

Jerzy Choma, Aleksandra Dziura, Dominik Jamiola, Piotr Nyga, Mietek Jaroniec

Synteza nanocząstek złota na powierzchni koloidów krzemionkowych

Pod koniec XX w. otrzymano po raz pierwszy hybrydowe kuliste cząstki składające się ze rdzenia i pokrywającej go nanowarstwy (nanopowłoki). Nanocząstki typu rdzeń–warstwa (znane w terminologii angielskiej jako "core-shell nanoparticles") zazwyczaj otrzymywano przy użyciu cząstek koloidalnych, na których osadzano powłoki wybranych metali. Ogólnie, takie nanocząstki mogą być otrzymywane jako kombinacja różnego rodzaju materiałów dielektrycznych, metali i półprzewodników, w których materiał jednego rodzaju jest rdzeniem, a materiał drugiego lub tego samego rodzaju tworzy otaczającą ten rdzeń warstwę [1]. Rdzeń nanocząstek, np. krzemionka (SiO_2), pokryty jest cienką warstwą innego materiału, zazwyczaj metalu szlachetnego, np. złota, o grubości ok. 1–50 nm. Nanocząstki typu rdzeń–warstwa są materiałami o wyjątkowych właściwościach. Warto pokreślić, że wykazują one znacznie lepsze właściwości, w porównaniu z właściwościami tworzących je elementów lub jednoskładnikowych nanocząstek o tym samym wymiarze. Właściwości nanocząstek typu rdzeń–warstwa mogą być określone przez odpowiedni dobór materiałów, z których są zbudowane lub przez zmianę stosunku średnicy rdzenia do grubości nanowarstwy.

Szczególным zainteresowaniem badaczy cieszą się nanostruktury krzemionkowo-metaliczne, składające się z krzemionkowego rdzenia i otaczającej go metalicznej nanowarstwy. Powodem tak znacznego zainteresowania są wyjątkowe właściwości tych nanomateriałów – głównie spektroskopowe, katalityczne, a także biokompatybilne [2]. Do otrzymywania tego typu nanocząstek najczęściej stosowanymi metalami są obecnie złoto i srebro. Wynika to przede wszystkim z dużych możliwości zastosowania nanocząstek SiO_2 -Au i SiO_2 -Ag, m.in. w katalizie, chemicznej i biologicznej analityce różnych substancji, jak również w optoelektronice i plazmonice, w urządzeniach analitycznych wykorzystujących powierzchniowo wzmocnione rozpraszanie ramanowskie, a także w inżynierii środowiska [3–9].

Wykorzystanie nanomateriałów w inżynierii środowiska, w tym w szczególności nanostruktur krzemionkowo-metalicznych, zostało opisane w pracy [10], której autorzy zsyntezowali i scharakteryzowali właściwości nanocząstek

składających się z żelaznego rdzenia i nanowarstwy tlenku żelaza. Struktury te, w postaci stabilnych nanoklastrów, wykorzystano do usuwania zanieczyszczeń z wody. W pracy [11] opisano natomiast otrzymanie nanostruktury $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ w celu rozkładu oranżu metylowego w skali laboratoryjnej. Uzyskane wyniki należy traktować jako bardzo zachęcające do zastosowania tych nanostruktur do usuwania niebezpiecznych dla zdrowia człowieka barwników azowych z roztworów wodnych. Całkowity rozkład oranżu metylowego nastąpił w wyniku fotokatalizy w czasie krótszym niż 370 min przy użyciu nanocząstek krzemionkowych pokrytych warstwą dwutlenku tytanu o grubości ok. 30 nm. Ciekawe właściwości adsorpcyjne stwierdzono w przypadku nanocząstek Fe_3O_4 pokrytych SiO_2 . Badano te właściwości w stosunku do pochodnych fenolu, takich jak bisfenol A, 4-tert-oktylofenol i 4-n-nonylofenol, adsorbowanych z próbek wody [12]. Stwierdzono, że nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ są skutecznymi adsorbentami do zateżnienia pochodnych fenolu. Do ekstrakcji bisfenolu A i dietylosilbestrolu z roztworów wodnych wykorzystano nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ o właściwościach magnetycznych [13]. Optymalizowano ekstrakcję tych związków do fazy stałej (SPE) uwzględniając objętość i pH próbki, czas adsorpcji oraz warunki desorpcji. Całkowitą ekstrakcję uzyskano wykorzystując próbki wody o objętości 250 cm^3 w ciągu 25 min przy użyciu 0,1 g adsorbentu. W pracy [14] wykazano, że nanocząstki Fe są dobrymi adsorbentami niklu i reduktorami kationów Ni^{2+} w roztworach wodnych. Zaobserwowano stosunkowo dużą pojemność adsorpcyjną nanocząstek żelaza w stosunku do niklu (0,13 gNi/gFe) oraz dużą zdolność utleniającą tych nanocząstek (4,43 mval/gFe). Podwójne właściwości nanocząstek żelaza mogą być przydatne do separacji i transformacji jonów innych metali ciężkich w próbkach środowiskowych. W pracy [15] zaproponowano wykorzystanie membrany zawierającej bimetaliczne nanocząstki typu rdzeń–warstwa złożone z Fe/Ni i Fe/Pd do katalitycznego usuwania (w temp. ok. 20°C) związków chloroorganicznych, takich jak 2,2'-dichlorobifenyl, polichlorowany bifenyl i trichloroetylen. Zaobserwowano całkowite zdechlorowanie badanych związków na nanocząstkach Fe/Ni i Fe/Pd. W pracy [16] przedstawiono wyniki wykrywania jonów Cu^{2+} (spośród wielu innych jonów) w roztworze wodnym za pomocą nanocząstek składających się z polietylenoiminy na polimetakrylanie metylu o właściwościach fluorescencyjnych. Stwierdzono wykrywalność jonów Cu^{2+} w ilości 1 μmol na nanocząstkach o wymiarach ok. 30 nm. Bardzo interesujące informacje poświęcone syntezie, właściwościom i zastosowaniu

Prof. dr hab. inż. J. Choma, dr inż. A. Dziura, mgr inż. D. Jamiola: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa, jchoma@wat.edu.pl

Dr inż. P. Nyga: Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki, Zakład Technologii Optoelektronicznych, ul. S. Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa, pnysga@wat.edu.pl

Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, Kent, Ohio 44242, USA, jaroniec@kent.edu

nanocząstek materiałów zbudowanych na bazie żelaza w inżynierii środowiska przedstawiono pracy [17]. Szczególnie interesujące są rozdziały poświęcone zastosowaniu nanocząstek żelaza do usuwania z wody związków chloroorganicznych, metali ciężkich i związków nieorganicznych.

Celem badań opisanych w niniejszej pracy było zaproponowanie metody osadzania nanocząstek złota na koloidalnych cząstkach krzemionki za pomocą procesu redukcji kwasu tetrachlorozłotowego formaldehydem. Ważnym zadaniem było także uzyskanie zróżnicowanego stopnia pokrycia powierzchni krzemionki złotem. Osadzanie nanocząstek złota na powierzchni krzemionki wymagało również opracowania metody przygotowania tej powierzchni poprzez przyłączenie do niej grup aminopropylowych.

Część doświadczalna

Pierwszym etapem otrzymywania cząstek krzemionkowo-złotych była modyfikacja powierzchni koloidalnych cząstek krzemionki poprzez przyłączenie grup aminopropylowych. Ten sposób otrzymywania modyfikowanych koloidalnych cząstek krzemionkowych jest zbliżony do przepisu zaproponowanego przez V. Antochshuka i M. Jarońca w pracy [18]. Opis rodzaju otrzymywanego materiału, stosunków molowych użytych reagentów, stosowanych odczynników oraz przebiegu samej syntezy był następujący:

- rodzaj materiału: koloidalne cząstki krzemionkowe $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ modyfikowane grupami aminopropylowymi,
- składniki i stosunki molowe $\text{SiO}_2/(3\text{-aminopropyl})$ trimetoksylan/toluen: 1/1,72/56,4,

- odczynniki: koloidalna krzemionka (SiO_2 ok. 600 nm, POCH, Polska) otrzymana metodą Stöbera [19], toluen cz.d.a. (Chempur, Polska), (3-aminopropyl)trimetoksylan (APTMS) (ABCR, Niemcy), etanol 96% cz.d.a. (Chempur, Polska), woda zdejonizowana,

- przebieg syntezy: w polipropylenowym pojemniku umieszczono 0,5 g koloidalnej krzemionki oraz wlewo 50 cm^3 toluenu, po czym całość poddano dyspersji ultradźwiękami w ciągu kilkunastu minut; mieszaninę przeniesiono następnie do kolby okrągłodennej o poj. 100 cm^3 zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną; całość mieszano z pomocą mieszadła magnetycznego przez godzinę przy prędkości 500 obr./min; następnie dodano 2,5 cm^3 (3-aminopropyl) trimetoksylanu (APTMS) i ogrzewano w temp. 110 °C w ciągu 24 h; po ostudzeniu mieszaniny zawartość kolby przeniesiono do polipropylenowej probówki, odwirowano, przemyto świeżą porcją toluenu i ponownie odwirowano (proces przemywania powtórzono wielokrotnie); przemytą krzemionkę przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 60 °C przez 24 h; modyfikowaną krzemionkę przechowywano w eksykatorze; wyjściowe cząstki koloidalnej krzemionki poddawane modyfikacji oznaczono symbolem SiO_2 , natomiast koloidalną krzemionkę modyfikowaną grupami aminopropylowymi oznaczono symbolem $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

Na tak przygotowane koloidalne cząstki modyfikowanej krzemionki наносило золото в такой способ, чтобы получить дифференцированный уровень покрытия поверхности чąstek золотом. Метод та polegała на осадzeniu золота pochodzącego з реакції редукції kwasu tetrachlorozłotowego з розтворів о різному стężенію. Опис rodzaju otrzymanego materiału, stosunków molowych i użytych reagentów, stosowanych odczynników oraz przebiegu samej syntezy był następujący:

- rodzaj materiału: materiały krzemionkowo-złote A ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-HAuCl}_4\text{-10,3}$), B ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-HAuCl}_4\text{-20,5}$), C ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-HAuCl}_4\text{-30,8}$) i D ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-HAuCl}_4\text{-82,0}$),

- składniki i stosunki molowe:

Synteza	Składnik	Stosunek molowy			
A	SiO_2	1	1	1	1
B	HAuCl_4	0,37	0,74	1,11	2,97
C	HCHO	8,74	17,47	26,21	69,89
D	K_2CO_3	1,46	2,91	4,37	11,65

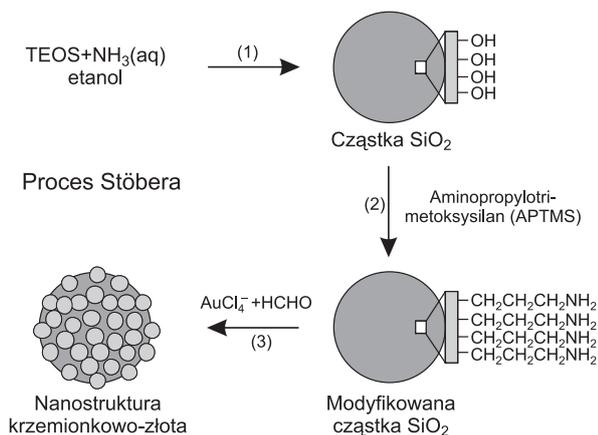
- odczynniki: koloidalna krzemionka $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (600 nm) modyfikowana grupami aminopropylowymi, kwas tetrachlorozłotowy (HAuCl_4 , 30% wag., POCH, Polska), formaldehyd (HCHO, 37% wag., Sigma-Aldrich, Niemcy), poliwinylpiperolidon (PVP, Fluka, Niemcy), węgiel potasu (K_2CO_3 , POCH, Polska), woda zdejonizowana,

- przebieg syntezy: w kolbie stożkowej o pojemności 200 cm^3 , zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono w syntezie A – 3,15 cm^3 , B – 6,25 cm^3 , C – 9,40 cm^3 i D – 25,0 cm^3 roztworu węglanu potasu (0,2% wag.) i dopełniono wodą do objętości 95 cm^3 , następnie do kolby dodano odpowiednio do syntezy A – 10,3 μl , B – 20,5 μl , C – 30,8 μl i D – 82,0 μl roztworu kwasu tetrachlorozłotowego (30%), po czym całość mieszano (500 obr./min) przez 30 min; do tak przygotowanego roztworu dodano 3,72 cm^3 krzemionki zawieszanej w wodzie, uzyskanej poprzez zdyspergowanie 50 mg modyfikowanej grupami aminopropylowymi koloidalnej krzemionki ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 600 nm) w 200 cm^3 wody; proces dyspergowania koloidalnej krzemionki realizowano za pomocą myjki ultradźwiękowej w ciągu 1 h, a ilość dodanych cząstek krzemionki wynosiła $7,48 \cdot 10^9$; następnie zawiesinę z modyfikowaną krzemionką mieszano przez kilka minut za pomocą mieszadła magnetycznego, po czym do kolby reakcyjnej dodano odpowiednio do syntezy A – 20 μl , B – 40 μl , C – 60 μl i D – 160 μl roztworu formaldehydu (37%) i roztwór delikatnie podgrzano do temp. 35–40 °C; przykładowe obserwacje związane z przebiegiem syntezy D (z 82,0 μl kwasu tetrachlorozłotowego) były następujące – po blisko 1 h zawiesiny zmieniły barwę na bładoniebieską, po kolejnych 5 min przyjęły zabarwienie ciemnoniebieskie, a po dalszych 15 min stały się ciemnopurpurowe, natomiast w przypadku syntezy A (z 10,3 μl kwasu tetrachlorozłotowego) nie wystąpiła barwa ciemnopurpurowa; do stabilizacji pokrytych złotem koloidalnych cząstek krzemionki wykorzystano PVP – w tym celu do mieszaniny poreakcyjnej dodano 2 g polimeru wcześniej rozpuszczonego w 20 cm^3 wody zdejonizowanej za pomocą ultradźwięków w czasie ok. 1 h; po zakończeniu procesu stabilizacji trwającego 1 h mieszaninę odstawiono na 24 h w ciemne i chłodne miejsce w celu sedymentacji cząstek krzemionkowych pokrytych złotem, następnie osad kilkakrotnie przepłukano wodą zdejonizowaną zlewając roztwór z nad osadu; ostateczne produkty oznaczono odpowiednio symbolami uwzględniając ilości (w μl) dodanego kwasu tetrachlorozłotowego: $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-HAuCl}_4\text{-10,3}$, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-HAuCl}_4\text{-20,5}$, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-HAuCl}_4\text{-30,8}$ i $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-HAuCl}_4\text{-82,0}$,

- pomiary: zdjęcia badanych cząstek krzemionkowych składających się z krzemionkowego rdzenia i złotej nanowarstwy wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) LEO 1530 firmy Zeiss (Niemcy) przy napięciu 20 kV.

Dyskusja wyników

Proces otrzymywania cząstek krzemionkowo-złoty składających się z krzemionkowego rdzenia (tj. cząstek krzemionki o średnicy ok. 600 nm) oraz nanowarstwy złota, polegał na osadzeniu złota na krzemionce w wyniku redukcji kwasu tetrachlorozłotowego za pomocą formaldehydu. Skuteczne osadzanie metalicznego złota na powierzchni krzemionki możliwe było dopiero po modyfikacji jej powierzchni. W badaniach wykorzystano modyfikację powierzchni krzemionki poprzez przyłączenie grup aminopropylowych. W procesie syntezy cząstek wykorzystano zmodyfikowaną metodę Stöbera i wsp. opisaną w pracy [19]. Ogólny schemat ilustrujący proces otrzymywania cząstek krzemionkowo-złoty przedstawiono na rysunku 1. Ponieważ końcowym produktem tego procesu są duże cząstki krzemionki z naniesionymi nanocząstkami złota, zostały one nazwane nanostrukturami krzemionkowo-złotymi. Jak pokazano na rysunku 1, syntezę nanostruktur krzemionkowo-złoty przeprowadzono w trzech etapach: (1) – preparatyka koloidalnej krzemionki, (2) – modyfikacja powierzchni cząstek krzemionki poprzez przyłączenie grup aminopropylowych i (3) – naniesienie nanocząstek złota za powierzchnię koloidów krzemionkowych poprzez redukcję kwasu tetrachlorozłotowego za pomocą formaldehydu.

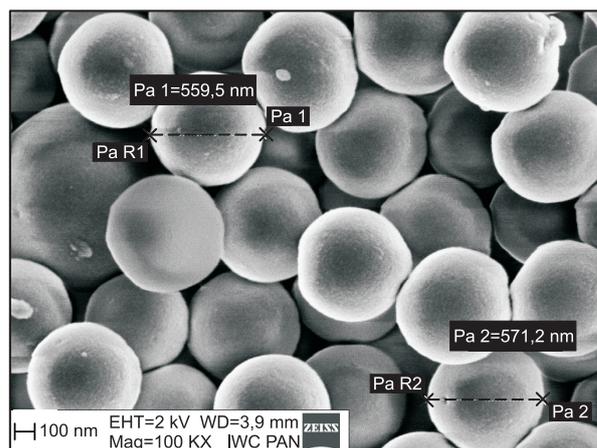


Rys. 1. Schemat procesu otrzymywania nanocząstek krzemionkowo-złoty

Fig. 1. Synthesis of silica-gold nanostructures

W pierwszym etapie przeprowadzonym w odpowiednich warunkach otrzymano koloidalną krzemionkę o wymiarach ok. 600 nm. Synteza tej krzemionki polegała na hydrolizie tetraetoksylanu (TEOS) w obecności amoniaku jako katalizatora reakcji hydrolizy [19]. Zdjęcie cząstek krzemionkowych otrzymanych metodą Stöbera wykonane ze skaningowego elektronowego mikroskopu (SEM) przedstawiono na rysunku 2. Zdecydowana większość nanocząstek miała wymiary zbliżone do 600 nm i tylko nieliczne cząstki (lewy brzeg rys. 2) miały wymiary ok. 1200 nm. Cząstki przedstawione na rysunku 2 miały bardzo ładne kuliste kształty i jednorodne wymiary.

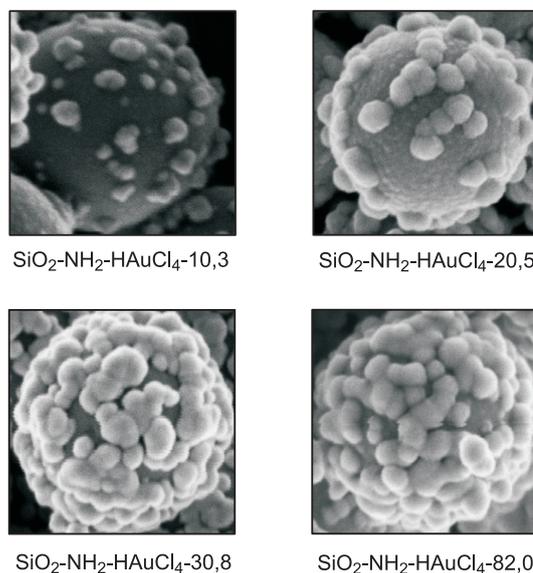
W drugim etapie syntezy nanostruktur krzemionkowo-złoty modyfikowano powierzchnię krzemionki, tj. wymieniono grupy silanolowe (-Si-OH), naturalnie występujące na powierzchni krzemionki, na grupy aminopropylowe (-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂). Tę modyfikację przeprowadzono poprzez działanie (3-aminopropyl)trimetoksylanem (APTMS) na koloidalną krzemionkę w toluenie w temperaturze 110 °C w czasie 24 h. W wyniku tej reakcji nastąpiła na powierzchni krzemionkowej wymiana grup silanolowych na grupy aminopropylowe.



Rys. 2. Zdjęcie cząstek krzemionki o wymiarach ok. 600 nm otrzymanych metodą Stöbera (SEM)

Fig. 2. SEM micrographs of colloidal silica particles (approx. 600 nm) obtained by the Stöber method

W trzecim etapie, najważniejszym z punktu widzenia otrzymywania nanostruktur krzemionkowo-złoty, osadzono metaliczne złoto na powierzchni modyfikowanych cząstek krzemionki. Złoto otrzymano w wyniku reakcji redukcji kwasu tetrachlorozłotowego za pomocą formaldehydu. Wytrącanie metalicznego złota przebiegało głównie na powierzchni cząstek krzemionki. Ponieważ celem pracy było również uzyskanie różnego pokrycia cząstek krzemionki złotem, zastosowano zróżnicowany skład roztworów, z których osadzano złoto na cząstkach krzemionki miała ilość dodanego kwasu tetrachlorozłotowego. Wyniki ilustrujące stopniowy wzrost stopnia pokrycia złotem cząstek krzemionki pokazują zdjęcia nanostruktur krzemionkowo-złoty na rysunku 3.



Rys. 3. Zdjęcia ilustrujące stopniowy wzrost stopnia pokrycia cząstek krzemionki złotem (SEM)

Fig. 3. SEM micrographs depicting the increasing degree of surface coverage with gold nanoparticles

W przypadku nanostruktury SiO₂-NH₂-HAuCl₄-10,3, która charakteryzowała się najmniejszym pokryciem wśród badanych struktur, zastosowano 10,3 μl 30% wag. roztworu kwasu tetrachlorozłotowego. Struktury SiO₂-NH₂-HAuCl₄-20,5, SiO₂-NH₂-HAuCl₄-30,8 i SiO₂-NH₂-HAuCl₄-82,0 charakteryzowały się sukcesywnie wzrastającym pokryciem powierzchni cząstek krzemionki złotem

i w przypadku użycia 82,0 µl 30% wag. kwasu tetrachlorozłotowego otrzymano prawie jednolitą warstwę złota pokrywającą niemal całą powierzchnię koloidalnej krzemionki. Zaprezentowane na rysunku 3 zdjęcia SEM wskazują, że możliwe jest uzyskanie zróżnicowanego pokrycia cząstek krzemionki nanocząstkami złota.

Podsumowanie

Otrzymanie nanostruktur krzemionkowo-złotych nie jest łatwe, a główna trudność sprowadza się do pracy z bardzo małymi ilościami zarówno cząstek krzemionki, jak i kwasu tetrachlorozłotowego będącego prekursorem metalicznego złota osadzanego na koloidalnych cząstkach krzemionki. Tym niemniej wykazano, że możliwe jest otrzymanie takich nanostruktur. Dodatkowo pokazano, jak można otrzymać nanostruktury SiO₂-Au o różnym stopniu pokrycia powierzchni krzemionki złotem. Zasadniczą techniką badawczą, którą posłużono się do wizualizacji stopnia pokrycia cząstek krzemionki złotem była skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM). Otrzymane za jej pomocą zdjęcia dobrze ilustrują właściwości i morfologię otrzymanych nanostruktur krzemionkowo-złotych.

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2009–2011, jako projekt rozwojowy nr OR00 0054 08.

LITERATURA

1. S. KALELE, S.W. GOSAWI, J. URBAN, S.K. KULKARNI: Nanoshell particles: Synthesis, properties and applications. *Current Science* 2006, Vol. 91, No. 8, pp. 1038–1052.
2. S. OLDENBURG, R.D. AVERITT, S. WESCOTT, N.J. HALAS: Nanoengineering of optical resonances. *Chemical Physics Letters* 1998, Vol. 288, pp. 243–247.
3. Z.M. CHEN, T. GANG, X. YAN, X. LI, J.H. ZHANG, Y.F. WANG, X. CHEN, Z.Q. SUN, K. ZHANG, B. ZHAO, B. YANG: Ordered silica microspheres unsymmetrically coated with Ag nanoparticles, and Ag-nanoparticle-doped polymer voids fabricated by microcontact printing and chemical reduction. *Advanced Materials* 2006, Vol. 18, No. 7, pp. 924–929.
4. Z.-J. JIANG, C.-Y. LIU: Seed-mediated growth technique for the preparation of a silver nanoshell on a silica sphere. *Journal of Physical Chemistry B* 2003, Vol. 107, No. 45, pp. 12411–12415.
5. W. WANG, S.A. ASHER: Photochemical incorporation of silver quantum dots in monodisperse silica colloids for photonic crystal applications. *Journal of the American Chemical Society* 2001, Vol. 123, No. 50, pp. 12528–12535.
6. C. GRAF, A. VAN BLAADEREN: Metallodielectric colloidal core-shell particles for photonic applications. *Langmuir* 2002, Vol. 18, No. 2, pp. 524–534.
7. O. SIIMAN, A. BURSHTEYN: Preparation, microscopy, and flow cytometry with excitation into surface plasmon resonance bonds of gold and silver nanoparticles on aminodextran-coated polystyrene beads. *Journal of Physical Chemistry B* 2000, Vol. 104, No. 42, pp. 9795–9810.
8. N. SAVAGE, M.S. DIALLO: Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research* 2005, Vol. 7, No. 4–5, pp. 331–342.
9. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Zastosowanie uporządkowanych nanomateriałów krzemionkowych i węglowych w inżynierii środowiska. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, nr 3, ss. 3–12.
10. J. ANTONY, Z. QIANG, D.R. BAER, C.M. WANG: Synthesis and characterization of stable iron-iron oxide core-shell nanoclusters for environmental applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2006, Vol. 6, No. 2, pp. 568–572.
11. J.W. LEE, M.R. OTHMAN, Y.EOM, T.G. LEE, W.S. KIM, J. KIM: The effects of sonification and TiO₂ deposition on the micro-characteristics of the thermally treated SiO₂/TiO₂ spherical core-shell particles for photo-catalysis of methyl orange. *Micro-porous and Mesoporous Materials* 2008, Vol. 116, pp. 561–568.
12. X. ZHAO, Y. SHI, T. WANG, Y. CAI, G. JIANG: Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. *Journal of Chromatography A* 2008, Vol. 1188, pp. 140–147.
13. Y. JI, X. LIU, M. GUAN, C. ZHAO, H. HUANG, H. ZHANG, C. WANG: Preparation of functionalized magnetic nanoparticulate sorbents for rapid extraction of biphenolic pollutants from environmental samples. *Journal of Separation Science* 2009, Vol. 32, pp. 2139–2145.
14. X.-Q. LI, W.-X. ZHANG: Iron nanoparticles: The core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration. *Langmuir* 2006, Vol. 22, pp. 4638–4642.
15. J. XU, D. BHATTACHARYA: Membrane-based bimetallic nanoparticles for environmental remediation: Synthesis and reactive properties. *Environmental Progress* 2005, Vol. 24, No. 4, pp. 358–366.
16. J. CHEN, F. ZENG, S. WU, J. SU, J. ZHAO, Z. TONG: A facile approach for cupric ion detection in aqueous media using polyethyleneimine/PMMA core-shell fluorescent nanoparticles. *Nanotechnology* 2009, Vol. 20, pp. 365502–365509.
17. L. LI, M. FAN, R.C. BROWN, J.H. VAN LEEUWEN, J. WANG, W. WANG, Y. SONG, P. ZHANG: Synthesis, properties and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review. *Critical Reviews in Environment Science and Technology* 2006, Vol. 36, pp. 405–431.
18. V. ANTOCHSHUK, M. JARONIEC: Adsorption, thermogravimetric, and NMR studies of FSM-16 material functionalized with alkylmonochlorosilanes. *Journal of Physical Chemistry B* 1999, Vol. 103, pp. 6252–6261.
19. W. STÖBER, A. FINK, E. BOHN: Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* 1968, Vol. 26, pp. 62–69.

Choma, J., Dziura, A., Jamiola, D., Nyga, P., Jaroniec, M. Synthesis of Gold Nanoparticles on the Surface of Colloidal Silica. *Ochrona Środowiska* 2010, Vol. 32, No. 3, pp. 3–6.

Abstract: The past few years have witnessed a growing interest in nanomaterials, and these include silica-gold nanostructures, consisting of siliceous cores covered with gold nanoparticles. Such interest is attributable to the unique properties of these nanostructures when used in spectroscopy, catalysis, adsorption, analysis and environmental pollution control. This work gives an account of recent reports on the application of the nanostructures in environment engineering, especially in water treatment. The main

objective was to present an effective strategy for the synthesis of silica-gold nanostructures. The synthesis involves the surface modification of colloidal silica (600 nm) with aminopropyl groups, where deposition occurs of the gold being formed during the reduction of tetrachloroauric acid with formaldehyde. The degree of coverage of the colloidal silica surface with gold (which ranged from small-sized to complete) depended on the quantity of the tetrachloroauric acid used. The morphology of silica particles and the degree of surface coverage with gold nanoparticles were visualized by scanning electron microscopy.

Keywords: Nanomaterials, core-shell nanoparticles, colloidal silica, silica-gold nanostructures, synthesis.