

РЕЗЮМЕ. Исследовано комплексобразование в системе Zn (II)—оксиэтилидендифосфоновая кислота (соотношение компонентов 1:1; 1:2) в водных растворах и в твердой фазе методами ЯМР, pH-потенциометрии, ДТА, РСА и ИК-спектроскопии. Установлено, что в растворах в зависимости от pH среды и соотношения Zn (II) : H₅L образуются по-разному протонированные комплексы общей формулы ZnH_nL (1:1) и Zn(H_nL)₂, где n = 1—3. Рассчитаны константы устойчивости комплексов и построены диаграммы их распределения в зависимости от pH раствора. Установлена кристаллическая структура соединения K₂[Zn(H₃L)₂(H₂O)₂]·7H₂O, которая имеет *цис*-конфигурацию координированных лигандов и кристаллизуется в P2(1)/c пространственной группе.

SUMMARY. The complexation in system Zn (II)—hydroxyethanediphosphonic acid with a ratio of components 1:1; 1:2 in water solutions and in a solid state is investigated by methods of NMR, pH-potentiometry, DTG, X-ray and IR-spectroscopy. It is established that in solutions depending on pH and ratio Zn (II): H₅L set of protonated complexes of general formula ZnH_nL (1:1) and Zn(H_nL)₂ formed, where n = 1—3. Stability constants of complexes have been calculated and diagrams of complexes distribution depending on pH of solution are presented. The crystal structure of K₂[Zn(H₃L)₂(H₂O)₂]·7H₂O is defined. The compound adopts a *cis*-configuration of coordinate ligands and crystallizes in P2(1)/c space group.

1. Кабачник М.И., Дятлова Н.М. Фосфорсодержащие комплексоны. -М.: Знание, 1989.
2. Fischer K. // Water Reseach. -1993. -27, № 3. -P. 485—493.

3. Nowack B. // Ibid. -2003. -37, № 11. -P. 2533—2546.
4. Ross J.R., Saunders Y., Edmonds P.M. et al. // Health Technology Assessment. -2004. -8, № 4.
5. Lippard J., Berg J. M. Principles of Bioinorganic Chemistry. -University Science Books. -Mill Valley, CA, 1994. -P. 176.
6. Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. и др. Координационные соединения металлов в медицине. -Киев: Наук. думка, 1986.
7. Живонисцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. -М.: Наука, 1975. -С. 200.
8. Sheldrick, G.M. SHELXTL. Bruker AXS IncMadison, Wisconsin, USA. -2003.
9. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. -М.: Наука, 1979.
10. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексобразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели. Математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
11. Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. -London: Oxford, 1971.
12. Rizkalla E.N., Zaki M.T.M., Ismail M.I. // Talanta. -1980. -27. -P. 715—719.
13. Бухман Б.И., Уринович Е.М., Киреева А.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. -1973. -18, № 9. -С. 2406—2409.
14. Song H.-H., Zheng L.-V., Wang Z. et al. // Inorg. Chem. -2001. -40. -P. 5024—5029.
15. Сергиенко В.С., Афонин Е.Г., Александров Г.Г. // Журн. неорганической химии. -1998. -43, № 6. -С. 1002—1007.
16. Сергиенко В.С., Александров Г.Г., Афонин Е.Г. // Кристаллография. -2000. -45, № 2. -С. 262—269.
17. Сергиенко В.С. // Журн. неорганической химии. -2000. -45, № 11. -С. 1816—1822.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 30.07.2009

УДК 546.641'56'681

Н.М. Білявина, М.В. Тимошенко, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник

ІЗОТЕРМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ СПОЛУК ТА ФАЗ СИСТЕМИ Y—Cu—Ga

При температурі 700 °С на повітрі досліджено кінетику ізотермічного окиснення сполук та фаз, які існують у багатій на мідь області концентрацій системи Y—Cu—Ga. Встановлено, що незалежно від кристалічної структури фаз реакції їх окиснення здійснюються на центрах, які з часом активуються згідно з експоненціальним законом за моделлю випадкового зародкоутворення. Серед усіх досліджених об'єктів найбільш стійким до корозії виявився галід Cu₉Ga₄.

За даними авторів [1—3], при температурі 700 °С у багатій на мідь області концентрацій системи Y—Cu—Ga існують 10 інтерметалічних сполук та фаз (табл. 1), які кристалізуються в 9 стру-

© Н.М. Білявина, М.В. Тимошенко, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, 2009

Т а б л и ц я 1

Склад та кристалографічні характеристики сполук і фаз у багатій на мідь області системи Y—Cu—Ga при 700 °С

Склад	Тип структури	Періоди ґратки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Cu	Cu	0.36156(5)	—	—
YCu ₆	TbCu ₇	0.49680(3)	—	0.41333(2)
YCu ₄	Власний	0.8765(9)	0.5000(7)	0.4105(3)
			∠γ = 91.09(5)°	
Y ₁₄ Cu ₅₁	Gd ₁₄ Ag ₅₁	1.1569(3)	—	0.8674(4)
1-YCu _{5.5} Ga _{6.5}	ThMn ₁₂	0.86022(4)	—	0.51607(3)
2-YCu _{6.7} Ga _{4.3}	BaCd ₁₁	1.02658(7)	—	0.65774(6)
3-YCu _{6.4} Ga _{4.6}	SmCu _{6.2} Ga _{4.8}	1.4320(4)	1.0273(2)	0.6566(1)
			∠γ = 134.25(1)°	
4-Y ₂ Cu _{11.4} Ga _{5.6}	TmMn _{5.2} Ga _{4.8}	0.8678(2)	—	1.2688(1)
5-YCu _{3.2} Ga _{1.8}	CaCu ₅	0.50990(4)	—	0.41352(4)
Cu ₉ Ga ₄	Cu ₉ Al ₄	0.8734(4)	—	—

ктурних типах. Мідь, яка є основним компонентом перелічених фаз (вище 60 % ат. за вмістом), широко використовується в електротехніці та приладобудуванні, а також у металургії для отримання на її основі сплавів типу латуней, бронз та ін. Як відомо, 5—10 % цього металу щорічно втрачається через те, що при взаємодії сплавів на основі міді з повітрям на їхній поверхні утворюється шар продуктів окиснення, товщина якого залежить від корозійної стійкості матеріалу. Тому вивчення фізико-хімічних властивостей багатих на мідь сплавів та дослідження механізмів швидкості їх взаємодії з окремими компонентами навколишнього середовища (як при зберіганні, так і роботі в умовах підвищених температур) є актуальним та має практичну цінність.

Основу теорії окиснення металів (в тому числі й міді), яка базується на розгляді механізму переносу окиснювача через кристалічну ґратку речовини, було закладено в роботах Вагнера [4]. Деякі положення цієї теорії знайшли своє підтвердження при експериментальних дослідженнях кінетики та механізмів високотемпературного окиснення компактних зразків міді [5, 6]. Даних же про дослідження окиснення на повітрі порошоків міді або порошоків багатих на мідь сплавів ітрію та галію в літературі нами не знайдено. Проте такі дослідження можуть бути вельми інформативними з огляду на те, що за рахунок розвинутої по-

верхні порошкових матеріалів (високі значення питомої поверхні) процеси окиснення в них проходять значно скоріше. В результаті цього повнота окиснення досліджуваного матеріалу досягається за лічені години.

Мета даної роботи — вивчення кінетики ізотермічного окиснення на повітрі порошоків багатих на мідь сполук та фаз системи Y—Cu—Ga при температурі 700 °С.

П'ятнадцять сплавів, склади яких належать до областей існування багатих на мідь фаз (табл. 1), виготовлено методом електродугової плавки в середовищі очищеного аргону з ітрію марки ИТМ (99.8 %), галію марки ГЛ000 (99.999 %) та електролітичної міді (99.99 %). Зливки сплавів, загорнутих в молібденову фольгу, запаювали в вакуумовані та заповнені аргонном кварцеві ампули і відпалюва-

ли у муфельних печах протягом 150 год при 800 °С. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампул.

Фазовий склад виготовлених сплавів контролювали методом рентгенівського фазового аналізу. Дифрактограми сплавів записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [7] у дискретному режимі: крок сканування 0.05°, час експозиції в кожній точці 3 с. Первинну обробку дифракційних даних виконували за методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначено з похибкою ± (0.001—0.005°), а інтегральні інтенсивності — з похибкою ± (5—15 %).

Порошки досліджуваних фаз готували для окиснення з атестованих методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізу сплавів. Кусочки відібраних сплавів ретельно розтирали в агатовій ступці. Отримані при цьому порошки послідовно просіювали через два сита з розміром вічок 0.1 та 0.05 мм. Порошки фази з розміром зерна від 50 до 100 мкм розташовували у двох алундових тиглях (контрольному та робочому) діаметром 15 мм (загальна вага досліджуваного матеріалу складала 0.5—1 г) і відпалювали на повітрі в муфельній печі при температурі (700 ± 5) °С. Час ізотермічної витримки порошоків збільшували за логарифмічною шкалою від 1 до

Т а б л и ц я 2

Параметри процесу випадкового зародкоутворення при ізотермічному (700 °С) окисненні багатих на мідь сполук та фаз системи Y—Cu—Ga

Склад	Вміст компонентів сплаву, % ат.			Передекспоненційні множники, $\cdot 10^{-5}$, г/мм ²		Константи швидкості, $\cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹	
	Y	Cu	Ga	A ₁	A ₂	k ₁	k ₂
Cu	—	100	—	129(3)	54(3)	89(6)	5(1)
YCu ₆	15	85	—	111(1)	142(5)	125(9)	13(3)
YCu ₄ + YCu ₆	18	82	—	74(2)	54(2)	79(7)	8(2)
YCu ₄ + YCu ₆	19	81	—	28(1)	62(2)	384(9)	13(2)
YCu ₄	20	80	—	48(1)	24(3)	1667(20)	11(2)
YCu ₄ + Y ₁₄ Cu ₅₁	21	79	—	36(3)	83(2)	769(15)	11(3)
Y ₁₄ Cu ₅₁	22	78	—	28(2)	29(3)	384(9)	12(2)
YCu ₂	33	67	—	128(5)	177(4)	149(8)	7(2)
1-YCu _{5,5} Ga _{6,5}	8	41	50	57(2)	48(2)	277(8)	5(1)
2-YCu _{6,7} Ga _{4,3}	8	55	37	232(5)	60(2)	45(3)	3(1)
3-YCu _{6,4} Ga _{4,6}	8	53	39	120(3)	95(5)	52(4)	3(1)
4-Y ₂ Cu _{11,4} Ga _{5,6}	10	61	29	91(2)	189(7)	139(12)	5(1)
5-YCu _{3,2} Ga _{1,8}	17	53	30	98(2)	158(4)	322(15)	5(1)
Cu ₉ Ga ₄	—	69	31	3(1)	11(2)	16(2)	1(1)

1000 хв. Через певні проміжки часу з контрольного тигля відбирали проби для рентгенфазового аналізу, а зміну маси порошку в робочому тиглі кожен раз після його витримки в печі визначали на аналітичних терезах ВЛР-20 г із точністю ± 0.0001 г.

При температурі 700 °С на повітрі досліджено кінетичні криві окиснення всіх багатих на мідь подвійних та потрійних сполук і фаз системи Y—Cu—Ga (табл. 1, 2), а також порошку міді та порошоків декількох сплавів, склад який близький до складів фаз YCu₄ та Y₁₄Cu₅₁. Мірою ступеня окиснення фази слугував параметр α — збільшення за певний час маси дослідженого порошку віднесене до одиниці вільної площі поверхні зразка.

Типові залежності параметра α від часу витримки при вибраній температурі зображені на рис. 1. Для інтерпретації отриманих результатів було застосовано феноменологічний підхід, який припускає підбір математичної функції, що найкраще описує експериментальні залежності і в той же час відповідає певним фізичним моделям теорії фазових перетворень. Такою математичною функцією,

яка ідеально описує усі експериментальні кінетичні криві $\alpha(t)$ (суцільні лінії на рис. 1), виявилася функція виду:

$$\alpha = A_1(1 - e^{-k_1 t}) + A_2(1 - e^{-k_2 t}), \quad (1)$$

де t — час витримки порошку при 700 °С; A_1, A_2, k_1, k_2 — константи (їх значення для кожної з досліджених кривих наведені в табл. 2)

Якщо перетворення (в даному випадку окиснення) у часі відбувається за експоненціальним законом:

$$\zeta = N_0(1 - e^{-kt'})^n, \quad (2)$$

де t — момент часу; ζ — доля речовини, що перетворилася; k — константа швидкості перетворення; N_0 — кількість в заморожених центрах зародкоутворення, то згідно з формальною теорією кінетики перетворень [8] проходження в реакційній зоні твердофазної реакції пов'язано з виникненням та зростанням активних центрів зародкоутворення на місцях підвищеної реакційної здатності. Якщо ж при цьому показник ступеня n дорівнює 1 (що має місце для всіх досліджених кінетичних кривих), то при такому процесі реалізується модель випадкового зародкоутворення активних центрів окиснення.

В той же час закон параболічного росту для досліджених зразків не діє: для більшості з них залежності $\alpha^2(t)$ лінійні лише на дуже малому проміжку часу (до 1—15 хв), тому і визначити для них значення констант окалиноутворення для температури 700 °С не представлялося можливим.

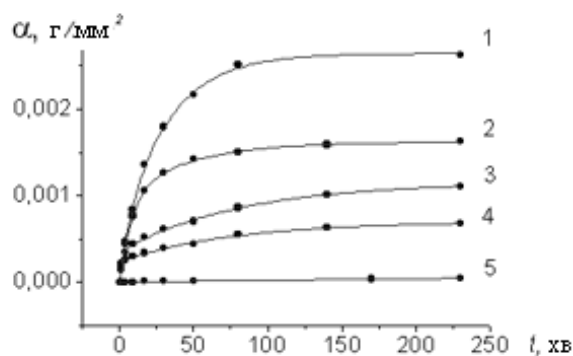


Рис. 1. Фрагменти кінетичних кривих (700 °С) окиснення: YCu_{6,7}Ga_{4,3} (1), Cu (2), YCu_{5,5}Ga_{6,5} (3), YCu₄ (4), Cu₉Ga₄ (5).

Значення передекспоненційних множників суттєво залежать від умов нормування і в даній роботі не розглядаються. Величини ж, обернені до констант швидкості перетворень (k_1^{-1} , k_2^{-1}), від умов нормування не залежать. Їх можна інтерпретувати як час, за який $0.38(e^{-1})$ долі центрів зародкоутворення буде активована для проходження реакції окиснення.

Аналіз отриманих результатів (табл. 2) показує, що константи k_1 та k_2 відрізняються одна від одної більше, ніж на порядок. При великому значенні k_1 рівняння (2) має вигляд σ -функції, яка швидко (при $t \approx 5k_1^{-1}$ хв, тобто в середньому через 15—30 хв) досягає свого насичення. При значеннях, які приймає параметр k_2 , функція (2) змінюється полого і наближається до своєї асимптоти значно пізніше (в середньому через 400—600 хв). Ураховуючи те, що процес ізотермічного окиснення досліджених сплавів описується рівнянням (1), його природно розглядати як суперпозицію двох процесів. Такими процесами можуть бути: реакція окиснення на активних центрах поверхні зразка (перший член в рівнянні (1)) та реакція окиснення на міжфазних границях, які існують в його об'ємі (другий член рівняння (1)). Через те, що активні центри окиснення на поверхні зразка вичерпуються швидко (малі значення k_1^{-1}), то перший процес триває недовго, і тоді превалує вже процес окиснення зразка в його середині.

За даними рентгенівського фазового аналізу контрольних проб, порошки досліджених сполук системи Y—Cu вже через 5—9 хв витримки на повітрі при 700 °С незалежно від їх кристалічної структури повністю розпадаються на чисті компоненти (мідь та ітрій), які вже безпосередньо взаємодіють із киснем з утворенням оксидів Cu₂O та Y₂O₃. У подальшому Cu₂O поступово доокиснюється до CuO, який в свою чергу починає взаємодіяти з Y₂O₃ з утворенням куприту Y₂Cu₂O₅ (помітну кількість цієї сполуки зафіксовано в пробах порошоків з 19—22 % ат. Y, окиснених на протязі 600 хв). Тобто окиснення на повітрі багатих на мідь сполук системи Y—Cu здійснюється на реакційно активних центрах за схемою (1).

Певний інтерес представляє суттєве збільшення значення константи k_1 для сполуки YCu₄

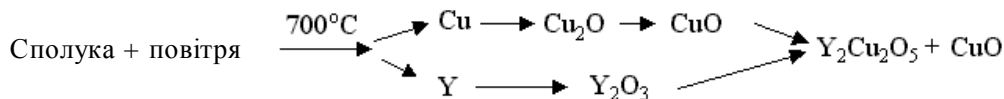


Схема 1.

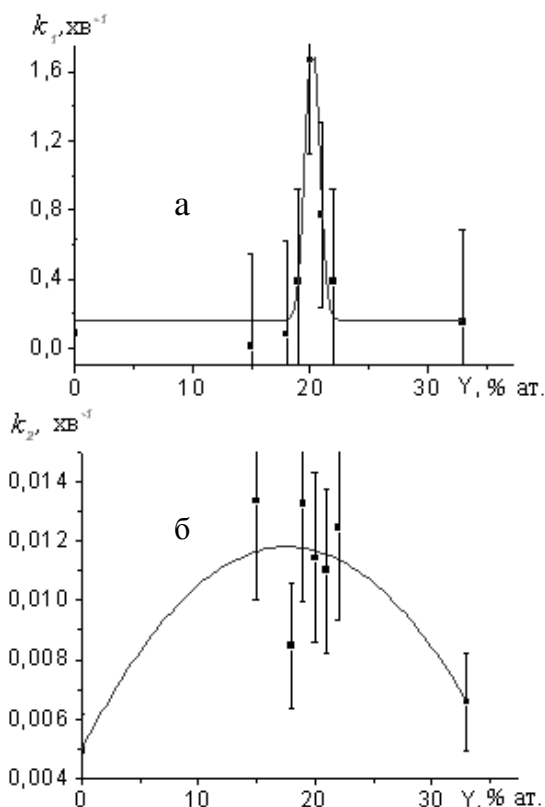


Рис. 2. Залежності значень констант швидкості k_1 (а) та k_2 (б) окиснення на повітрі (700 °С) сполук та фаз системи Y—Cu від вмісту в них ітрію.

(табл. 2). Для перевірки цього явища було досліджено кінетичні криві двофазних сплавів зі складами поблизу 20 % ат. Y. Отримані результати показують, що при окисненні порошоків сплавів зі складом поблизу сполуки YCu₄ для них дійсно спостерігається різке збільшення значень константи швидкості k_1 (рис. 2). Зважаючи на те, що сплави з 18—23 % ат. ітрію тверді і під час подрібнення виготовлені з них порошки (тобто окремі порошоки) значно деформуються, то через велику кількість привнесених в них дефектів реакція окиснення на активних центрах поверхні проходить відразу (малі значення k_1^{-1}). Щодо значень константи k_2 , то для порошоків з цієї області концентрацій вони також дещо вище, ніж для порошку міді або порошку сполуки YCu₂ (рис. 2), але це збі-

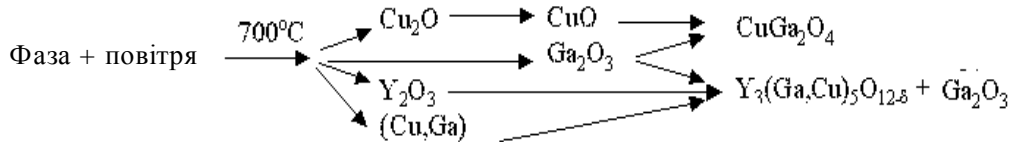


Схема 2.

льшення не таке суттєве, як для константи k_1 .

Порошок подвійного галіду Cu_9Ga_4 окиснюється значно повільніше, ніж усі інші сполуки та фази з досліджуваної області концентрацій, а отже, для нього характерні низькі значення констант швидкості (табл. 2). Розраховане для Cu_9Ga_4 за графіком залежності $\alpha^2(t)$ значення константи окалиноутворення при 700°C становить $6.1 \cdot 10^{-6} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{год}$ (для порівняння, значення константи окалиноутворення порошку міді дорівнює $4.05 \cdot 10^{-4} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{год}$ (700°C), а компактної міді — $5.46 \cdot 10^{-7} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{год}$ (600°C) та $1.62 \cdot 10^{-5} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{год}$ (800°C)). Через низьку швидкість окиснення за час проведення експерименту (2000 хв) сполука Cu_9Ga_4 перетворюється у твердий розчин (Cu,Ga) з $a = 0.3634(1)$ нм, а не окиснюється повністю, як інші досліджені фази. В контрольних пробах зразка Cu_9Ga_4 до 1000 хв витримки при 700°C , окрім твердого розчину (Cu,Ga) , зафіксовано невелику кількість оксиду $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, а його контрольні проби після 1500 хв витримки містять також і оксид CuGa_2O_4 .

За даними рентгенівського фазового аналізу основними продуктами розкладу досліджених потрійних фаз на першому етапі їх окиснення є подвійний галід $\beta\text{-(Cu,Ga)}$ з $a = 0.2883(2)$ нм (розупорядкований варіант сполуки Cu_9Ga_4) або твердий розчин (Cu,Ga) . Окрім них, контрольні проби містять Y_2O_3 , а також залежно від вмісту в потрійній фазі галію/міді Cu_2O та CuO (кількість яких із часом поступово збільшується) або CuGa_2O_4 та $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Після тривалого окиснення (більше 900 хв) контрольні проби зразків потрійних фаз $2\text{-YCu}_{6.7}\text{Ga}_{4.3}$ та $3\text{-YCu}_{6.4}\text{Ga}_{4.7}$ містять твердий розчин зі структурою типу граната, який, зважаючи на суттєву зміну періоду його ґратки ($a = 1.2339(9)$ нм) порівняно зі значенням періоду ґратки для $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($a = 1.2273$ нм), розчиняє певну кількість міді ($\text{Y}_3(\text{Ga,Cu})_5\text{O}_{12\delta}$), а також галат CuGa_2O_4 . Враховуючи результати рентгенівського фазового аналізу, окиснення фаз $2\text{-YCu}_{6.7}\text{Ga}_{4.3}$ та $3\text{-YCu}_{6.4}\text{Ga}_{4.7}$, вірогідно, здійснюється за схемою 2.

У контрольних пробах продуктів окиснення інших досліджених потрійних фаз багатокон-

нентних оксидних фаз не зафіксовано.

Таким чином, у результаті вивчення кінетики ізотермічного окиснення на повітрі (700°C) подвійних та потрійних сполук і фаз з багатой на мідь області концентрацій системи Y—Cu—Ga встановлено, що реакції окиснення здійснюються на центрах, які з часом активуються згідно з експоненціальним законом за моделлю випадкового зародкоутворення незалежно від стадійності проходження реакцій (розпад вихідних фаз, окиснення продуктів розпаду з утворенням оксидів ітрію, міді або/та галію, а для інтерметалідів, що плавляються неконгруентно, також подальша взаємодія зазначених оксидів з утворенням куприту $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, галату CuGa_2O_4 або твердого розчину зі структурою гранату $\text{Y}_3(\text{Ga,Cu})_5\text{O}_{12\delta}$). Серед досліджених інтерметалічних сполук та фаз досить стійким до корозії на повітрі виявився галід Cu_9Ga_4 . Дослідження його окиснення на повітрі буде продовжено на компактних зразках.

РЕЗЮМЕ. При температурі 700°C на воздуху исследована кинетика изотермического окисления соединений и фаз, существующих в богатой медью области концентраций системы Y—Cu—Ga . Установлено, что независимо от кристаллической структуры фаз реакции их окисления проходят на центрах, которые активизируются во времени по экспоненциальному закону в соответствии с моделью случайного зародышеобразования. Среди всех исследованных объектов наиболее коррозионноустойчивым оказался галлид Cu_9Ga_4 .

SUMMARY. The isothermal kinetics of the Cu-rich compounds and phases oxidations on air at 700°C were studied. The kinetics curve were plotted and fitted with an exponent functions. As a result it was shown that oxidation process of these compounds could be described within the random nucleation model. Compound Cu_9Ga_4 displayed the most corrosion stability among the other ones.

1. Chakrabarty D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. -1981. -2, № 3. -P. 315—319.
2. Марків В.Я., Белявіна Н.М., Жунківська Т.Г. // Доп. АН УРСР. Сер. А. -1982. -№ 2. -С. 80—83.
3. Марків В.Я., Белявіна Н.Е., Шевченко І.П. // Вестн. Киев. ун-та. Фізика. -1983. -Вып. 24. -С. 8—11.

4. Wagner C. // Atom Movement. -Cleveland: Amer. Soc. Metals, 1951. -P. 153.
5. Bridges D, Baur J., Baur Y., Fassel W. // J. Electrochem. Soc. -1956. -103, № 9. -P. 475—478.
6. Лебедев К.А., Приседский В. В., Виноградов В.М. Особенности кинетики и строения реакционной зоны при высокотемпературном окислении меди. -Донецк: ДонНТУ, 2004. -С. 36.
7. Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Тез. доп. II міжнар. конф. КФМ 97. -Львів. -1997. -С. 260—261.
8. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. -М.: Мир, 1978. -Т. 1.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 14.05.2009

УДК 546.57–022.532.057

О.О. Коров'янка, Т.В. Провальська, Ю.Б. Халавка, О.В. Копач, К. Зоніксен

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ ТА ДОДАТКОВОЇ ОБРОБКИ НА МОРФОЛОГІЮ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Модифіковано методи синтезу срібних наночастинок у поліольному середовищі. Вивчено вплив термообробки, характеристик розчинника та інших факторів на морфологію наночастинок срібла. Для розширення можливостей подальшого медичного використання наносрібла досліджено метод синтезу в гліцерині.

Стрімкий розвиток нанохімії зумовлює нові можливості для широкого використання нанорозмірних структур у медицині, фармацевтичній хімії, біотехнології, мікроелектроніці, оптоелектроніці тощо [1]. Сучасні тенденції в хімії наноматеріалів, внаслідок необхідності поглиблення знань про будову і функціонування природних об'єктів, живих організмів на молекулярному рівні, полягають в удосконаленні методів синтезу наноструктур із заданими фізико-хімічними параметрами з метою застосування їх у якості біоімітоків та вивчення їх токсичності [2]. З огляду на це перспективними матеріалами для нанобіотехнології є металічні наночастинок (Ag, Au, Pd, Ni, Co, Cu та ін.). Як і в масивному металічному стані, властивості таких наночастинок визначаються поведінкою електронного газу (плазмону) — вільних електронів, здатних переміщатися в об'ємі частинки, проте вони володіють і рядом унікальних фізико-хімічних властивостей — зокрема, особливим характером взаємодії з світловими променями (розсіювання та поглинання), високою питомою поверхнею (впливає на каталітичні властивості та токсичність), низькими температурами плавлення тощо [3].

Металічні наночастинок є перспективними для візуалізації клітинної структури і вивчення клітинних процесів. Нині набув поширення новий напрям біологічної модифікації поверхні металі-

чних наночастинок антитілами і пептидами. Біомодифіковані наночастинок залежно від природи неорганічної складової можуть використовуватися як люмінесцентні мітки, мікропристрої для імплантації, а гібридні структури білок–наночастинок — як елементи для молекулярної електроніки. Широко вживані з цією метою органічні флюорофори (родамін, флюоресцеїн ізотіоціанат) мають недоліки, що пов'язані з їх низькою фотостабільністю, вузькими зонами поглинання і широким спектром випромінювання. Розвиток досліджень у цьому напрямку залежить від розуміння фізико-хімічних особливостей і технічних можливостей сполучення наночастинок і біомолекул.

Найбільш поширеними методами хімічного синтезу наночастинок металів вважають синтез у зворотних міцелах [4]. При цьому для відновлення металів використовують борвмісні відновники (NaBH₄ та NaBEt₃H, LiBEt₃H де Et — етиловий радикал –C₂H₅), термічний розклад прекурсора під дією розчинника, термічний розклад під дією мікрохвиль тощо. Наприклад, наночастинок молібдену (Mo) з розмірами 1—5 нм можна одержати відновленням розчиненої в толуолі солі молібдену за допомогою NaBEt₃H. Для попередження агрегації частинок використовують поверхнево активні речовини (ПАР), такі як олеїнова кислота [4].

Серед усіх нанометалів, що знаходять широ-