

УДК 541.18

МИЦЕЛЛЫ БРОМИДА ОКТАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ КАК ТЕМПЛАТ ПРИ БЕЗЗАТРАВОЧНОМ СИНТЕЗЕ ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ¹

© 2022 г. О. В. Дементьева¹, *, В. А. Мацур², А. С. Заикин²,
Н. А. Салаватов¹, М. С. Стальцов³, В. М. Рудой¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119992 Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,
Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: dema_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 06.09.2022 г.

Исследованы особенности беззатравочного синтеза наночастиц золота в мицеллярных растворах индивидуальных бромидов алкилтриметиламмония с разной длиной углеводородной цепи и их смесей. Основной акцент сделан на изучении возможности регулирования формы, а следовательно, и положения локализованного поверхностного плазмонного резонанса наночастиц в присутствии октадецилтриметиламмония бромида (ОТАБ). Установлено, что его использование приводит к формированию монодисперсных золотых наностержней с большим осевым отношением, чем в случае обычно применяемого для этой цели цетилтриметиламмония бромида. Показано также, что введение ОТАБ в мицеллярные растворы его гомолога с заметно меньшей длиной алкильной цепи (додециламмония бромида) способствует изменению формы образующихся золотых наночастиц со сферической на стержневидную.

DOI: 10.31857/S0023291222600468

ВВЕДЕНИЕ

Синтез в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) является одним из наиболее активно развивающихся направлений в области получения наночастиц металлов с заданными размером и формой [1, 2]. Особое внимание исследователей привлекают анизотропные наночастицы Au, в первую очередь, — золотые наностержни (ЗНСт), для которых характерно наличие двух полос локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), отвечающих коллективным колебаниям электронов проводимости вдоль и поперек ЗНСт [2, 3]. Возможность тонкой настройки положения продольного ЛППР на заданную длину волны в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах за счет изменения осевого отношения частиц (т.е. отношения их длины к диаметру) обуславливает широкое применение

ЗНСт при решении различных практических задач наноплазмоники [3].

На сегодняшний день существуют два способа получения ЗНСт [3, 4]: затравочный и беззатравочный (или одностадийный). Первый из них подразумевает внесение в реакционную систему предварительно синтезированных затравочных частиц и их доращивание в мицеллах катионного ПАВ — цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ). Второй основан на последовательном введении в содержащую ЦТАБ реакционную систему слабого и сильного восстановителей. В результате образование затравочных частиц и их анизотропный рост происходят в одном сосуде. По мнению многих авторов (см., например, [4–11]), беззатравочный способ обладает целым рядом преимуществ по сравнению с затравочным. В частности, он позволяет получать ультратонкие ЗНСт диаметром (d) менее 10 нм [4, 5, 10], способные более эффективно трансформировать излучение ближнего ИК-диапазона в тепло, что весьма существенно с точки зрения тераностики опухолей.

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0023291222600468 для авторизованных пользователей.

Как правило, синтез ЗНСт проводят при 30°C [3]. При этом морфология частиц, их выход и распределение по размеру критическим образом зависят от чистоты использованных реагентов, их соотношения, а также от наличия в реакционной системе тех или иных добавок [3, 4, 7, 9, 11–17]. Например, введение в систему 5-бромсалициловой кислоты или других ароматических соединений, способных взаимодействовать с катионами ЦТАБ, позволяет значительно повысить качество ЗНСт, синтезируемых как затравочным, так и беззатравочным способом, и получать ЗНСт с большим осевым отношением [9, 14]. К аналогичному эффекту приводит использование катионных или анионных со-ПАВ – олеата натрия, хлорида бензилдиметилгексадециламмония и др. [3, 7, 11–13, 17].

Не менее важными факторами, влияющими на размер и осевое отношение ЗНСт, являются температура синтеза и длина гидрофобного “хвоста” темплатирующего ПАВ. К сожалению, этим вопросам уделяется сравнительно мало внимания [12, 18]. Так, в частности, нам известна только одна работа, в которой рассматривалось влияние числа атомов углерода (n) в алкильной цепи бромидов алкилтриметиламмония на морфологию наночастиц Au, получаемых путем трехстадийного² затравочного синтеза при 30°C [12]. Согласно полученным данным, с увеличением n от 10 до 16 осевое отношение частиц увеличивается от 1 (сферы) до 23. Отметим, что использование ПАВ с большим значением n – октадецилтриметиламмония бромид (ОТАБ) авторы сочли невозможным вследствие его низкой растворимости в воде. По-видимому, это связано с тем, что температура синтеза ЗНСт оказалась ниже точки Крафта этого ПАВ.

Цель данной работы заключается в изучении возможности беззатравочного синтеза ЗНСт в мицеллах ОТАБ, а также в оценке влияния температуры на этот процесс. При этом будет проанализировано влияние длины алкильной цепи бромидов алкилтриметиламмония на морфологию наночастиц Au, образующихся в их мицеллярных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и методы исследования

В работе использовали следующие реактивы: тригидрат золотохлористоводородной кислоты с содержанием основного вещества $\geq 99\%$ (ООО Аурат), а также нитрат серебра (99.9999%), борогидрид натрия (99%), гидрохинон ($\geq 99.5\%$), додецилтриметиламмония бромид (ДТАБ) (98%), ЦТАБ ($\geq 96\%$), ОТАБ (98%) производства Sigma-Aldrich.

² К сожалению, авторы [12] не приводят данных об осевом отношении частиц, формирующихся на каждой из этих стадий. На наш взгляд, эта информация позволила бы лучше понять влияние изменения n на характер роста ЗНСт.

Для осаждения частиц на разных стадиях эксперимента использовали центрифугу 320R (Hettich, Германия); их редиспергирование проводили в ультразвуковой ванне.

Форму и размеры частиц анализировали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (K. Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 120 кВ. Для этого каплю водной дисперсии частиц помещали на медную сеточку, покрытую формваром, выдерживали ее в течение 1 мин, а затем удаляли фильтровальной бумагой. Полученные ПЭМ-изображения обрабатывали с помощью программы JMicroVision.

Спектры экстинкции исследуемых растворов регистрировали с помощью двухлучевого спектрофотометра Evolution 300 (Thermo Electron Corp., США) в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм в полистирольных или кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм; в луч сравнения помещали кювету с дистиллированной водой. В ряде случаев для удобства представления спектров их нормировали на величину оптической плотности золя на длине волны 390 нм.

Синтез наночастиц золота

Синтез наночастиц Au проводили беззатравочным способом, взяв за основу протокол, разработанный ранее для получения ЗНСт [4]. В колбу вносили заданное количество ПАВ (или смеси ПАВ), добавляли 10–50 мл воды и интенсивно перемешивали на водяной бане при 30–35°C. В случае ОТАБ реакционную смесь сначала нагревали до 70–80°C, а затем охлаждали до 35°C. После полного растворения ПАВ в систему последовательно, с интервалами в 5 мин, вводили растворы HAuCl_4 (0.01 М), AgNO_3 (0.02 М), гидрохинона (0.14 М) и NaBH_4 (5 мМ); значения концентрации каждого компонента в реакционной смеси (С) приведены в табл. 1. Спустя 30 с после введения борогидрида натрия перемешивание прекращали, оставляя смесь на сутки на водяной бане при 30°C или 35°C. В ряде случаев сразу после введения NaBH_4 из системы отбирали пробу и оставляли ее на сутки при комнатной температуре (25°C).

По окончании синтеза частицы очищали от продуктов реакции и избытка ПАВ путем их осаждения центрифугированием в течение 1 ч при скорости вращения ротора 14000 об./мин и последующего редиспергирования в дистиллированной воде. Эту процедуру повторяли дважды. В случае дисперсий, полученных с использованием ОТАБ, характеризующегося крайне низкой растворимостью в воде, сначала экстрагировали избыток ПАВ хлороформом, а затем проводили процедуру осаждения/редиспергирования частиц.

Таблица 1. Состав реакционной смеси и условия синтеза ЗНСт

№ п/п	ПАВ		C_{HAuCl_4} , мМ	C_{AgNO_3} , мМ	$C_{\text{гидрохинон}}$, мМ	C_{NaBH_4} , мМ	T , °С
	Тип ПАВ	$C_{\text{ПАВ}}$ *, мМ					
1	ДТАБ	90	0.4	0.07	5.1	36.4	35
2	ЦТАБ						30
3		30					35
4							
5		ДТАБ/ОТАБ					90 (1/1)
6	ДТАБ/ОТАБ	90 (7/3)					
7	ОТАБ	30		0.2	9.1	35	
8		90				25	
9				35			
10							
11		2.6		18.2	35		

* Для смесей двух ПАВ в скобках указано их мольное соотношение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, синтез ЗНСт обычно проводят при 30°C, однако это значение действительно оказалось несколько ниже точки Крафта ОТАБ, равной по нашим оценкам примерно 33°C.

В то же время анализ спектров частиц, синтезированных в мицеллах ЦТАБ при 30 и 35°C (рис. 1), показал, что даже такое незначительное повышение температуры приводит к уменьшению осевого отношения ЗНСт и, соответственно, сдвигу их продольного ЛППР в коротковолновую область. Одновременно наблюдается некоторое уширение этого пика, что косвенным образом свидетельствует об уширении распределения частиц по размеру. Все это полностью согласуется с результатами нашей предыдущей работы [18]. С учетом этих данных температура дальнейших экспериментов была выбрана равной 35°C.

Как следует из представленных на рис. 2 спектров образца № 8, введение в реакционную систему на основе ОТАБ раствора борогидрида натрия приводит к достаточно быстрому формированию ЗНСт. Так, уже спустя 20 мин после начала процесса (кривая 1) в спектре отчетливо регистрируются два пика вблизи 510 и 680 нм, отвечающие поперечному и продольному ЛППР соответственно. С течением времени интенсивность продольного ЛППР существенно возрастает, а сам резонансный пик сдвигается в длинноволновую область, что свидетельствует об увеличении осевого отношения ЗНСт. По прошествии примерно 1.5 ч процесс роста полностью завершается. Учитывая форму спектра и положение ЛППР (кривая 4), можно предположить, что полученные в результате ЗНСт характеризуются не только более узким

распределением по размеру по сравнению с синтезированными в мицеллах ЦТАБ (образец № 3), но и большим осевым отношением.

Этот вывод полностью подтверждают результаты ПЭМ, согласно которым использование ОТАБ приводит еще и к заметному увеличению диаметра наностержней. Так, образец № 3 содержит ЗНСт со средним диаметром 5.6 ± 0.7 и длиной 15.1 ± 2.6 нм (рис. 3а); осевое отношение таких частиц равно 2.7 ± 0.7 . В случае образца № 8 (рис. 3б) диаметр и длина ЗНСт составляют 8.4 ± 0.7 и 30.1 ± 3.3 нм со-

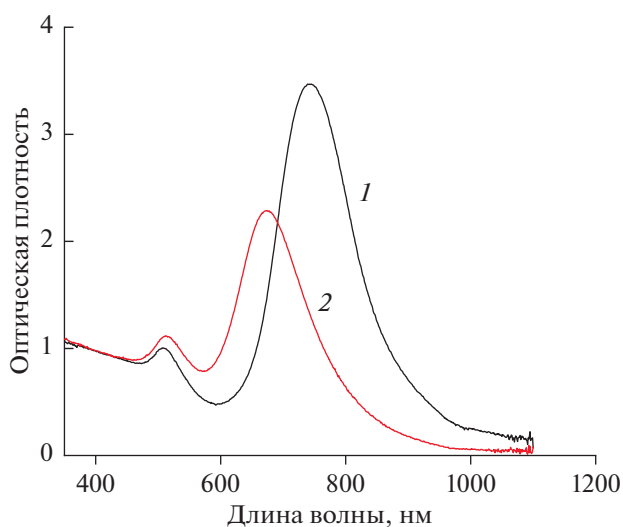


Рис. 1. Нормированные спектры экстинкции ЗНСт, синтезированных в мицеллах ЦТАБ при 30 (1) и 35°C (2).

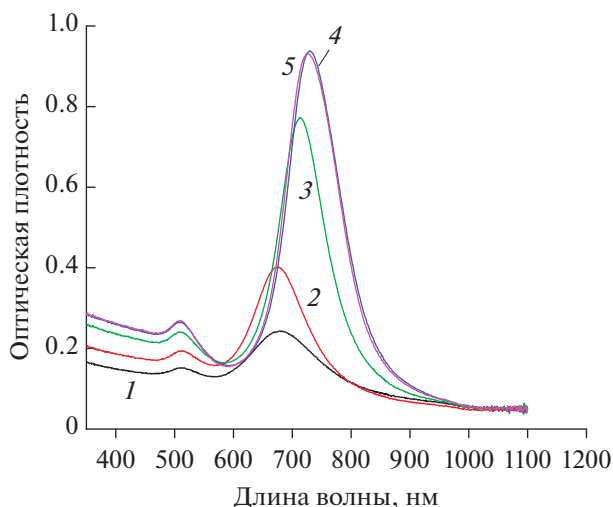


Рис. 2. Спектры экстинкции ЗНСт, синтезированных в мицеллах ОТАБ (образец № 8), записанные спустя 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100 мин (5) после введения NaNH_4 в реакционную систему.

ответственно, а осевое отношение увеличивается до 3.6 ± 0.6 .

Как показали дальнейшие эксперименты, характер изменения осевого отношения ЗНСт при варьировании соотношения компонентов реакционной смеси в целом подчиняется зависимостям, полученным ранее в процессе беззатравочного синтеза ЗНСт в мицеллах ЦТАБ [4]. При этом качество стержней критическим образом зависит от концентрации гидрохинона. Так, золь, образующийся при относительно небольшом содержании гидрохинона в системе (2.6 мМ), характеризуется весьма широким пиком продольного ЛППР (см. кривую 1 на рис. 4), что, согласно данным работы [19], свидетельствует о существенной полидисперсности ЗНСт. Кроме того, соотношение интенсивностей полос продольного и поперечного ЛППР для этого золя сравнительно невелико (≈ 4.5). Это является одним из признаков присутствия в нем достаточно большого количества побочных частиц сфероидальной формы [20].

Увеличение количества гидрохинона примерно в два раза (до 5.1 мМ) способствует формированию монодисперсных ЗНСт с узким симметричным пиком продольного ЛППР. Его положение сдвигается в длинноволновую область при уменьшении концентрации борогидрида (см. кривую 5 на рис. 2 и кривую 2 на рис. 4). Более того, оказалось, что в этом случае рост ЗНСт может происходить даже при 25°C , т.е. заметно ниже точки Крафта ОТАБ. Интересно, что понижение температуры приводит к уменьшению скорости роста частиц, но практически не влияет на оптические характеристики итогового золя (сравните

кривую 2 на рис. 4 и вставку на том же рисунке), а значит и осевое отношение ЗНСт.

Полученный результат, указывает, на наш взгляд, на специфическое взаимодействие молекул гидрохинона с катионами и/или мицеллами ОТАБ³. Нельзя исключить, что оно будет приводить и к изменению значения температуры Крафта этого ПАВ. Детальное изучение природы этого взаимодействия, а также взаимосвязи между составом реакционной смеси, точкой Крафта и характером роста ЗНСт будет одной из целей нашей дальнейшей работы.

Отметим, что одной из актуальных задач в области синтеза ЗНСт является разработка способов понижения концентрации темплатирующего ПАВ (в первую очередь, с целью повышения экологичности процесса). До сих пор практически единственным способом ее решения являлось введение в систему добавок, способных взаимодействовать с ЦТАБ, повышая “жесткость” мицеллярного темплата (см., например, [14]). В то же время, результаты наших предварительных экспериментов свидетельствуют о том, что замена ЦТАБ на ОТАБ позволяет уменьшить концентрацию ПАВ, как минимум, в три раза без использования каких-либо добавок. В качестве примера на рис. 5 представлены спектры наночастиц Au, синтезированных в относительно разбавленных мицеллярных растворах этих двух ПАВ. Видно, что в растворе ЦТАБ образуются сфероидальные частицы, максимум ЛППР которых находится вблизи 530 нм, тогда как в растворе ОТАБ основным продуктом являются ЗНСт.

В заключение обратимся к результатам экспериментов, посвященных синтезу наночастиц Au в мицеллярном растворе короткоцепочечного ($n = 12$) бромидо алкилтриметиламмония – ДТАБ. Как следует из данных, приведенных на рис. 6 (кривая 1) и рис. 7, в этом случае в системе образуются сферические частицы со средним диаметром около 10 нм. Напомним, что авторы [12] наблюдали формирование в растворе ДТАБ наностержней Au с осевым отношением, равным 5. Такое различие в форме частиц может быть обусловлено использованием нами более высокой температуры синтеза. Необходимо также учитывать, что в нашем случае процесс проходил в одну стадию, тогда как в [12] речь шла о трехстадийном доращивании затравочных частиц.

Введение ОТАБ в мицеллярный раствор ДТАБ способствует отклонению формы образующихся частиц от сферической, о чем свидетельствует по-

³ О наличии такого взаимодействия свидетельствуют как результаты работы [21], посвященной изучению адсорбции гидрохинона на поверхности частиц SiO_2 , покрытых ЦТАБ, так и наши данные, согласно которым введение гидрохинона в раствор ЦТАБ приводит к увеличению размера мицелл этого ПАВ [4].

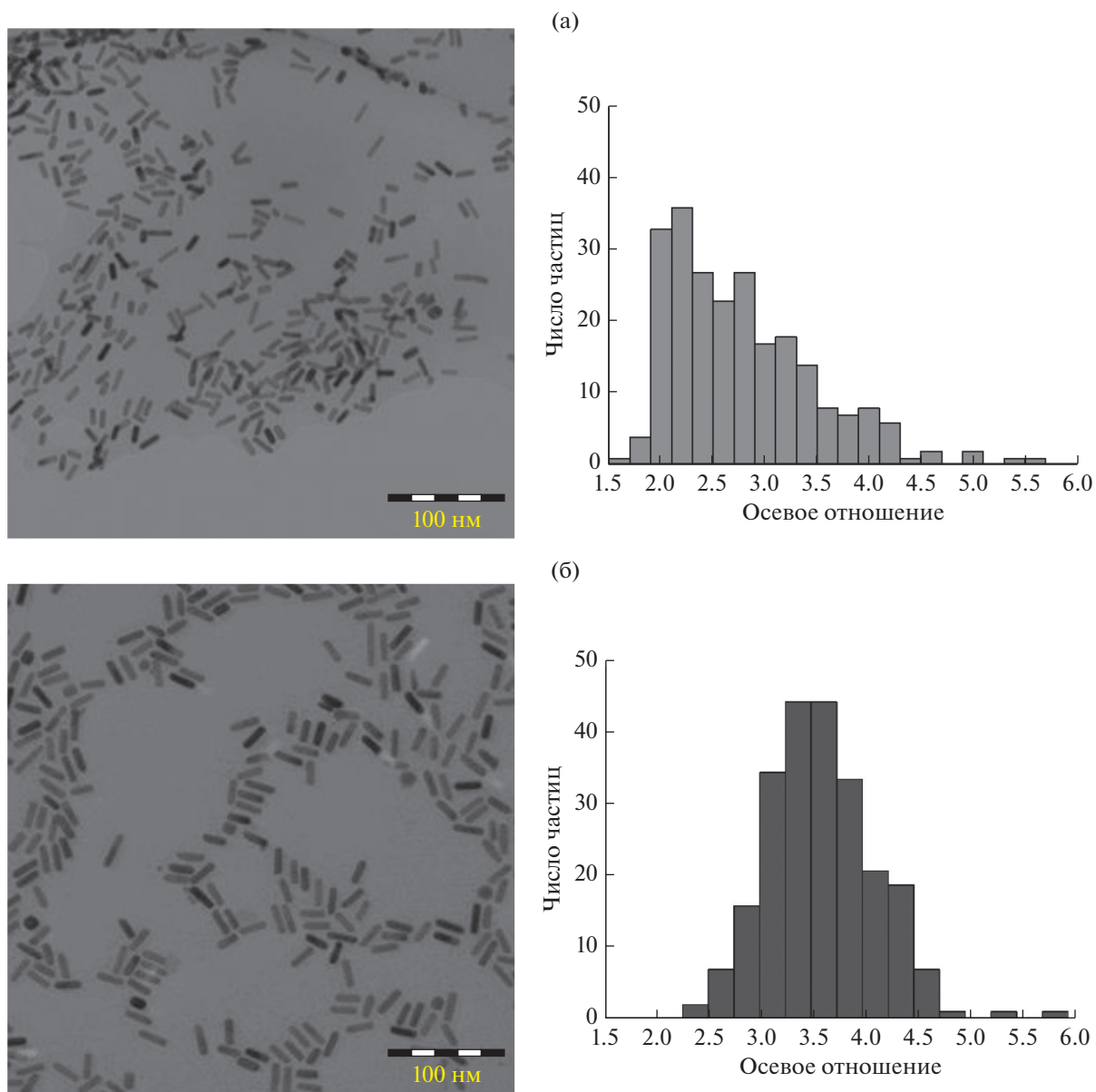


Рис. 3. Микрофотографии частиц золей № 3 (а) и № 8 (б) и соответствующие распределения ЗНСт по их осевому отношению.

явление в спектрах соответствующих золей второй полосы ЛППР в области больших длин волн (кривые 2 и 3 на рис. 6). Положение этой полосы претерпевает батохромный сдвиг с увеличением мольного содержания ОТАБ в смеси ПАВ. Однако в процессе выдержки таких золей в течение суток длинноволновая полоса в спектрах золей практически полностью исчезает (см. вставку на рис. 6). Очевидно, это происходит в результате преимущественного травления материала анизотропных частиц с их концов. На такую возможность указано в работе [22]. Подчеркнем, что в случае ЗНСт,

синтезированных в мицеллах ЦТАБ и ОТАБ, такое селективное травление практически не имеет места. На наш взгляд, это связано с тем, что эти два ПАВ формируют более плотные бислои на концах ЗНСт, чем ДТАБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен беззатравочный синтез наночастиц золота в мицеллярных растворах бромидов алкилтриметиламмония с разной длиной алкильной цепи, и обнаружено, что увеличение числа атомов

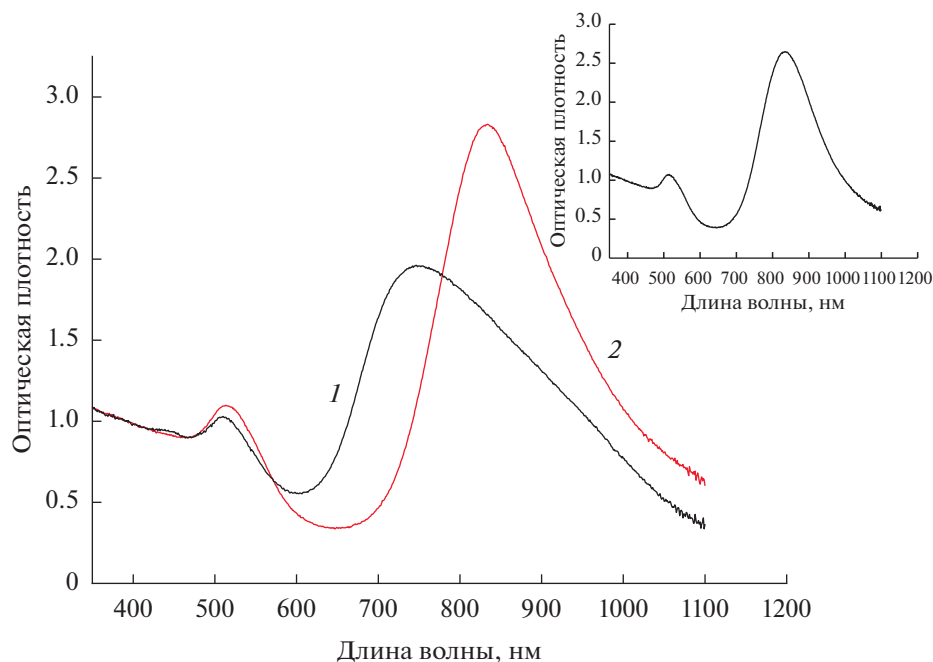


Рис. 4. Нормированные спектры экстинкции золей № 11 (1) и № 9 (2). На вставке приведен спектр золя № 10, полученного при 25°C.

углерода в ней способствует образованию ЗНСт. При этом впервые продемонстрирована возможность использования ОТАБ в качестве темплатирующего агента при беззатравочном синтезе ЗНСт, и показано, что в мицеллярных растворах этого ПАВ можно получать практически монодисперсные наностержни с большим осевым отношением по сравнению с формирующимися в растворе ЦТАБ

при том же соотношении реагентов. Установлено также, что введение ОТАБ в мицеллярный раствор его гомолога с меньшей длиной цепи (ДТАБ) способствует изменению формы синтезируемых частиц золота со сферической на стержневидную.

Получены данные о взаимосвязи состава реакционной смеси, положения точки Крафта темплатирующего ПАВ и характера роста ЗНСт. Та-

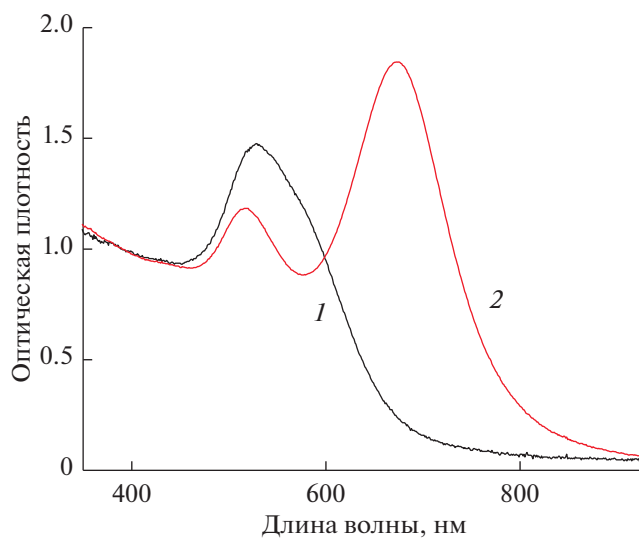


Рис. 5. Нормированные спектры экстинкции золей № 4 (1) и № 7 (2), полученных в 30 М растворах ЦТАБ и ОТАБ соответственно.

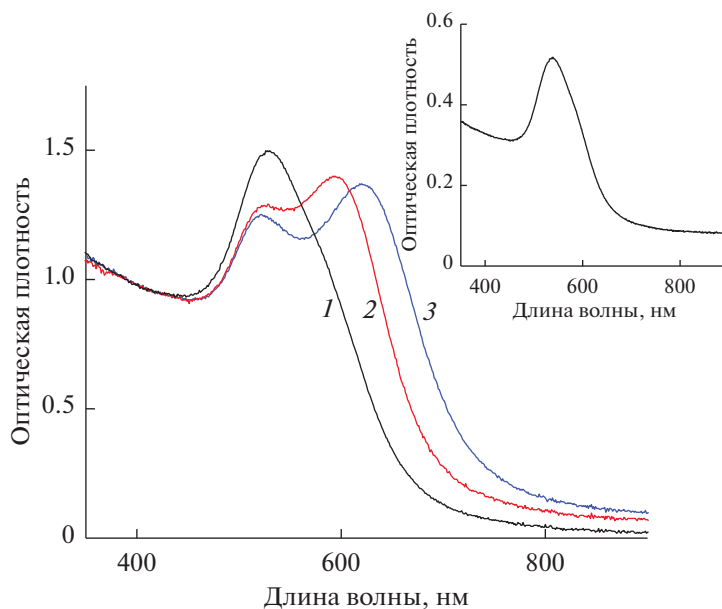


Рис. 6. Нормированные спектры экстинкции золей №№ 1, 5, 6, синтезированных в мицеллах чистого ДТАБ (1) и его смесях с ОТАБ в мольном соотношении 7/3 (2) и 1/1 (3), зарегистрированные непосредственно по окончании процесса. На вставке приведен спектр золя № 6, записанный спустя сутки после этого (комментарии в тексте).

ким образом, появляется возможность понизить температуру синтеза наностержней за счет оптимизации состава реакционной смеси, что весьма существенно с практической точки зрения.

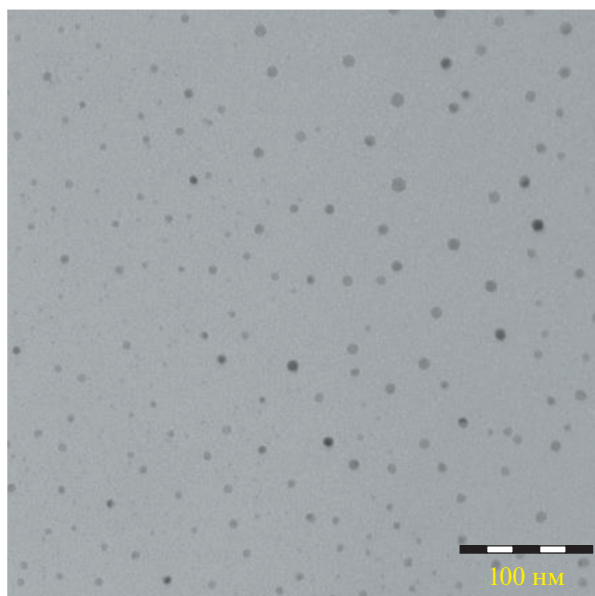


Рис. 7. ПЭМ-изображение частиц золя № 1, синтезированных в мицеллах ДТАБ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90266).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song T., Gao F., Guo S., Zhang Y., Li S., You H., Du Y. A review of the role and mechanism of surfactants in the morphology control of metal nanoparticles // *Nanoscale*. 2021. V. 13. P. 3895.
2. González-Rubio G., Scarabelli L., Guerrero-Martínez A., Liz-Marzán L.M. Surfactant-assisted symmetry breaking in colloidal gold nanocrystal growth // *ChemNanoMat*. 2020. V. 6. P. 698.
3. Zheng J., Cheng X., Zhang H., Bai X., Ai R., Shao L., Wang J. Gold nanorods: the most versatile plasmonic nanoparticles // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 13342.
4. Салаватов Н.А., Дементьева О.В., Михайличенко А.И., Рудой В.М. Некоторые аспекты беззатравочного синтеза золотых наностержней // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 571.
5. Ali M.R.K., Snyder B., El-Sayed M.A. Synthesis and optical properties of small Au nanorods using a seedless growth technique // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 9807.
6. Zhang L., Xia K., Lu Z., Li G., Chen J., Deng Y., Li S., Zhou F., He N. Efficient and facile synthesis of gold na-

- norods with finely tunable plasmonic peaks from visible to near-IR range // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 1794.
7. *Lai J., Zhang L., Niu W., Qi W., Zhao J., Liu Z., Zhang W., Xu G.* One-pot synthesis of gold nanorods using binary surfactant systems with improved monodispersity, dimensional tunability and plasmon resonance scattering Properties // *Nanotechnology.* 2014. V. 25. 125601.
 8. *Liopo A., Wang S., Derry P.J., Oraevsky A.A., Zubarev E.R.* Seedless synthesis of gold nanorods using dopamine as a reducing agent // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 91587.
 9. *Liu K., Bu Y., Zheng Y., Jiang X., Yu A., Wang H.* Seedless synthesis of monodispersed gold nanorods with remarkably high yield: synergistic effect of template modification and growth kinetics regulation // *Chem.-Eur. J.* 2017. V. 23. P. 3291.
 10. *Chang H.-H., Murphy C.J.* Mini gold nanorods with tunable plasmonic peaks beyond 1000 nm // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 1427.
 11. *Roach L., Coletta P.L., Critchley K., Evans S.D.* // Controlling the optical properties of gold nanorods in one-pot syntheses // *J. Phys. Chem. C.* 2022. V. 126. P. 3235.
 12. *Gao J., Bender C.M., Murphy C.J.* Dependence of the gold nanorod aspect ratio on the nature of the directing surfactant in aqueous solution // *Langmuir.* 2003. V. 19. P. 9065.
 13. *Nikoobakht B., El-Sayed M.A.* Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 1957.
 14. *Ye X., Jin L., Caglayan H., Chen J., Xing G., Zheng C., Doan-Nguyen V., Kang Y., Engheta N., Kagan C.R., Murray C.B.* Improved size-tunable synthesis of monodisperse gold nanorods through the use of aromatic additives // *ACS Nano.* 2012. V. 6. P. 2804.
 15. *González-Rubio G., Kumar V., Llombart P., Díaz-Núñez P., Bladt E., Altantzis T., Bals S., Peña-Rodríguez O., Noya E.G., MacDowell L.G., Guerrero-Martínez A., Liz-Marzán L.M.* Disconnecting symmetry breaking from seeded growth for the reproducible synthesis of high quality gold nanorods // *ACS Nano.* 2019. V. 13. P. 4424.
 16. *Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Юшков Е.С., Разумов В.Ф.* Влияние поверхностно-активных веществ на форму наночастиц золота в бинарной смеси катионных поверхностно-активных веществ // *Химия высоких энергий.* 2020. Т. 54. С. 339.
 17. *Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Лизунова А.А., Разумов В.Ф.* Синтез наностержней золота в бинарной смеси катионных поверхностно-активных веществ // *Коллоид. журн.* 2022. Т. 84. С. 105.
 18. *Семенов С.А., Рудой В.М., Хлебцов Н.Г.* Температура синтеза как инструмент настройки плазмонного резонанса золотых наностержней // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. С. 374.
 19. *Eustis S., El-Sayed M.A.* Determination of the aspect ratio statistical distribution of gold nanorods in solution from a theoretical fit of the observed inhomogeneously broadened longitudinal plasmon resonance absorption spectrum // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. 044324.
 20. *Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Ye J., Sukhorukov G.B., Khlebtsov N.G.* Overgrowth of gold nanorods by using a binary surfactant mixture // *Langmuir.* 2014. V. 30. P. 1696–1703.
 21. *Li L., Wang L., Du X., Lu Y., Yang Z.* Adsorbilization of dihydroxybenzenes into CTAB layers on silica particles // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 315. P. 671.
 22. *Rodríguez-Fernández J., Perez-Juste G., Mulvaney P., Liz-Marzán L.M.* Spatially-directed oxidation of gold nanoparticles by Au(III)-CTAB complexes // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 14257.