

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 біоімітаторів та вивчення їх токсичності [2]. З огляду на це перспективними матеріалами для нанобіотехнології є металічні наночастинки (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 наночастинки 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 наночастинки залежно від природи неорганічної складової можуть використовуватися як люмінесцентні мітки, мікропристрої для імплантації, а гібридні структури білок–наночастинка — 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, наночастинки 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-

ке практичне застосування, особливе місце благородних металів зумовлене проявом у них плазмонного резонансу під дією світла видимого оптичного діапазону.

Синтез наночастинок срібла здебільшого базується на конденсаційних методах, що полягають у відновленні металу з розчинних солей срібла [5—9]. При цьому застосовуються суто хімічні, а також фотохімічні, електрохімічні і навіть мікрохвильові методи [9]. Для хімічного відновлення використовують як неорганічні (натрій боргідрид, водень, гідразин, гідроген пероксид), так і органічні (лимонна кислота, аскорбінова кислота, формальдегід) відновлюючі агенти.

Найбільш вживаним методом синтезу Ag-наночастинок у водних розчинах є відновлення солей аргентуму натрій боргідридом у присутності багатоатомного спирту та N-вінілпіролідону. Таким чином можна одержати частинки з розмірами ~3—10 нм. Для одержання більших за розміром частинок (~50—100 нм) використовують модифікований метод, що базується на використанні зародків Ag-зерен, утворених відновленням солі аргентуму за допомогою NaBH_4 , для одержання більших частинок дією іншого відновлюючого агента. В цьому випадку відновлюючими агентами органічної природи є лимонна та аскорбінова кислоти. Можливі модифікації цього методу шляхом зміни концентраційних співвідношень реагентів, температури [7] та способу змішування [6, 8]. Незважаючи на різноманітність методів одержання наночастинок срібла, більшість із них приводить до неконтрольованого утворення частинок різної форми, розділення яких вимагає складних технологічних операцій [10], тому вивчення впливу умов на результати синтезу залишається актуальним.

У цій роботі наведено результати модифікації водного та поліольного методів синтезу срібних наночастинок з метою пошуку оптимальних умов для одержання монодисперсних частинок. Вибір розчинників (етиленгліколю та гліцерину) для синтезу обумовлений перспективами можливого застосування наночастинок срібла в медичній практиці [11].

Проведені в роботі синтези загалом об'єднано у дві групи — поліольний синтез та синтез у водному розчині.

Для поліольного синтезу згідно з [12, 13] використано аргентум нітрат, полівінілпіролідон (ПВП) ($M_r \approx 55000$), натрію бромід, гліце-

рин та етиленгліколь (Sigma-Aldrich). Попередньо 5 мл етиленгліколю (гліцерину) нагрівали на водяній бані при 155°C протягом 1 год. Розчин NaBr вводили у нагріту реакційну суміш, додавали до суміші розчин AgNO_3 в етиленгліколі та розчин на основі ПВП, NaBr і етиленгліколю. Розчин прогрівали протягом 1 год, промивали ацетоном та центрифугували. Для досліджень використано спиртовий розчин одержаних наночастинок Ag.

Оптичні спектри отриманих колоїдних розчинів вимірювали за допомогою комп'ютеризованої установки Ocean Optics USB-2000 у кварцевих кюветах товщиною 1 см при кімнатній температурі.

Точні розміри наночастинок визначено за результатами просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) (мікроскоп Philips EM 420). Для цього краплю досліджуваного розчину наночастинок наносили на графітову підкладку та висушували при 40°C .

Встановлено, що тривалість термообробки наночастинок, синтезованих в етиленгліколі, суттєво впливає на розміри та, відповідно, оптичні вла-

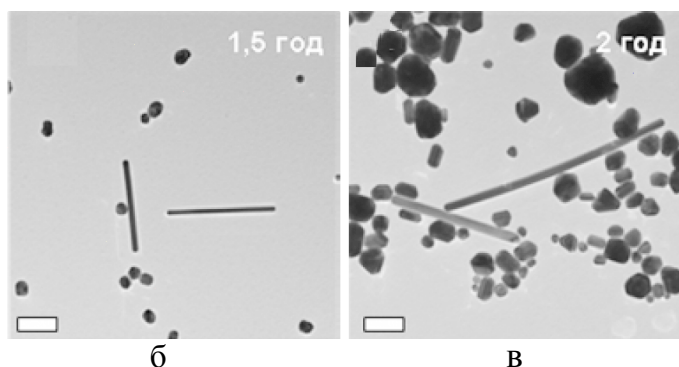
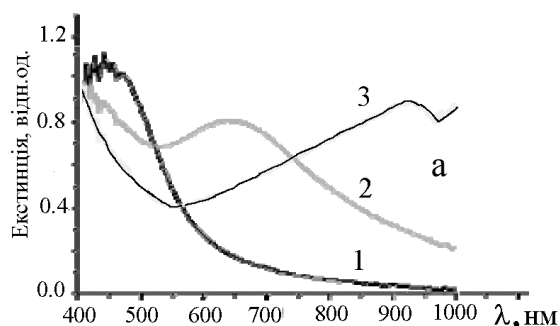


Рис. 1. Спектри екстинкції для зразків, відібраних протягом різного реакційного часу (а): 1 — 1; 2 — 1.5; 3 — 2 год та відповідні ПЕМ-знімки проб, взятих після 1.5 год (б) та після 2 год реакції (в).

стивості наночастинок срібла. Спектри екстинкції розчинів, відібраних протягом різного реакційного часу синтезу, показані на рис. 1, *а*. Через 1 год після початку синтезу в реакційній суміші переважають сферичні наночастинки, про що свідчить пік оптичної густини при 430 нм, який відповідає частоті плазмонного резонансу для паличкоподібних наночастинок. Триваліше нагрівання приводить до появи піку при 650 нм, що свідчить про утворення одновимірних наночастинок, для яких цей пік відповідає частоті плазмонного резонансу в напрямку довшої осі. Це підтверджується також результатами ПЕМ (рис. 1, *б*). При тривалості синтезу 3 год довжина нанопаличок зростає, що приводить до батохромного зсуву піку плазмонного резонансу. ПЕМ-дослідження (рис. 1, *в*) також показують збільшення розмірів (зокрема, довжини наночастинок), а також появу значної кількості нанопаличок меншої довжини, що приводить до зростання півширини плазмонного піку.

Для дослідження впливу температури та тривалості нагрівання реакційної суміші було проведено синтез при нижчих температурах нагріву (100—105 °С) тривалістю до 40 хв. Спектри поглинання та відповідні ПЕМ-знімки зразка зображено на рис. 2, *а, б*. Як бачимо, зменшення температури синтезу сприяє утворенню однорідних частинок сферичної форми.

Дослідження впливу центрифугування на колоїдні розчини срібних наночастинок (рис. 3) в етиленгліколі та гліцерині показали, що така додаткова обробка дозволяє відокремити крупніші частинки від дрібних, проте спричиняє укруп-

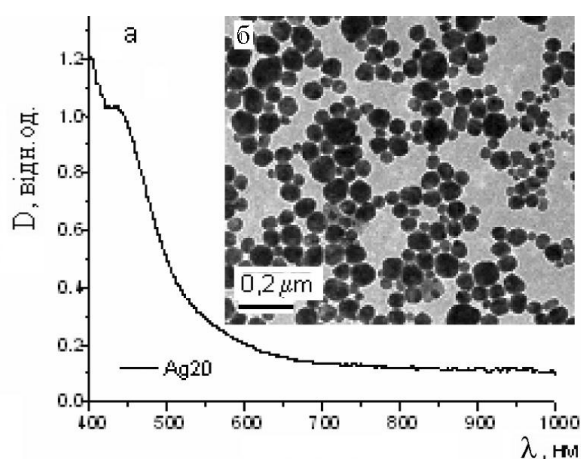


Рис. 2. Спектр екстинкції (*а*) та електронна мікрофотографія зразка (*б*), одержаного після 60 хв нагрівання при 100—105 °С.

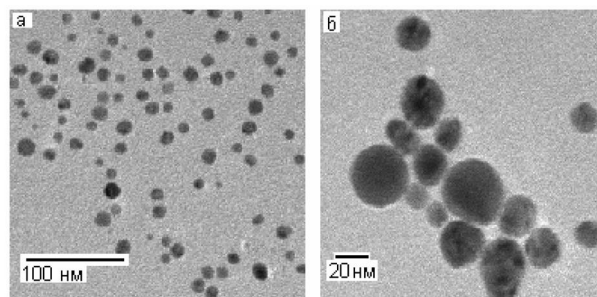


Рис. 3. ПЕМ-знімки зразка до (*а*) та після центрифугування (*б*).

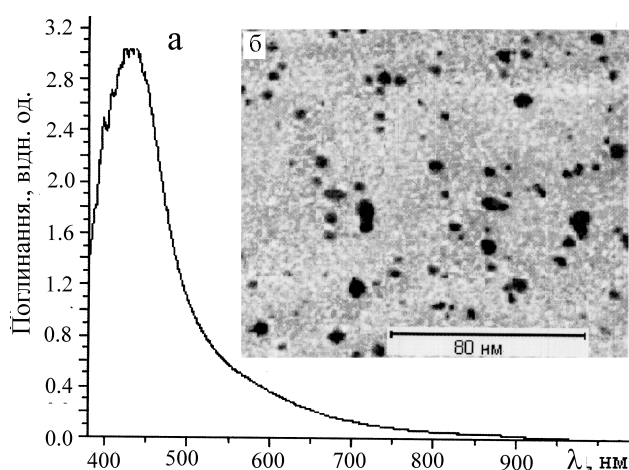


Рис. 4. Типові спектр поглинання (*а*) та ПЕМ-знімок (*б*) для зразків Ag, одержаних у гліцерині.

нення, скупчування та агрегацію частинок більшого розміру.

Для отримання наночастинок срібла в біологічно сумісних розчинниках, порівняння результатів та дослідження впливу природи розчинника на процес утворення срібних наночастинок в роботі запропоновано синтез наночастинок срібла в гліцерині згідно з методикою високотемпературного поліольного синтезу. Гліцерин широко використовують у фармацевтичній та косметичній практиці як біологічно сумісний розчинник. Крім того, зростання в'язкості гліцерину порівняно з етиленгліколем забезпечує сповільнення процесу синтезу наночастинок, що може бути основою для керування та контролю за процесами їх росту. Додаткову гомогенізацію отриманих наночастинок срібла забезпечували ультразвуковою обробкою тривалістю від 1 до 4 год.

На рис. 4 наведено спектри оптичного поглинання та ПЕМ-знімки наночастинок срібла в глі-

церині. Як видно з рис. 4, частинки, отримані в гліцерині, мають значно менші розміри.

У зразку не спостерігалися частинки інших форм, окрім сферичної. Відпрацювання та удосконалення цієї методики є перспективним для подальшого практичного використання біологічно сумісних розчинів на основі дрібнодисперсних наночастинок срібла. Дослідження отриманих зразків за допомогою мікроскопії темного поля показали, що для цих срібних наночастинок характерний прояв плазмонного резонансу. Цю їх властивість можна з успіхом застосовувати в оптичному виявленні хімічних або біохімічних субстанцій.

Таким чином, на основі серії експериментальних досліджень встановлено, що отримання наночастинок Ag, стабілізованих полівінілпіролідом у гліцерині, значно сповільнює їх ріст порівняно з етиленгліколем, що дозволяє керувати цим процесом.

РЕЗЮМЕ. Проведена модифікація методів синтезу наночастинок срібла в поліольній середі. Изучено влияние термообработки, характеристик растворителя и других факторов на морфологию наночастинок срібла. Для расширения возможностей использования в медицине исследован метод синтеза в глицерине.

SUMMARY. In this work we present the modification of the chemical synthesis of Ag nanoparticles in polyol

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича
Інститут фізичної хімії при університеті Йоганна Гуттенберга,
Майнц, Німеччина

Надійшла 18.04.2009

УДК 549.67:543.5

В.В. Цимбалюк, А.Г. Волощук, І.М. Кобаса

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ

З використанням методів класичного хімічного аналізу, полуменевої фотометрії та атомно-абсорбційної спектроскопії проведено аналіз природного мінералу — базальтового туфу. Встановлено, що цей мінерал є алюмосилікатом з масовим співвідношенням $Si/Al = 4.5—4.7$. За результатами вимірювання суспензійного ефекту зроблено висновок про існування на поверхні базальтового туфу позитивно й негативно заряджених активних центрів. Показано, що термічна обробка базальтового туфу в інтервалі $105—500\text{ }^{\circ}\text{C}$ активує його сорбційну здатність по відношенню до йонів F^{-} і NH_4^{+} .

Природні мінеральні сорбенти давно і ефективно використовуються в технологіях водопідготовки та водоочищення. Завдяки фундаментальним дослід-

solutions. Influence of the heat treatment and other factors on the Ag nanoparticles morphology were studied. Chemical synthesis of Ag nanoparticles in glycerin was studied for their medical applications.

1. Пул Ч., Оуенс Ф. Нанотехнологии. -М.: Техносфера, 2006.
2. Никандров В.В. Успехи биологической химии. - 2000. -**40**. -С. 357—396.
3. Yan Gao, Peng Jiang, Li Song et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2005. -№ 38. -P. 1061—1067.
4. Yadong Yin, Zhi-Yuan Li, Ziyi Zhong et al. // J. Mater. Chem. -2002. -№ 12. -P. 522—527.
5. Krassimir P. Velikov, Gabby E. Zegers, Alfons van Blaaderen. // Langmuir. -2003. -№ 19. -P. 1384—1389.
6. Robert Prucek, Libor Kvitek, Jan Hrbůu // Acta Univ. Palacki. Olom., Chemika. -2004. -№ 43. -P. 59—67.
7. Wang W., Chen X., Efrima S. // J. Phys. Chem. -1999. -**103**. -P. 7238—7246.
8. Kapoor S. // Langmuir. -1998. -№ 14. -P. 1021—1025.
9. Linfeng Gou, Mircea Chipara, Jeffrey M. Zaleski // Chem. Mater. -2007. -№ 19. -P. 1755—1760.
10. Hanauer M., Pierrat S., Zins I. et al. // Nano Lett. -2007. -**7**, № 9. -P. 2881—2885.
11. Пасечникова Н.В., Науменко В.О., Зборовська О.В. и др. // Клінічна фармація. -2007. -**11**, № 2. -С. 4—6.
12. Willey B., Sun Y., Xia Y. // Chem. Eur. J. -2005. № 11. -P. 454—463.
13. Sang Hyuk Im, Yun Tack Lee, Wiley B., Younan Xia // Angew. Chem. Int. Ed. -2005. -№ 44. -P. 2154—2157.

женням Ф.Д. Овчаренка та Ю.І. Тарасевича [1, 2] у хімію і технологію води було залучено ряд мінералів, серед яких домінують природні алюмосилікати.

© В.В. Цимбалюк, А.Г. Волощук, І.М. Кобаса, 2009