

PACS81.05.Dz, UDC621.32; 535. 37
DOI: 10.18524/1815–7459.2022.4.271204

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ
ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У СЕНСОРНИХ ПРИСТРОЯХ,
ЧАСТИНА 1: СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК Ag, Au**

В. М. Скобеєва, В. А. Сминтина, Я. І. Лепіх

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, Україна. e-mail: v_skobeeva@ukr.net

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ
ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У СЕНСОРНИХ ПРИСТРОЯХ,
ЧАСТИНА 1: СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК Ag, Au**

В. М. Скобеєва, В. А. Сминтина, Я. І. Лепіх

Анотація. Наночастинки благородних металів мають велике значення в області біомедицини завдяки дуже різноманітному застосуванню як противірусні агенти, засоби діагностики, носії ліків, зонди для візуалізації. Ці нанорозмірні матеріали, зокрема наночастинки золота та срібла, є корисними оптичними зондами для виявлення широкого спектру біологічних аналітів, перспективними кандидатами для розробки високонадійних та надчутливих металевих нано-біосенсорів. Успіх практичного застосування наночастинок залежить від розробки безпечних, простих, ефективних, масштабованих та екологічно чистих методів синтезу. Для цього було успішно розроблено різноманітні зелені протоколи з використанням різноманітних видів рослин, водоростей, грибків, бактерій та інших мікроорганізмів.

У першій частині цієї статті представлені відомості про традиційні методи синтезу наночастинок з акцентом на, найбільш поширений, хімічний метод, наведено огляд останніх досягнень у галузі зеленого синтезу металевих наночастинок за участю рослин, їх ймовірного синтетичного механізму, методів характеристики та факторів, що впливають на їх синтез. . Визначено проблеми біологічного синтезу та способи їх вирішення у майбутній перспективі.

Ключові слова: синтез наночастинок, наночастинки срібла, наночастинки золота, хімічний синтез, біологічний синтез

**SYNTHESIS OF NOBLE METAL NANOPARTICLES
AND THEIR USE IN SENSOR DEVICES,
PART 1: SYNTHESIS OF Ag, Au NANOPARTICLES**

V.M. Skobeeva, V.A. Smyntyna., Ya.I. Lepikh

Abstract. Noble metal nanoparticles are of great importance in the field of biomedicine due to their very diverse applications as antiviral drugs, diagnostic methods, drug carriers and imaging probes. These nanosized materials, in particular gold and silver nanoparticles, are useful as optical probes for detecting a wide range of biological analytes and as promising candidates for the development of highly reliable and ultrasensitive metal nanobiosensors. The success of the practical

application nanoparticles depends on the development of safety, simple, efficient, scalable and environmentally friendly synthesis methods. For this has been successfully developed various green protocols using a variety of plant species, algae, fungi, bacteria and other microorganisms.

In the first part of this article have been presented information about traditional methods for the synthesis of nanoparticles, with an emphasis on the most common, chemical method, an overview of recent advances in the field of green synthesis of metal nanoparticles involving plants, their likely synthetic mechanism, characterization methods and factors influencing their synthesis. Have been determined the problems of biological synthesis and ways to solve them in the future.

Keywords: synthesis of nanoparticles, silver nanoparticles, gold nanoparticles, chemical synthesis, biological synthesis

ВСТУП

Нанотехнології та наноматеріали є ключовими факторами для створення продуктів та процесів нового покоління з покращеними властивостями. Це стосується широкого класу ринків споживання, таких як аерокосмічна та авіаційна промисловість, автомобілебудування, паливні елементи та зберігання водню, біомедицина та охорона здоров'я, електроніка, фотоніка, захист навколишнього середовища, продовольство та сільське господарство, безпека та обороноздатність, датчики, сонячна енергетика процесів.

Всебічна оцінка можливостей, що надаються цими унікальними матеріалами та технологіями, наведена у звіті [1], в якому представлені повні ринкові прогнози для наноматеріалів та промислових секторів, порушених нанотехнологіями до 2027 року. Цьому свідчать дані оцінної вартості світового ринку «Наносенсори» у 2020 та 2027 роках. Враховуючи, що темпи зростання світового ринку наносенсорів за аналізований період становлять 75,5%, то у 2027 році оцінна вартість ринку становитиме 21, 5 млрд. доларів порівняно з 419,1 млн. доларів у 2020 році.

Нанотехнології та наноматеріали можуть значно вирішити багато технологічних проблем, а також проблеми суспільної охорони здоров'я, що виникли внаслідок пандемії коронавірусу. В аналітичному огляді [2] докладно розглядається, як нанотехнології та наноматеріали можуть допомогти у боротьбі з цією пандемічною хворобою, а також поточні стратегії пом'якшення наслідків. В даний час роз-

робляються та впроваджуються продукти на основі нанотехнологій для стримування, діагностики та лікування COVID-19. Аналіз ринку нанотехнологічних діагностичних тестів на COVID-19 включає наносенсори, що містять наночастинки срібла і золота, наночастинки оксиду заліза, графен, квантові точки, вуглецеві квантові точки і вуглецеві нанотрубки.

У розвитку ринку наносенсорів лідирують такі країни як Америка, Китай, Японія, Канада, Німеччина. На тлі, наведених вище витрат на проблематику нанотехнологій у зарубіжних країнах, витрати України на дослідження у цій галузі виглядають більш ніж скромними. Проте, завдяки високому науковому потенціалу українських вчених, ефективної роботи наукових шкіл, переважно протягом минулих років, нанотехнологія в Україні має певні успіхи. Перші дослідження на нанорівні українські вчені вели ще в довоєнні роки – працювали з колоїдними розчинами, вивчали властивості наноплівки та наночастинок. І зараз у деяких галузях нанофізики в Україні є оригінальні розробки, серед них – дві найперспективніші галузі застосування українських нанотехнологій – електроніка та матеріалознавство [3]. Одним із прикладів високого потенціалу українських розробок нанотехнологій є дослідження, пов'язані з пристроями для альтернативної енергетики – суперконденсаторами, літійовими батареями, паливними осередками (пристрої, що перетворюють хімічну енергію безпосередньо на електричну). Їхній коефіцієнт корисної дії становить близько 60%, тоді як ККД сучасних перетворювачів енергії (наприклад, двигунів внутрішнього згорання)

завичай не перевищує 35%. Як паливо вони можуть використовувати, наприклад, водень. І саме у цьому ключі працюють співробітники Інституту проблем матеріалознавства НАН України. Основні завдання та дослідження нанотехнології та наноустроїв виконуються у низці інститутів НАНУ, таких як: Інститут фізики; Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича; Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова; Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського; Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова; Інститут хімії поверхні; Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського; Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренко; Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона, а також у наукових лабораторіях та підрозділах провідних ВНЗ України.

В Україні фундаментальні та прикладні дослідження, що спрямовані на виготовлення, вивчення властивостей та застосування наноструктурних матеріалів, здійснюються протягом останніх років за проектами відомчого замовлення НАН України, грантів Міністерства освіти і науки, грантів міжнародних наукових фондів. Сукупний досвід українських академічних лабораторій значний, у світі більшість їх розробок визнано як передові. Однак, слід зазначити, що недостатнє фінансування наукових досліджень відчутно стримує розвиток у галузі нанотехнології та фізичних засад створення наносенсорів в Україні.

Як показує огляд літературних даних, є обнадійливі передумови для успішної реалізації наносенсорної електроніки в теперішньому та майбутньому практичному застосуванні і для цього є такі підстави. Сфера наносенсорів є однією з декількох областей, які безпосередньо і всеосяжно використовують переваги нанотехнологій. Ультрамалі розміри пристроїв роблять їх дуже придатними для виявлення виключно малих концентрацій газів або частинок будь-якого типу, доводячи їх чутливість до теоретичних меж. Нанофункціоналізація поверхонь може вирішити основні проблеми селективності датчиків та обміну інформацією між ними, а також зробити сенсорні поверхні самоочисними або самоприкріплюваними.

У наносенсорів настільки мале споживання енергії, що вони можуть отримувати живлення із сонячних панелей, термоелектричних генераторів або з перетворювачів кінетичної енергії, їхня енергоефективність робить їх придатними для будь-яких автономних майбутніх систем із датчиками. Більшість нанодатчиків можна використовувати на передових нанoeлектронних платформах, на яких вже є наноустрою розміром менше 22 нм, що означає, що є високий рівень технологічної готовності для використання нанодатчиків будь-якого виду. Такі програми безпеки, як електронні носи, нанобіосенсори та всі види датчиків для моніторингу навколишнього середовища будуть мати велику користь від розвитку наносенсорів. Сьогодні датчики є ключовими компонентами та визначальними факторами у будь-якому комплексному сценарії, в якому мають місце розширені в реальному часі людські відчуття як для цивільних, так і для військових додатків. Запропоновано передові концепції, пов'язані зі створенням квазіневидимих, з нульовим енергоспоживанням мереж датчиків на поверхні людського тіла, або, якщо це необхідно, імплантованих пристроїв, які здійснюють моніторинг життєвих функцій та дають необхідну інформацію для підприємства відповідних дій для збереження людського життя. Вони будуть отримувати чітку картину стану здоров'я даної особи, адаптовану до індивідуальних потреб з використанням працюючої в реальному часі мультипараметричну комбінацію неінвазивних, біосигнальних сенсорів (ЕКГ, акселерометри, гіроскопи, пульсоксиметри і т. д.) і таким чином покращення якості життя. Важливо, що сенсори в наносистемах будуть працювати з ультранизьким енергоспоживанням. У таких системах можуть застосовуватися такі нові технології, як електронна шкіра або носії, що носять на собі самопідживлювані системи датчиків з бездротовим інтерфейсом. Ці системи будуть сумісними, з комунікаційної точки зору, з будь-якими існуючими інтерфейсними зв'язками (смартфони та розумні годинники), і зможуть функціонувати як розумні елементи майбутнього. Більш удосконалені версії таких розумних систем могли б захищати людей від

різноманітних екологічних небезпек, у тому числі пов'язаних з викидами шкідливих речовин та з катастрофами, роблячи довкілля безпечнішим. Передбачається, що такі пристрої будуть давати доступ у режимі реального часу до доповненої реальності, у тому числі попередження про такі небезпеки, як електромагнітне або іонізуюче випромінювання, висока концентрація алергенів та шкідливі гази. Вони будуть побудовані на комплексних, енергоефективних комунікаційних технологіях, що базуються на нових наноматеріалах, надаючи можливість повністю мережевої роботи. Очікується безліч екологічних застосувань, наприклад розумні супроводжуючі пристрої для внутрішнього і зовнішнього використання з шістьма органами почуттів, що контролюють якість води та повітря, а також надійні персональні пристрої при надзвичайних ситуаціях.

У сучасному світі нанотехнології стають областю стратегічних досліджень та стратегічного виробництва з погляду безпеки. У зв'язку з цим розробка технології та виробництво наносенсорних пристроїв стають дедалі актуальнішими. Очевидно, що наносенсори дуже перспективні для застосування у сфері безпеки. Можна вважати, що нанотехнології будуть ключовими технологіями, на основі яких базуватиметься розвиток майбутніх сенсорних інтелегентних систем. Мережі датчиків, які використовують нанотехнології, є стратегічно важливими для безпеки, оскільки вони створюють динамічну картину середовища з раннім виявленням небезпек шляхом аналізу великих обсягів даних у реальному часі. Для сфери безпеки ці технології застосовуються на різних рівнях, починаючи від людського тіла (мережі, розташовані на тілі) і закінчуючи будовами, містами та навколишнім середовищем. Датчики, які закріплені на тілі, можуть забезпечити здійснення оцінки медичного статусу солдатів на полі бою для оцінки на місці тяжкості поранень та підготовки найбільш ефективного лікування.

Істотний прогрес у галузі нанотехнологій та їх практичного застосування, зокрема у розробці наносенсорів, став можливим після розробки методів синтезу наноматеріалів, ком-

позитів та функціональних наносистем на їх основі. Дослідження наноматеріалів, а також фізичних та хімічних процесів у наносистемах, технології та різноманітні застосування наносенсорів продовжують розвиватися і в даний час. Накопичений великий досвід наукових досліджень та розробок, які присвячені сенсорам, виготовлених на основі благородних металів, серед яких виділено такі метали, як наночастинки срібла та золота.

У першій частині цього огляду представлені розділи щодо методів синтезу наночастинок срібла та золота, які є перспективними наноматеріалами для використання у медичному та сенсорному призначеннях. Окремо визначено проблеми хімічного і біологічного підходів у подальшому розвитку стратегії синтезу металевих наночастинок.

У другій частині огляду будуть наведені основні фізико-хімічні та оптичні характеристики, що визначатимуть сенсорні властивості НЧ Ag, Au. Будуть розглянуті типи сенсорів для різних сфер застосування, особливу увагу буде приділено біосенсорам. У заключній частині будуть визначені перспективи розвитку сенсорних пристроїв на основі наночастинок шляхетних металів.

1. СТРАТЕГІЇ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ ПРИКЛАДНОГО ВИКОРИСТАННЯ

1.1. Практичне застосування наночастинок благородних металів срібла та золота

Синтез наночастинок – це процес, який вважається найважливішою частиною створення наночастинок, тому що він значною мірою визначає їх властивості та практичні застосування. Для отримання гібридних наноматеріалів, як складових компонентів, необхідні НЧ, які мають різні форму, розмір і мають потрібні властивості. Наявність таких властивостей НЧ визначається розробкою різних контрольованих способів їхнього синтезу.

Огляд літератури з синтезу наночастинок шляхетних металів показує, що за останні два десятиліття було досягнуто величезного про-

гресу в розробці нових стратегій більш економічних і надійних методів синтезу НЧ, які забезпечують матеріали з фізико-хімічними, оптичними і термічними властивостями, що легко налаштовуються, а також з біохімічними функціональними можливостями [4]. В результаті були розроблені нові удосконалені гібридні НЧ з полімером, графеном, вуглецевими нанотрубками, квантовими точками та системами ядро-оболонки з ще більш покращеними фізико-хімічними характеристиками, що призвело до виняткових діагностичних та терапевтичних застосувань.

Наночастинки золота та срібла використовуються у нанобіотехнологіях, біосенсорних дослідженнях, візуалізації клітинних структур [5, 6] та адресній доставці ліків [4, 5]. В даний час колоїдні наночастки вивчаються у зв'язку з їх унікальними фізико-хімічними властивостями, відмінними від «об'ємних» [9]. Форма чи розмір наночастинок відіграє у всіх додатках нанотехнологій [10–12]. Унікальні властивості наночастинок металів [13] призводить до їх застосування, наприклад, паливних елементах, захисту навколишнього середовища. Перспективним напрямом практичного застосування наночастинок благородних металів срібла та золота є розробка сенсорних пристроїв на їх основі [14, 15]. Основним принципом роботи цих програм є унікальні оптичні властивості, особливо локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛППР) [16–18].

Поряд з наночастинками золота (НЧ Au) наночастки срібла (НЧ Ag) є важливими матеріалами з високим попитом для тканинної інженерії та антибактеріальних додатків через їх ефективну антибактеріальну активність як у розчині, так і в компонентах [19–21]. Останнім часом нанотехнології стали перспективною областю досліджень та мають безліч застосувань у сільському господарстві, особливо використання наночастинок для боротьби з хворобами рослин та підвищення врожайності сільськогосподарських культур [24]. Наночастинки срібла корисні в медицині та медичних пристроях, біотехнології, електроніці чи науці про навколишнє середовище [25–27]. НЧ Ag широко застосовуються також у продуктах

охорони здоров'я, харчової промисловості та одягу [28, 29].

Слід зазначити, що окисна активність НЧ Ag супроводжується вивільненням іонів срібла, що призводить до ряду негативних ефектів на біологічні системи, викликаючи цитотоксичність, генотоксичність або імунологічні реакції і навіть загибель клітин [30–34]. Можливість негативного впливу НЧ металів на організм людини є ключовим моментом в питанні їх медичного застосування.

Успішне практичне застосування наночастинок металів залежить від науково-обґрунтованого підходу до технології з позицій економічності та екологічності методів синтезу з контрольованими та відтворюваними характеристиками наночастинок, від удосконалення технології, що дозволяє їх масштабне виробництво. Основними наноматеріалами для сенсорів в медичному застосуванні є наночастинки срібла і золота.

1.2. Методи синтезу наночастинок срібла, золота

Вибір методу синтезу, зазвичай залежить від властивостей використовуваного матеріалу, властивостей наночастинок заданих з урахуванням їх подальшого призначення. Вибираючи метод приготування, вивчається вплив різних параметрів, які можуть вплинути на процес. На основі цих досліджень вибір цих параметрів дасть найкращі можливі характеристики для бажаних наночастинок. Зазвичай параметри наночастинок, що вивчаються, включають розмір, дзета-потенціал (поверхневий заряд) або характеристики захоплення/вивільнення. Метод синтезу, тип обраного полімеру і стабілізатор, що використовуються, критично впливають на властивості отриманих наночастинок.

При приготуванні НЧ в основному використовуються два різні підходи: «зверху-вниз» та «знизу-вгору» [35]. Процеси «згори донизу» включають руйнування сипких матеріалів на більш дрібні частинки нанорозмірів з допомогою різних фізичних і хімічних методів. Навпаки, у висхідному підході НЧ утворюються

шляхом самоскладання атомів, молекул або кластерів.

Підходи «згори – вниз» включають такі методи: фізичне осадження з парової фази (PVD); механічне подрібнення; лазерна абляція; піроліз хімічне осадження з парової фази [36–39]. Цей підхід має одне суттєве обмеження – недосконала структура поверхні НЧ, що істотно впливає на їх фізико-хімічні властивості [40]. Крім того, цей метод вимагає величезної кількості енергії для підтримки умов високого тиску та високої температури під час процедури синтезу, що робить процес дорогим.

Підхід «знизу – вгору» виявився вигідним, оскільки він забезпечує набагато кращий контроль над формуванням кінцевого продукту з одноріднішими розмірами, формою, фізичними параметрами та хімічним складом. Крім того, цей підхід загалом менш витратний. Висхідний підхід зазвичай включає такі методи хімічного синтезу, такі як хімічний [41, 42], електрохімічний [43,44], сонохімічний [45,46] і зелений синтез [47–50].

Однак, при підході «знизу – вгору» очищення синтезованих частинок від їхньої реакційної суміші (токсичних хімікатів, органічних розчинників та реагентів) є серйозною проблемою при їх біомедичному застосуванні, за винятком методів зеленого синтезу або окремих методів хімічного синтезу з нетоксичними реагентами. В останньому випадку, для зменшення або виключення проблеми токсичності, в хімічному синтезі розробляються технології, в яких у якості реагентів використовуються речовини, які нетоксичні і біосумісні з цільовим об'єктом. До таких матеріалів можна віднести глюкозу, дубильну кислоту, желатин та інші, які є відновниками іонів металів та стабілізаторами наночастинок у хімічному синтезі. В останні роки виник інтерес до біологічних методів одержання різних нанометалів. Розробляються нові методи біологічного синтезу, так званій «зелений синтез». Продовжуються дослідження щодо вдосконалення як хімічного, так і біологічного методів шляхом оптимізації процесів синтезу, пошуку нових вихідних матеріалів – прекурсорів.

Наночастинки благородних металів є перспективними матеріалами для застосування у медицині. Це визначає особливі умови для синтезу наночастинок. У наступній частині статті будуть наведені поточні досягнення синтезу НЧ (Ag, Au). Серед численних способів при підході "знизу – вгору" найбільшого поширення набув хімічний метод синтезу, що характеризується найбільшою вивченістю та відносною простотою.

1.3. Хімічні методи синтезу наночастинок срібла, золота

Одними із суттєвих факторів на користь застосування того чи іншого методу синтезу є їх економічність, простота, екологічність та можливість масштабного виробництва. Хімічні методи найбільше задовольняють цим умовам. В основі цього методу лежить явище хімічного відновлення іонів металів із солей цих металів різними відновниками у присутності стабілізаторів. Цей метод є найбільш поширеним завдяки простоті та можливості отримання великого обсягу наноматеріалу. У якості відновників, окрім наведених вище, використовуються цитрат натрію, дубильна кислота, боргідрат натрію, гідразин та інші органічні речовини. Такі відновники, як цитрат натрію, виконують одночасно і роль стабілізатора. Процес відновлення іонів металу можна регулювати, змінюючи параметри реакції (температуру, рН, концентрацію та співвідношення відновлювального та стабілізуючого агентів).

Фундаментальне дослідження, присвячене процесам зародження та зростання частинок при синтезі у присутності цитрату натрію, було опубліковано американським вченим Джоном Туркевичем. Незважаючи на те, що ця стаття була опублікована ще в 1951 році, описаний метод є класичним актуальним і на сьогоднішній день. Нині розроблено чимало модифікацій класичного цитратного синтезу металевих НЧ. Вони спрямовані, перш за все, на розширення діапазону розміру одержуваних наночастинок і формування більш однорідних за розміром та формою частинок. Як правило, ці результати досягаються введенням додаткових реагентів, які покращують характеристики

наночастинок за допомогою варіювання рН середовища та температури реакції, використання фізичних методів ініціювання синтезу, способів стабілізації поверхні.

У роботах авторів [51–54] наведено результати синтезу НЧ срібла цитратним методом із зазначенням його технологічних параметрів.

У типовій методиці синтезу до розчину (10 мл) нітрату срібла певної концентрації додавали такий ж самий обсяг розчину відновника (цитрат натрію). Швидко та рівномірне нагрівання всього обсягу реакційного розчину забезпечувалося за допомогою магнітної мішалки з підігрівом, що сприяло однорідності складу в умовах нуклеації та зростання зародків.

Синтез НЧ Ag проводився за наступних технологічних параметрів:

- еквімолярні концентрації AgNO_3 та $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; 10^{-5}M ; 10^{-4}M ; 10^{-3}M ; $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$;
- Відношення концентрацій (AgNO_3) / ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) = 1:4; 1:2;
- температура синтезу – 100°C ;
- час синтезу, хв: 10; 15; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80.

Характерно, що з усіх використовуваних параметрах синтезу із застосуванням цитрату натрію було отримано наночастинок срібла сферичної форми (рис. 1.).

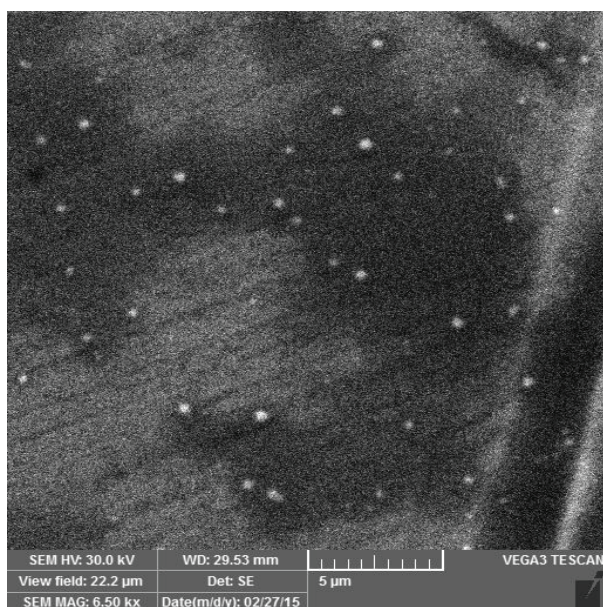


Рис. 1. Зображення НЧ срібла, отримане у растровому електронному мікроскопі [51].

У спектрах поглинання отриманих зразків з розмірами 20–30 нм спостерігалася інтенсивна смуга з максимумом, локалізованим в області 390–420 нм. Природа смуги, що спостерігається, пов'язана з явищем поверхневого плазмонного резонансу (ППР) в металевих наночастинках [55]. Поява цієї смуги в спектрах поглинання свідчить про факт утворення наночастинок срібла.

Результати експериментів показали, що синтез НЧ істотно залежить від концентрації вихідних продуктів реакції. Встановлено, що при концентраціях солі срібла 10^{-5}M при кип'ятінні розчину протягом 120 хвилин смуга ППР НЧ Ag не реєструється, тобто наночастинок не відтворюються. Визначено, що при подальшому збільшенні концентрації AgNO_3 ($10^{-4}\text{M} \div 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) утворення наночастинок срібла визначається кінетикою хімічної реакції. Дійсно, якщо при концентрації AgNO_3 10^{-4}M смуга ППР реєструється лише через 50 хвилин після злиття реагентів (рис. 2.), то при концентрації AgNO_3 10^{-3}M час, що необхідний для відновлення срібла, зменшується і смуга ППР з'являється вже через 20 хвилин від початку реакції.

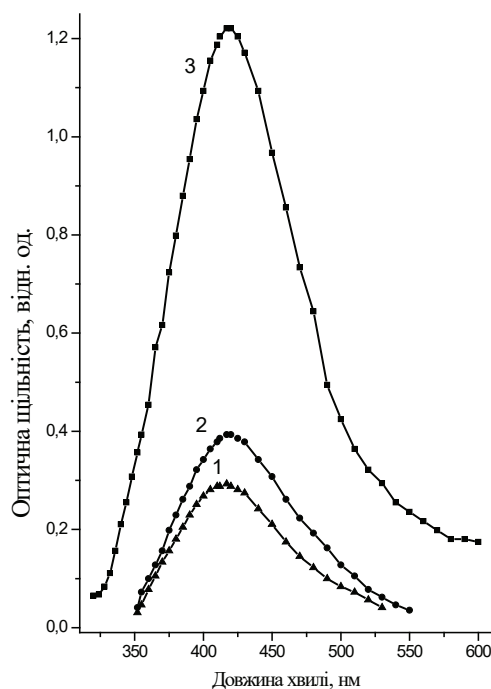


Рис. 2. Залежність спектрів поглинання НЧ срібла від часу синтезу, хв: 50 (1); 60 (2); 80 (3). Концентрації AgNO_3 та $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 = 10^{-4}\text{M}$ [53].

Кінетика синтезу НЧ показує залежність розміру наночастинок від часу протікання реакції. Цей факт проілюстровано на рис. 3, на якому представлені нормовані спектри поглинання зразків. Дійсно, спектр поглинання містить інтенсивну смугу, що відповідає ППР, причому максимум смуги на початковій стадії синтезу (крива 1, рис. 3.) локалізований у $\lambda_{\text{макс}} = 405$ нм, що відповідає розміру НЧ Ag 20 нм, а на наступних стадіях (криві 2, 3) положення максимуму смуги зміщується до $\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм, що відповідає розміру – 30 нм.

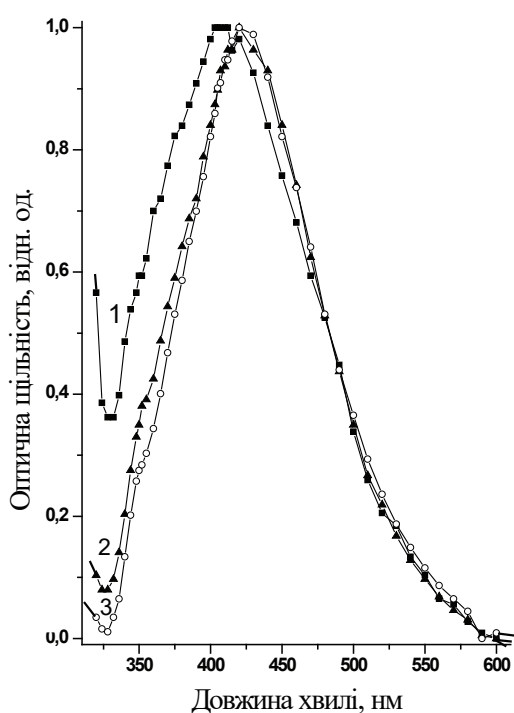


Рис. 3. Нормовані спектри поглинання НЧ срібла, виміряні через 30 хв (1), 40 хв (2), 50 хв (3) від початку синтезу. Концентрації AgNO_3 та $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 = 10^{-3}\text{M}$ [53].

Тенденція скорочення часу, необхідного відновлення і зростання наночастинок металу спостерігається і зі збільшенням солі срібла до концентрації $5 \cdot 10^{-3}$ М. Наночастинок срібла, що виявляють поверхневий плазмонний резонанс, реєструються через 10–15 хвилин від початку синтезу. Подальше збільшення концентрації солі срібла супроводжується утворенням осаду срібла у реакторі.

Таким чином, із збільшенням концентрації реагентів збільшується інтенсивність смуги

поглинання, що свідчить про збільшення кількості синтезованих наночастинок. Характерно також зменшення напівширини смуги поглинання, що свідчить про зниження розкиду за розмірами НЧ срібла із збільшенням часу синтезу (криві 1, 3 на рис. 3).

Ці факти свідчать на користь наступного механізму утворення НЧ Ag. На першій стадії утворюються частинки різних розмірів, потім відбувається розчинення більш дрібних частинок за механізмом оствальдівського дозрівання і, паралельно, здійснюється зростання частинок за рахунок відновлення іонів срібла на поверхні наночастинок. Автори звертають увагу на властивості стабільності властивостей наночастинок і залежність їх оптичних характеристик від різних зовнішніх факторів. До одного з таких зовнішніх факторів належить УФ – опромінення, що може супроводжуватись перебігом наступних електронних процесів. Дійсно, під дією УФ – світла в розчині з наночастинками можливі відбуватися наступні явища: по-перше, в результаті поляризації наночастинок, що складаються з дрібних кластерів можуть придбати заряд, що веде до їх нестабільності та наступного розпаду, по-друге, при опроміненні світлом області сильного поглинання у розчині, у якому ще не завершено стадію відновлення іонів срібла, може здійснюватися цей процес за рахунок фотоелектронів, створюваних світлом. Якщо в першому випадку очікується зменшення інтенсивності поглинання, то в другому буде спостерігатися збільшення інтенсивності за рахунок нових наночастинок срібла, що утворюються.

Результати досліджень щодо впливу опромінення УФ-світлом із довжиною хвилі $\lambda = 360$ нм на стабільність НЧ показали зменшення інтенсивності смуги ЛППР НЧ срібла, що свідчить про прояв першого механізму фотонестабільності [49]. Для підвищення стабільності необхідно створити на поверхні наночастинок оболонку із відповідної поверхнево-активної речовини (ПАР). Наприклад, у якості ПАР, для додаткової стабілізації НЧ Ag у цій роботі використовували водний розчин додецилсульфат натрію, який вводився колоїдний розчин після процесу синтезу.

Характерно, що отримані за допомогою описаної технології, НЧ срібла зберігають свою стабільність протягом декількох років за умови їх зберігання у темряві.

1.4. Біологічні методи синтезу

Фізичний підхід до виробництва наночастинок потребує більш високого використання енергії та є дорогим. Хоча хімічні підходи недорогі, але вони вимагають найчастіше використання токсичних розчинників (боргідрид натрію і спирти, які, в основному, токсичні, легко займаються і не піддаються деградації). Утворення токсичних побічних продуктів призводять до хімічного забруднення та необхідності витрат на їх утилізацію. Наведені факти використання хімічних речовин у хімічному синтезі обмежують біологічне застосування металевих НЧ. Це спричинило вивчення більш екологічних методів з мінімальним використанням хімікатів. Біологічні методи синтезу, які отримали назву «Зелена хімія», з використанням рослинних екстрактів, мікро-

організмів та біополімерів виявились потенційними кандидатами на заміну хімічних методів синтезу НЧ. Важливо, що на відміну від хімічно синтезованих металевих наночастинок, до переваг зеленого синтезу наночастинок відноситься підвищення їх біосумісності, що є сприятливим для біомедичного застосування. Таким чином, біологічний підхід, що включає рослини, водорості, бактерії, грибки, дріжджі та віруси, може забезпечити високопродуктивний, недорогий та екологічно безпечний синтез наночастинок [56–68].

Схематичне зображення методів зеленого синтезу проілюстровано рис. 4. При додаванні біологічного екстракту до попередника синтезованих наночастинок срібла (сіль срібла, наприклад, нітрат срібла, хлорид срібла), при певних параметрах, таких, як температура, рН середовища, концентрація екстракту та попередника, розчин набуває кольору від світло-жовтого до темно – коричневого, що свідчить про утворення НЧ Ag. Як правило, механізм біовідновлення наночастинок металів у рос-

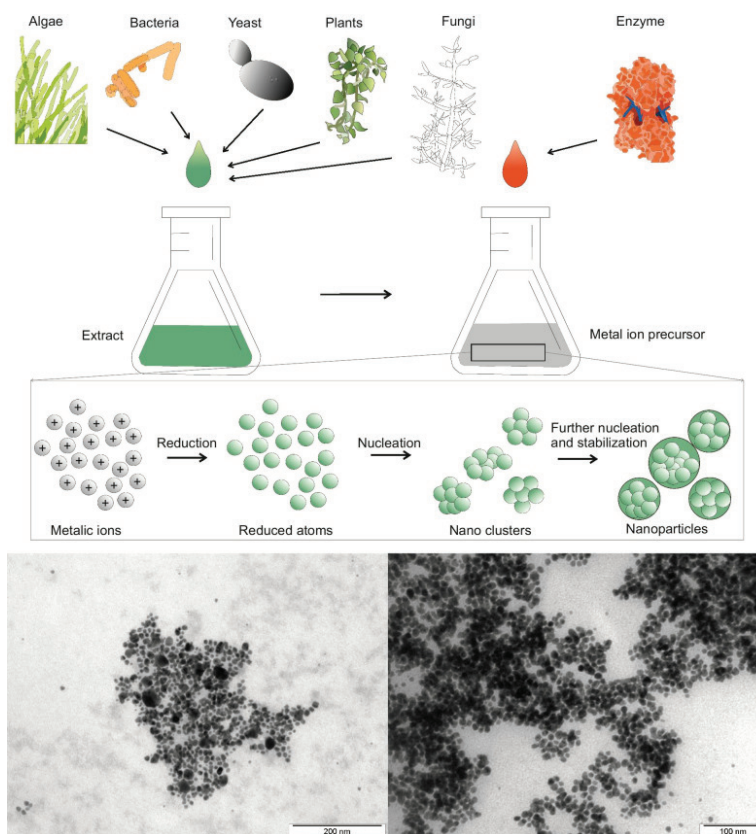


Рис. 4. Схематичне зображення методів зеленого синтезу [56].

линах та рослинних екстрактах включає три основні етапи: фази активації, в якій відбувається відновлення іонів металу та зародкутворення відновлених атомів металу; фази зростання, що відноситься до мимовільного злиття малих сусідніх наночастинок у частинки більшого розміру, що супроводжується підвищенням термодинамічної стабільності наночастинок, або процес, званий дозріванням Оствальда, і завершальної фази, в якій утворюється остаточна форма наночастинок.

Маючи багаті рослинні біоресурси, країни Південно-Східної Азії зробили основний внесок у розвиток біологічного синтезу наночастинок металів. Більшість досліджень з біосинтезу металевих НЧ, переважно, з синтезу НЧ Ag і НЧ Au, було проведено на рослинах з використанням рослинної біомаси, рослинного екстракту чи самих рослин [69]. Однак виявилось, що не всі види рослин були ефективними відновниками іонів металів. Основна проблема вибору рослин з їхнього великого різноманіття полягала у розкритті механізму синтезу, властивого певному виду рослин. Так як у природі існує необмежена кількість рослин, які можуть відновлювати метали, то зелений синтез розвивався у напрямку пошуку нових природних відновників з більш ефективними відновними здібностями, а також у використанні рослин, які самі мали лікувальні властивості.

Порівнюючи результати синтезу НЧ Ag, Au за участю різних рослин було зазначено, що отримані наночастинок мають різні фізико-хімічні властивості [70]. Опис можливого механізму біосинтезу НЧ Ag з використанням бульйону листя саговника представлено у роботі [71]. Автори вказують, що відновлення іонів срібла рослиною саговником досягається, ймовірно, за рахунок фітохімічних речовин, таких як поліфеноли, глутатіони, які містяться в листі саговника і можуть сприяти утворенню НЧ Ag, які мають кристалічну структуру та розмір 2–5 нм.

Досліджено синтез наночастинок срібла та золота з використанням екстрактів листя шипшини зморшкуватого [72]. Спектри поверхневого плазмонного резонансу

для срібла та золота отримані при 451 і 578 нм з коричнево-жовтим та рожево-червоним забарвленням, відповідно. НЧ Ag та НЧ Au відрізнялися за розміром залежно від концентрації екстракту листя та металу, що використовується для синтезу. Синтезовані НЧ були переважно сферичними (у разі НЧ Ag) з деякими трикутними та шестикутними (особливо у разі НЧ Au) за формою із середнім розміром 12 та 11 нм для AgNP та AuNP, відповідно. Досліджено фітосинтез наночастинок срібла (AgNP) листям водного екстракту *Dalbergia spinosa* (вид колючої ліани) [73]. Результати показали, що збільшення початкової концентрації екстракту при кімнатній температурі збільшувало середній розмір та розширювало розподіл за розмірами AgNP, що призводило до червоного зміщення та розширення поглинання поверхневого плазмонного резонансу. Результати показали, що властивості цукру і флавоноїдів, що відновлюють, несуть основну відповідальність за біовідновлення іонів срібла і що їх відновна здатність підвищується при 36 °C. Аналіз за допомогою електронної мікроскопії (ТЕМ) показав, що наночастки Ag мають майже сферичну форму із середнім розміром 18 ± 4 нм.

Наночастинок золота були синтезовані з екстрактів листя картопляної агави з використанням трьох розчинників з різною полярністю (вода, етанол і гексан) [74]. Аналіз спектрів УФ-видимої області виявив чіткі сигнали поверхневого плазмонного резонансу близько 540 нм, положення яких залежало від декількох факторів, таких як відновник, розчинник і температура, що використовуються. Використовуючи різні розчинники (вода, етанол та гексан) були отримані НЧ Au з різною морфологією та розмірами (на рис. 5 – це фракції Fx1, Fx2 та Fx3, відповідно, для води, етанолу та гексану). Було показано, що екстракт Fx1 був найшвидшим у відновленні розчину попередника Au. Помітно вплив розчинників на форму та розмір НЧ Au.

Відновлення іонів Au^{+3} стимулюють основні сполуки, присутні в різних сімействах агави (цукри, амінокислоти, феноли, сапоніни та терпеноїди).

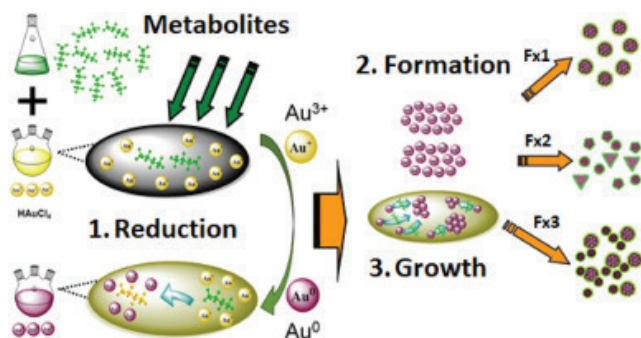


Рис. 5. Схематична ілюстрація впливу розчинників на різну морфологію та розміри НЧ Au у процесі їх біосинтезу [74].

Процес відновлення супроводжується складними фотохімічними реакціями. Незважаючи на те, що основні функціональні групи та відповідальні за них фотохімічні сімейства подібні, але фактичні хімічні сполуки різняться. Це може вплинути на фізико-хімічні властивості НЧ, що утворюються. Температура та концентрація екстракту відіграють ключову роль у визначенні розміру та форми НЧ відповідно. Як правило, НЧ, синтезовані за допомогою рослинних біовідновників, мали сферичну форму з розміром від 10 до 125 нм. Час реакції відновлення варіюється від кількох хвилин до кількох годин. Так, у зеленому синтезі НЧ Au з використанням відновної здатності водного екстракту листя кипарису (*Thuja orientalis*) реакція завершилася за 10 хв при кімнатній температурі з виходом реакції понад 90%. Синтезовані НЧ Au були переважно сферичними, середній розмір яких сильно залежав від рН і концентрації екстракту і становив від 5 до 94 нм.

Розмір та розподіл металевих наночастинок сильно залежать від біоз'єднань, присутніх в екстракті. Присутність сильного відновника в екстракті сприяє високій швидкості реакції та сприяє утворенню дрібніших наночастинок. Якщо біомолекули швидко відновлюють сіль металів Ag, Au, що призводить до безперервного утворення нових ядер або вторинних ядер, то можна спостерігати вузький розподіл за розмірами. Однак повільна реакція може відбуватися, якщо вторинне зародкутворення пригнічується в порівнянні з первинним. Біомолекули є вторинним варіантом для форму-

вання моношару на поверхні наночастинок для запобігання агломерації.

На сьогодні сотні рослин та їх екстрактів задіяні у випробуванні синтезу металевих наночастинок. Детальний звіт про останні тенденції в синтезі за рахунок рослинних екстрактів та різних застосування наночастинок «зеленого» металу рослинного походження наведено в оглядових роботах [69], [75–78].

Крім рослин, водорості також використовуються як біоактивний матеріал. Біоредукція водоростей показала великий потенціал у розвитку чистого зеленого синтезу різних наночастинок металів та оксидів металів. Незважаючи на те, що було виявлено досить багато водоростей, здатних синтезувати різні НЧ, здійснення контролю розміру та форм продуктів та ідентифікувати механізми відновлення водоростями, все ще потребує додаткового вивчення [71]. Недостатньо вивчений процес внутрішньоклітинного утворення наночастинок золота біомасою водоростей. У ході еволюції водорості розвинули здатність виробляти складні неорганічні внутрішньоклітинні та позаклітинні структури. Припускають, що іони металів спочатку захоплюються на поверхні рослинної клітини за рахунок електростатичної взаємодії між іонами та негативно зарядженими карбоксилатними групами, присутніми на поверхні клітини. Надалі іони відновлюються клітинними ферментами, що призводить до утворення ядер, які згодом зростають при подальшому відновленні іонів металів. Деякі водорості відновлюють НЧ металів як позаклітинному, так і внутрішньоклітинному механізму. Так, частинки золота розміром <20 нм були виявлені як усередині, так і на поверхні клітини середовища біомаси *L. majuscula* (кіпрей, вид морських водоростей) [79]. Висушена водорість *Chlorella vulgaris* відновлювала приблизно 88% золота в металевому стані, а кристали золота накопичувалися як у внутрішній, так і зовнішній частині клітинних поверхонь з тетраедричною, декаедричною і ікосаедрическою структурами [80].

Мікробний синтез наночастинок приваблює дослідників завдяки багатому біо-

різноманіттю мікробів, можливості використання простого мікробного культивування, при клітинних, біохімічних та молекулярних механізмах для покращення властивостей наночастинок. Багато одноклітинних та багатоклітинних організмів, таких як бактерії (прокаріоти), гриби (еукаріоти) та віруси, виробляють або внутрішньоклітинні, або позаклітинні неорганічні матеріали [81–83]. Як показали дослідження, внутрішньоклітинні механізми включають перенесення позитивних іонів металів у клітинну стінку шляхом взаємодії з негативними іонами клітинної стінки [81]. Далі ферменти клітинної стінки відновлюють іон металу до наночастинок, а потім наночастинки дифундують через клітинну стінку бактерій. У разі грибів позаклітинне виробництво наночастинок є синтезом, опосередкованим нітратредуктазою у присутності ферменту нітрату, який сприяє біовідновленню іонів металів у наночастинці.

Біосинтез металевих наночастинок з металовмісних бактерій призводить до контрольованих оптичних та електричних властивостей з потенційним застосуванням у майбутньому [84]. Вилучення металів із навколишнього середовища шляхом адсорбції на біомасі бактерій додатково призводить до біовідновлення металів у наночастинки. Тому біосорбція у поєднанні з біовідновленням для перетворення відходів важких металів на наночастинки викликає все більший інтерес у промисловому синтезі наночастинок.

Синтез наночастинок грибами має переваги перед бактеріями. Він є екологічно чистим та енергозберігаючим та підходить для великомасштабного синтезу металевих наночастинок для можливої комерційної життєздатності. За допомогою грибів можна синтезувати наночастинки з більшою монодисперсністю порівняно з тими, що синтезуються бактеріями. Синтезовані наночастинки виявляють довготривалу стабільність у розчині завдяки зв'язуванню з білком за рахунок зв'язку залишків цистеїну та лізину. Завдяки цій властивості можлива іммобілізація на матрицях або тонких плівках для застосування в оптоелектроніці та нелінійній оптиці [85].

1.5. До питання вибору методів синтезу НЧ для медичного використання

Навіть короткий огляд методів біологічного синтезу свідчить про перебіг складних біохімічних реакцій у процесі синтезу. Контроль та управління такими процесами на сьогодні є проблематичним. З порівняння біологічного методу синтезу з класичними методами фізичного та хімічного синтезів слід відзначити позитивні та негативні якості кожного з цих методів. Попередні дослідження фізичних та хімічних методів показали, що на фізико-хімічні властивості, такі як розмір, морфологія, стабільність та реакційна здатність наночастинок металів, сильно впливають умови експерименту, кінетика взаємодії між іонами металу та відновниками та адсорбція між стабілізуючим агентом та наночастицею [51–54, 86].

Хімічні методи найбільше широко використовуються для синтезу металевих наночастинок завдяки найкращій вивченості, широкому вибору ліцензованих хімічних сполук, які не вимагають попереднього приготування. Однак, використання наночастинок, отриманих хімічним шляхом, обмежено в клінічній та біомедичній областях, оскільки процедура синтезу включає використання кількох токсичних хімічних та неполярних розчинників. Деякі з цих хімічних процесів включають використання токсичних хімічних речовин на пізніших стадіях як синтетичні добавки і закупорювальні засоби. Крім того, використання токсичних хімічних речовин у процесі синтезу зрештою потрапить у навколишнє середовище, таку як ґрунт і вода, що посилить проблему поряд з іншими токсичними побічними продуктами.

На відміну від хімічних процесів, біологічні методи не споживають енергії і проводяться в екологічно сприятливих умовах. Також відсутність токсичних хімікатів та розчинників робить процес екологічно безпечним. Такі «біопродукти» нетоксичні і можуть використовуватись у клінічних та біомедичних цілях [87, 88]. Біологічне виробництво високостабільних і добре охарактеризованих наночастинок може бути реалізованим в результаті оптимізації життєво важливих аспек-

тів, таких як відбір типів організмів, вивчення механізмів зростання клітин та ролі активності ферментів, пошуку відповідних біокаталізаторів. Ферменти, що виділяються мікробами, та присутність білків забезпечують екстрагування біологічно синтезованих наночастинок, що є ще одним кроком до «зеленого синтезу» за рахунок відмови від стабілізуючих реагентів. Фундаментальні властивості, такі як електронні, оптичні, магнітні та каталітичні властивості, контролюються розміром та формою наночастинок. Крім того, біологічно синтезовані наночастинок, в порівнянні з хімічно синтезованими наночастинками, є полідисперсними. Автори роботи [89] вважають, що через легкість та величезний вибір біологічних систем, біологічний синтез наночастинок є більш зручним методом, ніж хімічний синтез. Тим не менш, основним недоліком, наприклад, мікробного біологічного синтезу наночастинок є тривалість виробництва, оскільки мікроби ростуть у природних умовах та синтезують наночастинок, що необхідно вирішити у майбутніх дослідженнях.

1.6. Майбутні перспективи вирішення проблем біологічного методу синтезу

Біологічний синтез наночастинок є порівняно новою ідеєю і перебуває у стадії розробки, тому ця область досліджень стикається з первісними проблемами синтезу, зокрема, з формою, розміром і розподілом за розмірами, контролем росту кристалів, стабільністю і агрегацією синтезованих наночастинок [88, 89]. Ці основні проблеми є найбільш спільними для всіх методів синтезу наночастинок; однак у біологічному синтезі існують проблеми, які потребують подальших досліджень.

1. Таким чином, майбутні дослідження мають бути зосереджені на вивченні ферментативних механізмів та білках, відповідальних за синтез наночастинок. Крім того, властивості синтезованих наночастинок необхідно систематично вивчати в порівнянні з їх хімічними аналогами.

2. Мало вивченою областю є кінцева обробка синтезованих НЧ. Цей процес включає очищення синтезованих наночастинок від

будь-яких присутніх домішок, таких як мікроби. Слід зазначити, що слід уникати більшості процесів хімічної очистки, щоб наночастинок не були токсичними. Мало досліджені фізичні процеси, такі як центрифугування, заморожування – розморожування, процеси нагрівання, ультразвук та осмотичний шок.

3. До цього часу біологічний синтез металевих наночастинок здебільшого здійснювався у лабораторних масштабах. Для багатосерійного виробництва потрібна оптимізація промислового масштабу. За наявності належних оптимізованих умов та відповідних мікроорганізмів ці «біонанофабрики» можуть виробляти стабільні наночастинок з чітко визначеними розмірами, складом та морфологією. Комерційні процеси призведуть до створення нетоксичної біологічної системи, здатної виробляти металеві наночастинок, що стане ще однією віхою шляху до сталого розвитку.

4. Економічна ефективність є ще одним фактором, який необхідно враховувати, щоб зробити процес стійким. Економічний аналіз необхідно проводити порівняно з широко застосовуваними хімічними методами. Як згадувалося раніше, великомасштабне виробництво наночастинок за допомогою біосинтезу ще належить здійснити, щоб впровадження цієї технології у промисловість стало реальним.

5. Майбутні дослідження повинні акцентувати увагу на швидкому синтезі наночастинок, на виявленні механізмів біовідновлення та стабілізації біонаночастинок.

Успішне вирішення цих проблем дозволить створити нову біологічну платформу синтезу наночастинок металів для застосування в медицині.

ВИСНОВКИ

У цій статті представлено огляд робіт, які опубліковані переважно за останні 10 років, у галузі синтезу та практичного застосування наночастинок благородних металів.

На сьогодні накопичений великий досвід наукових досліджень та розробок, які присвячені практичним застосуванням таких наноматеріалів, як наночастинок золота (НЧ Au) та

наночастки срібла (НЧ Ag). Наночастинки Au та Ag є важливими матеріалами з високим попитом для різноманітних застосувань у різних областях життєдіяльності людини, зокрема в медицині та медичних пристроях, біотехнології, електроніці чи науці про навколишнє середовище. Особливу роль відводиться розробці наносенсорів на основі цих металів. Сфера наносенсорів є однією з декількох областей, які безпосередньо і всеохопно використовують переваги нанотехнологій.

Досягнення в області нанотехнології за останні роки показали, що практичне застосування нанотехнології залежить від розробки методів синтезу наноматеріалів, композитів та функціональних наносистем на їх основі. Розроблено різноманітні методи їх синтезу, такі як фізичні, хімічні та біологічні.

В даній статті представлений огляд хімічних методів синтезу наночастинок срібла і золота, як найбільш поширений, показано залежність властивостей наночастинок від технологічних умов їх отримання. Звернено увагу як на позитивні так і на негативні фактори цього методу. До позитивних факторів відноситься відносна простота, маловитратність та наявність широкого вибору реактивів, що є сертифіковані. Критичні зауваження щодо хімічного синтезу пов'язані з побоюваннями токсичності вихідних матеріалів.

Альтернативним хімічному, в останні роки набуває розвиток метод синтезу наночастинок металів, зокрема срібла і золота, що базується на відновленні цих металів біологічними речовинами (рослини, водорості, мікроби, гриби). Біологічні методи не споживають енергії і проводяться в екологічно сприятливих умовах. Також відсутність токсичних хімікатів та розчинників робить процес екологічно безпечним. Такі наноматеріали нетоксичні і можуть використовуватись у клінічних та біомедичних цілях. Проте, аналіз досліджень робіт щодо біологічного синтезу НЧ Au та НЧ Ag показує недостатню вивченість процесів біологічного відновлення срібла і золота, внаслідок складності ферментативних механізмів та білках, що є відповідальними за синтез наночастинок. Основним недоліком, наприклад,

мікробного біологічного синтезу наночастинок є тривалість виробництва, оскільки мікроби ростуть у природних умовах та синтезують наночастки, що необхідно вирішити у майбутніх дослідженнях. Не вирішена у перспективі проблема багатосерійного виробництва та оптимізація промислового масштабу таких наноматеріалів.

Даний огляд літературних даних щодо синтезу нанометалів срібла і золота показує, що ключевим моментом успішного прикладного застосування є розробка методів їх синтезу, які мають бути малотоксичними, маловитратними, комерційно здатними, оптимізовані щодо конкретного використання. Вибір методу синтезу, зазвичай залежить від властивостей використовуваного матеріалу, властивостей наночастинок заданих з урахуванням їх подальшого призначення. Такі дослідження активно продовжуються як іноземними, так і вітчизняними дослідниками. В Україні основні завдання та дослідження нанотехнології та наноустроїв виконуються у низці інститутів НАНУ а також у наукових лабораторіях та підрозділах провідних ВНЗ України.

Список використаної літератури

[1]. Nanosensors – Global Market Trajectory & Analytics. ID: 027970 Report April 2021, Region: Global, 115 Pages, Global Industry Analysts, Inc. <https://www.researchandmarkets.com/reports/5027970/nanosensors-global-market-trajectory-and#rela3-4479459>

[2]. Nanotechnology and Nanomaterials Solutions for COVID-19: Diagnostic Testing, Antiviral and Antimicrobial Coatings and Surfaces, Air-Borne Filtration, Facemasks, PPE, Drug Delivery and Therapeutics. ID: 5023699. Report. May 2020. Region: Global. 273 Pages. Future Markets, Inc. <https://www.researchandmarkets.com/reports/5023699/nanotechnology-and-nanomaterials-solutions-for#tag-pos-11>

[3]. I. V. Zhikharev, V. I. Lyashenko. Nanotechnology in the world and Ukraine: problems and prospects. Economic Herald of Donbass. Management of innovations. 2007.

- 1(7). P. 117–145. <http://dspace.nbuiv.gov.ua/handle/123456789/15380>
- [4]. Zhou, J.; Ralston, J.; Sedef, R.; Beattie, D.A. Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, structure and colloid stability. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 331, 251–262.
- [5]. Zhang L., Wang E. Metal nanoclusters: New fluorescent probes for sensors and bioimaging. *Nano Today*. 2014;9:132–157. doi: 10.1016/j.nantod.2014.02.010.
- [6]. M. Falahati, F. Attar, M. Sharifia, A.A. Saboury, A. Salihie, F.M. Aziz, I. Kostova, C. Burda, P. Priece, J. A. Lopez-Sanchez, S. Laurent, N. Hooshmand, M.A. El-Sayed, Gold nanomaterials as key suppliers in biological and chemical sensing, catalysis, and medicine, *BBA Gen. Subj.* 2020. (1864) 129435–129462.
- [7]. Ghosh P., Han G., De M., Kim C.K., Rotello V.M. Gold nanoparticles in delivery applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2008; 60:1307–1315. doi: 10.1016/j.addr.2008.03.016.
- [8]. Kshitij R B Singh, Vanya Nayak, Jay Singh, Ajaya Kumar Singh and Ravindra Pratap Singh. Potentialities of bioinspired metal and metal oxide nanoparticles in biomedical sciences. *RSC Adv.*, 2021, 11, 24722. DOI: 10.1039/d1ra04273d
- [9]. Kamat P. V. Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2002; 106:7729–7744. doi: 10.1021/jp0209289.
- [10]. Takanari Togashi, Koki Tsuchida, Shiori Soma, Ryosuke Nozawa, Jun Matsui, Katsuhiko Kanaizuka, Masato Kurihara. Size-Tunable Continuous-Seed-Mediated Growth of Silver Nanoparticles in Alkylamine Mixture via the Stepwise Thermal Decomposition of Silver Oxalate. *Chemistry of Materials* 2020, 32 (21), 9363–9370. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03303>
- [11]. Jordi Piella, Neus G. Bastús, and Victor Puntes. Size-Controlled Synthesis of Sub-10-nanometer Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles and Related Optical Properties. *Chemistry of Materials* 2016, 28 (4), 1066–1075. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04406>
- [12]. Delfino Cornejo-Monroy, Laura S. Acosta-Torres, Aura I. Moreno-Vega, Carlos Saldana, Verónica Morales-Tlalpan, Víctor M. Castaño. Gold nanostructures in medicine: past, present and future. *Journal of Nanoscience Letters J. Nanosci. Lett.* 2013, 3: 25
- [13]. Sahoo G.P., Basu S., Samanta S., Misra A. Microwave-assisted synthesis of anisotropic gold nanocrystals in polymer matrix and their catalytic activities. *J. Exp. Nanosci.* 2014; 10:690–702. doi: 10.1080/17458080.2013.877163.
- [14]. Jin-Ha Choi, Jin-Ho Lee, Joohyung Son and Jeong- Woo Choi. Noble Metal-Assisted Surface Plasmon Resonance Immunosensors. *Sensors* 2020, 20, 1003; doi:10.3390/s20041003
- [15]. Amir Ghasemi, Navid Rabiee, Sepideh Ahmadi, Shabnam Hashemzadeh, Farshad Lolasi, h Mahnaz Bozorgomid, Alireza Kalbasi, Behzad Nasser, Amin Shiralizadeh Dezfouli, Amir Reza Aref, Mahdi Karimi and Michael R. Hamblin. Optical assays based on colloidal inorganic nanoparticles. *Analyst*, 2018, 143, 3249.
- [16]. Jonathan A. Scholl, Koh A. L., Dionne J.A. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature*. 2012; 483:421–427. doi: 10.1038/nature10904.
- [17]. Fozzieh Sohrabi, Sajede Saaidifard, Masih Ghasemi, Tannaz Asadishad, Seyedeh Mehri Hamidi, Seyed Masoud Hosseini. Role of plasmonics in detection of deadliest viruses: a review. *Eur. Phys. J. Plus.* (2021) 136:675 <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01657-9>
- [18]. Serafinelli, C., Fantoni, A. (2021). ENHANCED PLASMONIC PROPERTIES OF METAL NANOPARTICLES/WS₂ HYBRIDS. *Academia Letters*, Article 947. <https://doi.org/10.20935/AL947>.
- [19]. Naidu, K. B.; Govender, P.; Adam, J. K. Biomedical applications and toxicity of nanosilver: A review. *Med. Technol. SA.* 2015, 29, 13–19.
- [20]. Phumuzile Dube; Samantha Meyer, Abram Madiehe, Mervin Meyer. Antibacterial activity of biogenic silver and gold nanoparticles synthesized from *Salvia africana* and *Sutherlandia frutescens*. *Nanotechnology*. 2020 Dec 11; 31(50):505607. DOI: 10.1088/1361-6528/abb6a8
- [21]. Aizamddin, M. F.; Mahat, M. M.; Ariffin, Z. Z.; Samsudin, I.; Razali, M. S. M.;

- Amir, M. A. Synthesis, Characterisation and Antibacterial Properties of Silicone–Silver Thin Film for the Potential of Medical Device Applications. *Polymers* 2021, 13, 3822. <https://doi.org/10.3390/polym13213822>
- [22]. Le Ouay, B., & Stellacci, F. (2015). Antibacterial activity of silver nanoparticles: A surface science insight. *Nano Today*, 10(3), 339–354. doi:10.1016/j.nantod.2015.04.002
- [23]. Temoor Ahmed, Muhammad Shahid, Muhammad Noman, Muhammad Bilal Khan Niazi, Faisal Mahmood, Irfan Manzoor, Yang Zhang, Bin Li, Yong Yang, Chengqi Yan and Jianping Chen. Silver Nanoparticles Synthesized by Using *Bacillus cereus* SZT1 Ameliorated the Damage of Bacterial Leaf Blight Pathogen in Rice. *Pathogens* 2020, 9, 160; doi:10.3390/pathogens9030160
- [24]. Chamakura K., Perez-Ballester R., Luo Zh., Baskir S., Liu J. Comparison of bactericidal activities of silver nanoparticles with common chemical disinfectants // *Colloid. Surfac. B.* 2011. V. 84. № 1. P. 88–96.
- [25]. Yu S. J., Yin Y. G., Liu J. F. Silver nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Proc. Impacts*. 2013; 15:78–92. doi: 10.1039/C2EM30595J.
- [26]. EL- Ghwas DE, Elkhateeb WA, Akram M and Daba GM. Nanoparticles: Characterization, Biological Synthesis and Applications. *Open Access Journal of Microbiology & Biotechnology*. Volume 6 Issue 2. June 16, 2021 DOI: 10.23880/oajmb-16000196
- [27]. Sakthi Devi R, Girigoswami A, Siddharth M, Girigoswami. Applications of Gold and Silver Nanoparticles in Theranostics. *K. Appl Biochem Biotechnol.* 2022 May 13:1–33. doi: 10.1007/s12010–022–03963-z.
- [28]. Edwards-Jones V. The benefits of silver in hygiene, personal care and healthcare. *Lett. Appl. Microbiol.* 2009; 49:147–152. doi: 10.1111/j.1472–765X.2009.02648.x.
- [29]. Agnishwar Girigoswami, Mahashweta Mitra Ghosh, Pragma Pallavi, Seenuvasan Ramesh, Koyeli Girigoswami. Nanotechnology in Detection of Food Toxins – Focus on the Dairy Products. *Biointerface Research in Applied Chemistry* Volume 11, Issue 6, 2021, 14155–14172 <https://doi.org/10.33263/BRIAC116.1415514172>
- [30]. Chernousova, S.; Epple, M. Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2013, 52, 1636–1653. doi: 10.1002/anie.201205923.
- [31]. Simon-Deckers, A.; Gouget, B.; Mayne-L’hermite, M.; Herlin-Boime, N.; Reynaud, C.; Carriere, M. In vitro investigation of oxide nanoparticle and carbon nanotube toxicity and intracellular accumulation in A549 human pneumocytes. *Toxicology*. 2008, 253, 137–146. doi: 10.1016/j.tox.2008.09.007.
- [32]. Cho J.-G., Kim K.-T., Ryu T.-K., Lee J.-W., Kim J.-E., Kim J. Stepwise embryonic toxicity of silver nanoparticles on *Oryzias latipes*. *BioMed. Res. Int.* 2013;2013:1–7.
- [33]. Serenella Medici, Massimiliano Peana, Valeria M. Nurchi and Maria Antonietta Zoroddu. Medical Uses of Silver: History, Myths, and Scientific Evidence. *J. Med. Chem.* 2019, 62, 5923–5943. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.8b01439
- [34]. Jin Kwon Kim, Hoi Pin Kim, Jung Duck Park, Kangho Ahn, Woo Young Kim, Mary Gulumian, Günter Oberdörster and Il Je Yu. Lung retention and particokinetics of silver and gold nanoparticles in rats following subacute inhalation co-exposure. *Particle and Fibre Toxicology* (2021) 18:5 <https://doi.org/10.1186/s12989–021–00397-z>
- [35]. Vishal Sharma. Review and Synthesis of Silver Nanoparticles, Characterization and Application. *International Journal of Science and Research ((IJSR))*. (2022).V.11 Issue 4. P.397–403. DOI: 10.21275/SR22331094950
- [36]. Košević MG et al (2019) Structural and electrochemical properties of nesting and core/shell Pt/TiO₂ spherical particles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis. *Metals (Basel)* 10(1):11
- [37]. Lusker KL, Li J-R, Garno JC (2011) Nanostructures of functionalized gold Nanoparticles prepared by particle lithography with organosilanes. *Langmuir* 27(21):13269–13275
- [38]. Davies G-L, O’Brien J, Gun’ko YK (2017) Rare earth doped silica nanoparticles via thermolysis of a single source metallasilsesquioxane precursor. *Sci Rep* 7(1):45862

- [39]. Abedini A, Daud AR, Abdul Hamid MA, Kamil Othman N, Saion E A review on radiation-induced nucleation and growth of colloidal metallic nanoparticles. *Nanoscale Res Lett* (2013). 8(1):474. <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/474>
- [40]. Medici S, Peana M, Nurchi VM, Lachowicz JJ, Crisponi G, Zoroddu MA. Noble metals in medicine: latest advances. *Coord Chem Rev* 2015; 284:329–350. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.08.002.
- [41]. Hasan S (2014) A review on nanoparticles: their synthesis and types. *Res J Recent Sci Research Journal of Recent Sciences*. Vol. 4(ISC-2014), 1–3 (2015)/ <https://www.researchgate.net/publication/273203342>
- [42]. Sun S. (2006) Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. *Adv Mater* 18(4):393–403
- [43]. Starowicz M, Stypuła B (2008). Electrochemical synthesis of ZnO nanoparticles. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008(6):869–872
- [44]. Ramimoghadam D, Bagheri S, Hamid SBA (2014) Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Mater.* 368:207–229
- [45]. Noman MT, Petru M, Militký J, Azeem M, Ashraf MA (2019) One-pot sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles for photocatalytic applications, modelling and optimization. *Materials (Basel)* 13(1):14
- [46]. Balachandramohan J, Sivasankar T, Sivakumar M (2020) Facile sonochemical synthesis of Ag₂O-guar gum nanocomposite as a visible light photocatalyst for the organic transformation reactions. *J Hazard Mater* 385:121621
- [47]. Sharma D, Kanchi S, Bisetty K (2015) Biogenic synthesis of nanoparticles: a review. *Arab J Chem* 12:3576–3600
- [48]. H. M. El-Rafie, M. H. El-Rafie, M. K. Zahran. Green synthesis of silver nanoparticles using polysaccharides extracted from marine macro algae *Carbohydrate Polymers* 96 (2013) 403–410. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.071>
- [49]. Shakil Ahmed Polash, Nilofar Yakub Nadaf, Md. Atikur Rahman, Abdullah Mohammad Shohael. Green synthesis of silver nanoparticles (AgNPs): Agricultural applications and future vision. *Journal of biodiversity and Environmental Sciences (JBES)*. 2018. Vol. 13, No. 2, p. 35–57, <http://www.innspub.net>
- [50]. Ahmad S et al (2019) Green nanotechnology: a review on green synthesis of silver nanoparticles – an ecofriendly approach. *Int J Nanomed* 14:5087–5107
- [51]. Smyntyna V. A., Skobeeva V. M., Vorobyov N. K., Struts D. A., Kogut I. S., Sviridova O. I. Influence of external factors on the stability of the optical properties of silver nanoparticles. // *Sensor electronics and microsystem technologies*, v. 3(9), No. 1, 2012.
- [52]. Smyntyna, V. and V. Skobeeva. 2018. Heterogeneous Systems with Ag Nanoparticles. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology. doi:10.1007/978-94-024-1304-5_22.
- [53]. Smyntyna V. A., Skobeeva V. M. Synthesis and Optical Properties of Nanoparticles of Silver // *Technical Digest Frontiers in Optics (FiO) 2012 and Laser Science (LS) XXVIII Meetings*. (Optical Society of America, Washington, DC, 2012), FW3A.15.
- [54]. V. Smyntyna, V. Skobeeva, N. Malushin. HETEROGENEOUS SYSTEMS WITH SILVER NANOPARTICLES // *Book of Abstracts of the 9 th Nanoconference Advances in Bioelectrochemistry and Nanomaterials*. Vilnius Lithuania. 2016. P. 38–39.
- [55]. Kathryn M. Mayer and Jason H. Hafner. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. Kathryn M. Mayer and Jason H. Hafner. *Localized Surface Plasmon Resonance Sensors*. *Chem. Rev.* 2011, 111, 3828–3857. dx.doi.org/10.1021/cr100313v
- [56]. Anupam Roy, Onur Bulut, Sudip Some, Amit Kumar Mandal and M. Deniz Yilmaz. Green synthesis of silver nanoparticles: biomolecule-nanoparticle organizations targeting antimicrobial activity. (Review Article) *RSC Adv.*, 2019, 9, 2673–2702 DOI: 10.1039/C8RA08982E
- [57]. Oza, G., Reyes-Calderón, A., Mewada, A. *et al.* Plant-based metal and metal

alloy nanoparticle synthesis: a comprehensive mechanistic approach. *J Mater Sci* 55, 1309–1330 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04121-3>

[58]. Srikar, S, Giri, D., Pal, D., Mishra, P. and Upadhyay, S. (2016) Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Review. *Green and Sustainable Chemistry*, 6, 34–56. doi: 10.4236/gsc.2016.61004

[59]. T. S. Santra, F. G. Tseng, and T. K. Barik. Biosynthesis of Silver and Gold Nanoparticles for Potential Biomedical Applications – A Brief Review. *Journal of Nanopharmaceutics and Drug Delivery*. Vol. 2, 1–17, 2014. doi:10.1166/jnd.2014.1065

[60]. Ritika CHAUHAN, Abhishek KUMAR, Jayanthi ABRAHAMA. Biological Approach to the Synthesis of Silver Nanoparticles with *Streptomyces* sp JAR1 and its Antimicrobial Activity. *Sci Pharm*. 2013; 81: 607–621. doi:10.3797/scipharm.1302-02

[61]. Peter Logeswari, Sivagnanam Silambarasan, Jayanthi Abraham. Synthesis of silver nanoparticles using plants extract and analysis of their antimicrobial property. *Journal of Saudi Chemical Society*. Volume 19, Issue 3, 2015. P. 311–317. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.04.007>

[62]. Abdelghany, T. M., Al-Rajhi, A. M. H., Al Abboud, M. A. *et al.* Recent Advances in Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications: About Future Directions. A Review. *BioNanoSci*. 8, 5–16 (2018). <https://doi.org/10.1007/s12668-017-0413-3>

[63]. Ritika CHAUHAN, Abhishek KUMAR, Jayanthi ABRAHAMA. Biological Approach to the Synthesis of Silver Nanoparticles with *Streptomyces* sp JAR1 and its Antimicrobial Activity. *Sci Pharm*. 2013; 81: 607–621. doi:10.3797/scipharm.1302-02

[64]. Italo José Batista Durval, Hugo Morais Meira, Bruno Oliveira de Veras, Raquel Diniz Rufino, Attilio Converti and Leonie Asfora Sarubbo. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using a Biosurfactant from *Bacillus cereus* UCP 1615 as Stabilizing Agent and Its Application as an Antifungal Agent. *Fermentation* 2021, 7, 233. <https://doi.org/10.3390/fermentation7040233>

[65]. Ayandiran D. Aina, Oluwafayoke Owolo, Okaro Ginikachukwu, Folasade O. Aina, Olusola N. Majolagbe, Olumide D. Olukanni, Mary C. Stephen, Aderiike, G. Adewumi. Biosynthesis of Silver Nanoparticles using Almond Plantleaf extract and their Antibacterial Activity. *International Journal of Engineering Science and Computing (IJESC)*, 2018. Volume 8 Issue No.10.P. 19227–19231.

[66]. Srikar, S. K., Giri, D. D., Pal, D. B., Mishra, P. K. and Upadhyay, S. N. (2016) Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Review. *Green and Sustainable Chemistry*, 6, 34–56. <http://dx.doi.org/10.4236/gsc.2016.61004>

[67]. Srikar, S. K., Giri, D. D., Pal, D. B., Mishra, P. K. and Upadhyay, S. N. (2016) Light Induced Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Aqueous Extract of *Prunus amygdalus*. *Green and Sustainable Chemistry*, 6, 26–33. <http://dx.doi.org/10.4236/gsc.2016.61003>

[68]. Deepak Bamal, Anoop Singh, Gaurav Chaudhary, Monu Kumar, Manjeet Singh, Neelam Rani, Poonam Mundlia and Anita R. Sehrawat. Silver Nanoparticles Biosynthesis, Characterization, Antimicrobial Activities, Applications, Cytotoxicity and Safety Issues: An Updated Review. *Nanomaterials* 2021, 11, 2086–2126. <https://doi.org/10.3390/2126>

[69]. Das, R. K.; Pachapur, V. L.; Lonappan, L.; Naghdi, M.; Pulicharla, R.; Maiti, S.; Cledon, M.; Dalila, L. M. A.; Sarma, S.; Brar, S. K. Biological synthesis of metallic nanoparticles: Plants, animals and microbial aspects. *Nanotechnol. Environ. Eng.* 2017, 2, 18.

[70]. Jiale Huang, Liqin Lin, Qingbiao Li, Daohua Sun, Yuanpeng Wang, Yinghua Lu, Ning He, Kun Yang, Xin Yang, Huixuan Wang, Wenta Wang, and Wenshuang Lin. Continuous-Flow Biosynthesis of Silver Nanoparticles by Lixivium of Sundried *Cinnamomum camphora* Leaf in Tubular Microreactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 16, 6081–6090. <https://doi.org/10.1021/ie701698e>

[71]. Anal K. Jha, K. Prasad, Kamlesh Prasad, A. R. Kulkarni. Plant system: Nature's nanofactory. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* Volume 73, Issue 2, 15 October

2009, Pages 219–223. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.05.018>

[72]. Shashi Prabha Dubey, Manu Lahtinen, Mika Sillanp. Green synthesis and characterizations of silver and gold nanoparticles using leaf extract of *Rosa rugose*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Volume 364, Issues 1–3, 20 July 2010, Pages 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.023>

[73]. N. Muniyappan, N. S. Nagarajan. Green synthesis of silver nanoparticles with *Dalbergia spinosa* leaves and their applications in biological and catalytic activities. *Process Biochemistry* Volume 49, Issue 6, June 2014, Pages 1054–1061. <https://doi.org/10.1016/j.procbio>.

[74]. F. B. Moreno-Luna, J. L. Herrera-Pérez, A. Bautista-Hernández, M. A. Meraz-Melo, J. Santoyo-Salazar, O. Vázquez-Cuchillo. Biosynthesis of gold nanoparticles from *Agave potatorum* extracts: effect of the solvent in the extraction. *Materials Today Sustainability*. Volume 20, December 2022, 100231. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100231>

[75]. M. Jannathul Firdhouse. P. Lalitha. Biogenic green synthesis of gold nanoparticles and their applications – A review of promising properties. *Inorganic Chemistry Communications*. Volume 143, September 2022, 109800. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109800>

[76]. Anjali Guleria, Harshita Sachdeva, Kirti Saini, Komal Gupta, Jaya Mathur. Recent trends and advancements in synthesis and applications of plant-based green metal nanoparticles: A critical review. *Applied Organometallic Chemistry*. Volume 36, Issue 9, September 2022. 6778. <https://doi.org/10.1002/aoc.6778>

[77]. Anupam Roy, Onur Bulut, Sudip Some, Amit Kumar Mandal and M. Deniz Yilmaz. Green synthesis of silver nanoparticles: biomolecule-nanoparticle organizations targeting antimicrobial activity. *RSC Adv.*, 2019, 9, 2673. DOI: 10.1039/c8ra08982e

[78]. Mrinalini Parmar, Mallika Sanyal. Extensive study on plant mediated green synthesis of metal nanoparticles and their application

for degradation of cationic and anionic dyes. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. Volume 17, May 2022, 100624. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100624>

[79]. Chakraborty, N., Banerjee, A., Lahiri, S. *et al.* Biorecovery of gold using cyanobacteria and an eukaryotic alga with special reference to nanogold formation – a novel phenomenon. *J Appl Phycol* 21, 145–152 (2009). <https://doi.org/10.1007/s10811-008-9343-3>

[80]. Luangpipat, T., Beattie, I. R., Chisti, Y. *et al.* Gold nanoparticles produced in a microalga. *J Nanopart Res* 13, 6439–6445 (2011). <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0397-9>

[81]. Nasreen I. Hulkoti, T. C. Taranath. Biosynthesis of nanoparticles using microbes – A review. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* Volume 121, 1 September 2014, Pages 474–483. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.05.027>

[82]. Badri Narayanan, Natarajan Sakthivel. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Advances in Colloid and Interface Science*. Volume 156, Issues 1–2, 22 April 2010, Pages 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.02.001>

[83]. Mandal, D., Bolander, M. E., Mukhopadhyay, D. *et al.* The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application. *Appl Microbiol Biotechnol* 69, 485–492 (2006). <https://doi.org/10.1007/s00253-005-0179-3>.

[84]. Tanja Klaus, Ralph Joerger, Eva Olsson, and Claes-Göran Granqvist. Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated. *APPLIED PHYSICAL SCIENCES*. November 23, 1999. 96 (24) 13611–13614 <https://doi.org/10.1073/pnas.96.24.13611>

[85]. Priyabrata Mukherjee, Satyajyoti Senapati, Deendayal Mandal, *et al.* *Chem-BioChem*. Volume 3, Issue 5, May 3, 2002. Pages 461–463. [https://doi.org/10.1002/1439-7633\(20020503\)3:5<461::AID-CBIC461>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1439-7633(20020503)3:5<461::AID-CBIC461>3.0.CO;2-X).

[86]. Virender K. Sharma, Ria A. Yngard, Yekaterina Lin. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*.

Volume 145, Issues 1–2, 30 January 2009, Pages 83–96. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.002>

[87]. Kaushik N. Thakkar, Snehit S. Mhatre, Rasesh Y. Parikh. Biological synthesis of metallic nanoparticles. Review Article. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. Volume 6, Issue 2, April 2010, Pages 257–262. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.07.002>

[88]. Mohanpuria, P., Rana, N. K. & Yadav, S. K. Biosynthesis of nanoparticles: technological

concepts and future applications. *J Nanopart Res.* 10, 507–517 (2008). <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9275-x>

[89]. Ghorbani HR et al (2011) Biological and non-biological methods for silver nanoparticles synthesis. *Chem Biochem Eng Q.* 25(3):317–326.

Стаття надійшла до редакції 27.11.2022 р.

PACS81.05.Dz, UDC621.32; 535. 37
DOI: 10.18524/1815–7459.2022.4.271204

SYNTHESIS OF NOBLE METAL NANOPARTICLES AND THEIR USE IN SENSOR DEVICES, PART 1: SYNTHESIS OF Ag, Au NANOPARTICLES

V.M. Skobeeva, V.A. Smyntyna., Ya. I. Lepikh

Odesa I. I. Mechnikov National University, 65082, Odesa, street Dvoryanska, 2, Ukraine

Summary

The technology and application of nanosensors is one of the areas in which the benefits of nanotechnology are directly and to the full are used. Significant progress in practical application of nanotechnologies, particular, in the development of nanosensors, has become possible as the result of development methods for the synthesis of nanomaterials, composites, and functional nanosystems based on them.

By now, a large amount of experimental work has been carried out, as both in the synthesis of nanomaterials and in the manufacture of nanosensors for various purposes.

The article which consist of two parts is devoted to a review of works in these two directions. The purpose of the first part is to provide an overview of resent trends in the synthesis and various applications of noble metal nanoparticles, in particular the silver and the gold. The article gives examples of the chemical method for the synthesis of silver nanoparticles and shows the dependence of their properties on technological conditions. As an alternative to the traditional chemical synthesis method, this review presents a comprehensive analysis of recent advances in green fusion, the method for synthesizing silver and gold nanoparticles involving various plant species, algae, fungi, bacteria, and other microorganisms. Actual problems of the biological synthesis metal nanoparticles and ways to solve its are outlined.

Keywords: synthesis of nanoparticles, silver nanoparticles, gold nanoparticles, chemical synthesis, biological synthesis

PACS81.05.Dz, UDC621.32; 535. 37
DOI: 10.18524/1815–7459.2022.4.271204

**СИНЕЗ НАНОЧАСТИНОК БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ
ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У СЕНСОРНИХ ПРИСТРОЯХ,
ЧАСТИНА 1: СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК Ag, Au**

В. М. Скобеєва, В. А. Сминтина, Я. І. Лепіх

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, Україна.

Реферат

Технологія та застосування наносенсорів є однією з областей, в якій безпосередньо та всеосяжно використовуються переваги нанотехнологій. Істотний прогрес у галузі практичного застосування нанотехнологій, зокрема у розробці наносенсорів, став можливим у результаті розробки методів синтезу наноматеріалів, композитів та функціональних наносистем на їх основі. На цей час виконано великий обсяг експериментальних робіт, як із синтезу наноматеріалів, так і з виготовлення наносенсорів різного призначення. Огляду робіт з цих двох напрямів присвячена стаття, що складається із двох частин.

Метою першої частини статті є представлення огляду сучасних тенденцій синтезу та різноманітних застосувань наночастинок шляхетних металів, зокрема срібла та золота. У статті наведено приклади хімічного методу синтезу наночастинок срібла, продемонстровано залежність їх властивостей від технологічних умов. Як альтернатива традиційному хімічному методу синтезу, у цьому огляді представлений всебічний аналіз останніх досягнень у галузі зеленого синтезу – методу синтезу наночастинок срібла та золота за участю різних видів рослин, водоростей, грибків, бактерій та інших мікроорганізмів. Позначено сучасні проблеми біологічного синтезу металевих наночастинок та способи їх вирішення.

Ключові слова: синтез наночасток, наночастки срібла, наночастки золота, хімічний синтез, біологічний синтез