размеры в интервале 8—10 нм.

На основе показателей, полученных путем *in situ* анализа, в настоящей работе и на основе анализа литературы [28—30] была построена схема механизма реакции в данном синтезе. Синтез состоит из трех стадий. Начальный момент времени соответствует ионам золота Au^{3+} . Комплексы золота Au^{3+} в начальной стадии связаны с атомами хлора и молекула олеиламина находится во внешней сфере, заменяя натрий в структурной формуле исходной соли NaAuCl_4 . Вследствие термоллиза при нагреве реакционной смеси происходит восстановление Au^{3+} в Au^{1+} и формирование комплексов $\text{AuCl}(\text{oyleylamine})$ (рис. 6, а). Комплексы $\text{AuCl}(\text{oyleylamine})$ стабильны и достаточно медленно распадаются, что позволяет лучше контролировать рост частиц [22].

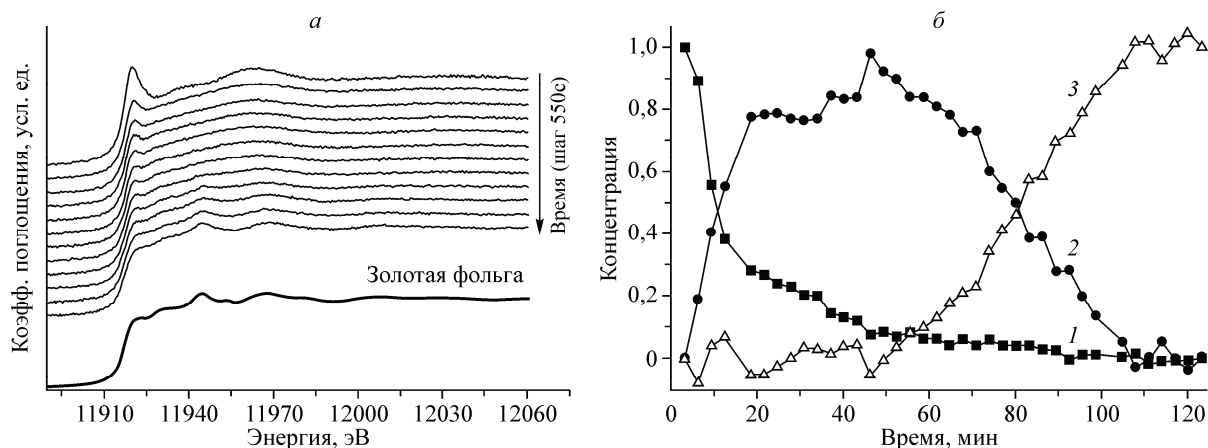


Рис. 4. Спектры поглощения за L_3 -краем золота в реакционной смеси, нагретой до 80 °С, через каждые 550 с (а) и изменение мольных долей трех основных компонент в ходе реакции для серии спектров из рис. 4, а, где Au^{3+} (1), Au^{1+} (2), Au^0 (3) (б)

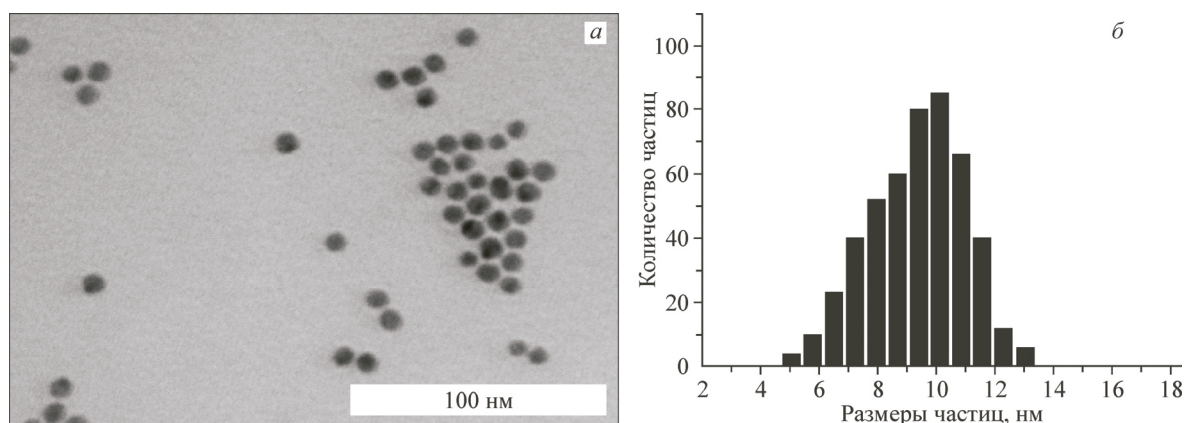
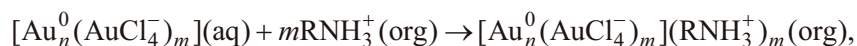
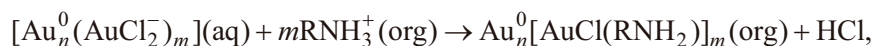


Рис. 5. Изображение наночастиц золота, полученное при помощи ПЭМ (а), и распределение по размерам, основанное на анализе нескольких таких изображений (б)

Также в [31] отмечается, что поверхность образующихся наночастиц золота Au^0 может сорбировать ионы AuCl_4^- и молекулы амина:



где org — органическая среда. Аналогично и золото $\text{Au}(\text{I})$ может участвовать в комплексообразовании:



где aq — водная среда. Образующийся комплекс является стабильным и достаточно медленно распадается.

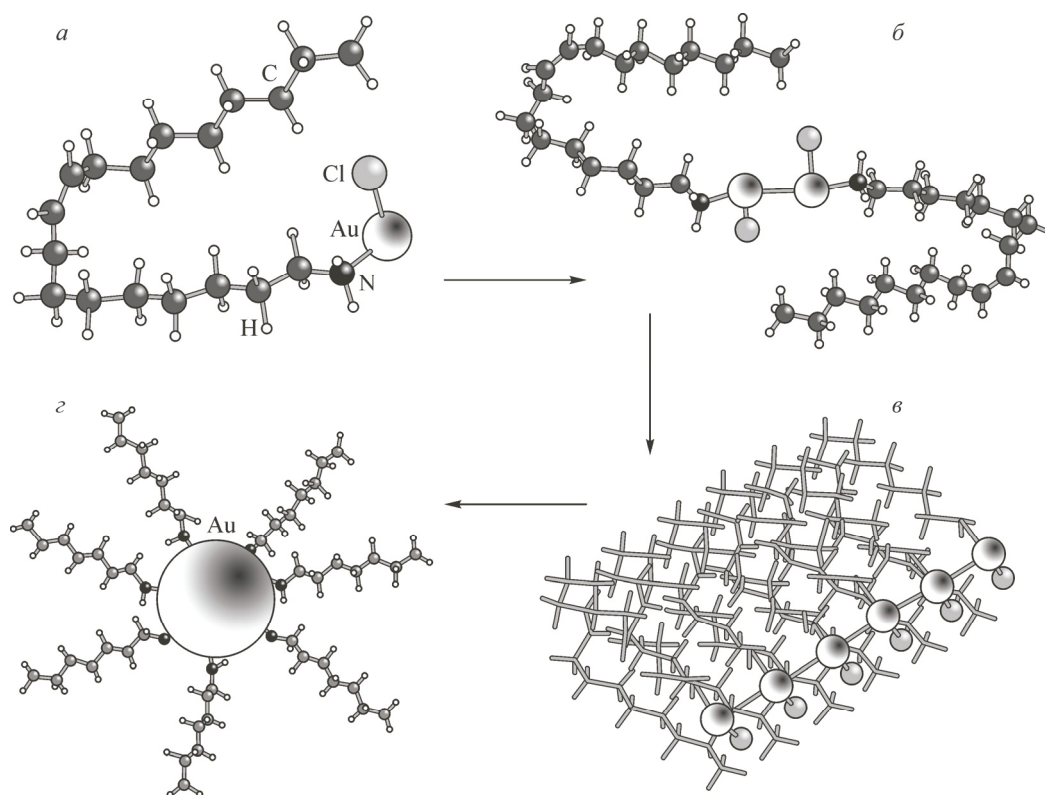


Рис. 6. Схематическое изображение механизма реакции: образование комплексов (а), образование димеров/тримеров (б), формирование из них длинных 1D цепочек (в) и окончательное формирование нанокластера золота (г)

За счет сильного нековалентного взаимодействия типа Au(I)—Au(I) образующиеся на первой стадии комплексы AuCl(oleylamine) участвуют в формировании димеров [32] или даже больших агрегатов (см. рис. 6, б, в). Авторы работы [18] предполагают, что из димеров [AuCl(oleylamine)]₂ быстро формируются длинные одномерные (1D) полимерные цепочки (см. рис. 6, в), появление которых обусловлено линейной координацией. Введение 1-октадецена, по-видимому, способствует обрыву цепочек, образуемых комплексами AuCl(oleylamine), за счет гидрофобных взаимодействий. Также следует отметить, что при выбранной температуре синтеза не наблюдается диспропорционирования комплекса золота(I) до Au(0) и Au(III).

В случае образования больших агрегатов из комплексов AuCl(oleylamine) происходит формирование наночастиц золота, чему способствует близкое расположение атомов золота в агрегатах. В ходе естественного процесса коагуляции сформированное ядро из атомов золота оказывается окруженным цепочками олеиламина (см. рис. 6, з). Следует заметить, что золотые нанокластеры растут постепенно, что подтверждается смещением пика на рис. 2 и постепенным ростом пика плазмонного резонанса на рис. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен комплексный анализ синтеза коллоидного раствора наночастиц золота в ходе восстановления тетрахлороаурата(III) натрия при помощи олеиламина с использованием 1-октадецена в качестве растворителя. Характеризация велась методами ДРС, UV-vis и спектроскопии рентгеновского поглощения XANES за L₃-краем золота. Полученный коллоидный раствор был проанализирован при помощи ПЭМ. Использование специально сконструированной нагревательной ячейки позволило провести характеризацию методами UV-vis и ДРС одновременно.

Данные, полученные из экспериментов, позволили выделить основные стадии синтеза коллоидного золота. Так, анализ методом спектроскопии оптического поглощения UV-vis наглядно показал уменьшение коэффициента поглощения в процессе обесцвечивания раствора с 3 до 1,5 и возникновение пика плазмонного резонанса на отметке 520 нм при изменении его окраски. Анализ положения и амплитуды пика плазмонного резонанса указывает на постепенный рост наночастиц золота. При помощи метода ДРС было построено распределение частиц в реакционной смеси по размерам в ходе синтеза, которое указывает на резкий переход от частиц с размерами порядка 0,5 мкм к частицам с размерами 6—8 нм одновременно с появлением пика плазмонного резонанса в оптических спектрах поглощения. Впоследствии с течением времени размеры частиц увеличиваются и переходят в интервал 10—12 нм, что сопровождается соответствующим смещением пика на распределении. Численный анализ спектров рентгеновского поглощения показал наличие трех основных стадий синтеза, которые различаются по степени окисления золота — Au³⁺, Au¹⁺ и Au⁰, а также изменение концентраций этих компонент в течение времени синтеза. Так, на первом этапе реакции происходит быстрый переход из Au³⁺ в Au¹⁺, а далее наблюдается медленное восстановление Au¹⁺ до металлического золота. Продукты реакции были исследованы при помощи ПЭМ, которая показывает узкое распределение полученных наночастиц с максимумом в области 10 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта "Компьютерный нанодизайн, синтез и диагностика квантовых наноструктур", Минобрнауки, проектная часть госзадания № 16.148.2014/К и гранта Президента РФ для молодых ученых МК-7300.2016.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pankhurst Q.A., Thanh N.T.K., Jones S.K., Dobson J. // J. Phys. D: Applied Physics. — 2009. — **42**. — P. 224001.
2. Astruc D., Lu F., Aranzas J.R. // Angewandte Chemie Internat. Ed. — 2005. — **44**. — P. 7852.
3. Narayanan R., El-Sayed M.A. // J. Phys. Chem. B. — 2005. — **109**. — P. 12663.
4. Bonnemant H., Richards R. // Europ. J. Inorg. Chem. — 2001. — **10**. — P. 2455.
5. Hyeon T. // Chem. Commun. — 2003. — **8**. — P. 927.
6. Atwater H.A., Polman A. // Nat Mater. — 2010. — **9**. — P. 205.

7. Treguer-Delapierre M., Rocco F., Lelong G., Le Nestour A., Cardinal T., Maali A., Lounis B. // *Solid State Sci.* – 2005. – **7**. – P. 812.
8. Hvolbæk B., Janssens T.V.W., Clausen B.S., Falsig H., Christensen C.H., Norskov J.K. // *Nano Today*. – 2007. – **2**. – P. 14.
9. Wang M., Wang C., Young K.L., Hao L.L., Medved M., Rajh T., Fry H.C., Zhu L.Y., Karczmar G.S., Jiang J.S., Marcovic N.M., Stamencovic V.R. // *Chem. Mater.* – 2012. – **24**. – P. 2423.
10. Jin Y., Kang X.F., Song Y.H., Zhang B.L., Cheng G.J., Dong S.J. // *Analyt. Chem.* – 2001 – **73**. – P. 2843.
11. Sau T.K., Murphy C.J. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – **126**. – P. 8648.
12. El-Sayed I.H., Huang X.H., El-Sayed M.A. // *Nano Lett.* – 2005. – **5**. – P. 829.
13. Дыкман Л.А., Богатырев В.А. // *Успехи химии*. – 2007. – **76**, № 2. – С. 199.
14. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. // *Discuss. Faraday Soc.* – 1951. – **11**. – P. 55.
15. Zabetakis K., Ghann W.E., Kumar S., Daniel M.C. // *Gold Bulletin*. – 2012. – **45**. – P. 203.
16. Jörg P., Ralph K., Martin R., Uwe R., Heinrich R., Andreas F.T., Franziska E. // *J. Phys.: Conference Series*. – 2010. – **247**. – P. 012051.
17. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000.
18. Thanh N.T.K., Maclean N., Mahiddine S. // *Chem. Rev.* – 2014. – **114**. – P. 7610.
19. Yao T., Sun Z.H., Li Y.Y., Pan Z.Y., Wei H., Xie Y., Nomura M., Niwa Y., Yan W.S., Wu Z.Y., Jiang Y., Liu Q.H., Wei S.Q. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – **132**. – P. 7696.
20. Gomez S., Philippot K., Colliere V., Chaudret B., Senocq F., Lecante P. // *Chem. Commun.* – 2000. – **19**. – P. 1945.
21. Jeon T.-Y., Yoo S.J., Park H.Y., Kim S.K., Lim S., Peck D., Jung D.H., Sung Y.E. // *Langmuir*. – 2012. – **28**. – P. 3664.
22. Mourdikoudis S., Liz-Marzán L.M. // *Chem. Mater.* – 2013. – **25**. – P. 1465.
23. Huo Z., Tsung C.K., Huang W.Y., Zhang X.F., Yang P.D. // *Nano Lett.* – 2008. – **8**. – P. 2041.
24. Koposova E., Kisner A., Shumilova G., Ermolenko Y., Offenhausser A., Mourzina Y. // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – **117**. – P. 13944.
25. Haiss W., Thanh N.T.K., Aveyard J., Fernig D.G. // *Analyt. Chem.* – 2007. – **79**. – P. 4215.
26. Beale A.M., Le M.T.T., Hoste S., Sankar G.A. // *Solid State Sci.* – 2005. – **7**. – P. 1141.
27. Coulston G.W. // *Science*. – 1997. – **275**. – P. 191.
28. Zeng J., Ma Y.Y., Jeong U., Xia Y.N. // *J. Mater. Chem.* – 2010. – **20**. – P. 2290.
29. Daniel M.-C., Astruc D. // *Chem. Rev.* – 2004. – **104**. – P. 293.
30. Ahrens B., Jones P.G., Fischer A.K. // *Europ. J. Inorg. Chem.* – 1999. – **1999**. – P. 1103.
31. Kumar A., Mandal S., Selvakannan P.R., Pasricha R., Mandale A.B., Sastry M. // *Langmuir*. – 2003. – **19**. – P. 6277.
32. Lu X., Tnan H.Y., Korgel B.A., Xia Y.N. // *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. – 2008. – **14**. – P. 1584.