

ХИМИЯ

УДК 544.77.032.1

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-1-60–71

Е.П. Коновалова, Л.В. Рябкина, О.Н. Денисова, Е.Н. Трушкова

Свойства золей серебра в органических растворителях

Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва; Россия, 430005, г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68, konovalova-ep@yandex.ru

Аннотация. В статье рассматривается получение стабильных золей серебра в органических растворителях и их устойчивость при действии УФ облучения. В качестве стабилизатора наночастиц серебра использованы поливинилпирролидон для золя в этиловом спирте и цетилтриметиламмоний бромид для золей в хлористом метилене и хлороформе. Коллоидное состояние серебра в золях подтверждено спектрофотометрическим методом. Золи охарактеризованы по дисперсности и распределению частиц по размерам. Путем испарения растворителя получены порошки стабилизированных золей серебра, обозначенные как «сухие» золи. Растворы «сухих» золей серебра в хлористом метилене, хлороформе и этаноле сохраняют коллоидное состояние. Размер частиц преобладающей фракции после растворения в соответствующем растворителе остается неизменным для золей серебра в хлороформе и этаноле, для золя серебра в хлористом метилене размер частиц увеличивается.

При УФ облучении полученных золей установлено понижение интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса, что соответствует уменьшению концентрации наночастиц в растворе и устойчивости золей.

Ключевые слова: золь, серебро, устойчивость, хлористый метилен, хлороформ, УФ облучение.

Введение

В настоящее время рост исследований в области получения и стабилизации наночастиц серебра связан с возможностью использования их при создании новых перспективных материалов. Они применяются при создания оптических, электронных, сенсорных устройств нового поколения, весьма актуальны для использования в биоаналитической электрохимии, биомедицине [1–6]. Кроме того, небольшие добавки наночастиц серебра в различные наноматериалы способны существенно изменять определенные характеристики полученных материалов. Так, для материалов на основе наночастиц оксида цинка введение наночастиц серебра приводит к усилению люминесцентных свойств ZnO [7]. Особо следует выделить проблему создания концентрированных органических золей серебра, применяемых для получения электронных чернил, красок на металлической основе для 3D печати микросхем [8].

Исследование устойчивости высокодисперсных систем серебра и материалов на их основе является не менее актуальным, так как действие различных факторов в процессе производства, эксплуатации, хранения и транспортировки может привести к дестабилизации частиц дисперсной фазы. При этом утрачиваются свойства коллоидно-дисперсного состояния. Данные системы очень чувствительны к действию электролитов, температуры, облучения, приложенного электрического напряжения и других факторов. Воздействие облучения в большей степени изучено для водных дисперсий серебра.

бра по сравнению с органическими золями [7, 9].

В этой связи цели данной работы – получение золей серебра в органических растворителях: хлористом метилене (ХМ), хлороформе (ХЛФ), этиловом спирте; осуществление их концентрирования и исследование воздействия УФ облучения на их устойчивость.

Ранее нами была изучена устойчивость гидрозолей серебра при действии растворов электролитов с применением современных физических методов [10].

Экспериментальная часть

Получение золя серебра в метиленхлориде.

В 50 мл метиленхлорида растворяли 0,7 г (1,7 ммоль) цетилtrimетиламмоний бромида (ЦТМАБ). Затем по каплям при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке добавляли 30 мл водного раствора, содержащего 0,09 г (0,5 ммоль) нитрата серебра. Полученную смесь перемешивали в течение 15 мин, после чего вводили 30 мл свежеприготовленного водного раствора, содержащего 0,15 г (4,0 ммоль) борогидрида натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 час, затем после расслаивания органическую фазу отделяли. Дополнительно проводили экстракцию золя серебра метиленхлоридом из водной фазы. Полученный коллоидный раствор серебра имеет темно-коричневую окраску.

По аналогичной методике получали золь серебра в хлороформе.

Золь серебра в этиловом спирте.

К 120 мл 0,01 моль/л раствора нитрата серебра в этиловом спирте при постоянном перемешивании на магнитной мешалке по каплям добавляли 50 мл спиртового раствора, содержащего 0,53 г поливинилпирролидона (ПВП) с молекулярной массой 44000–54000 г/моль.

Смесь перемешивали 15 минут, затем добавляли по каплям свежеприготовленный насыщенный спиртовой раствор борогидрида натрия до появления характерного красно-коричневого окрашивания. Смесь перемешивали один час. Полученный коллоидный раствор серебра имеет красно-коричневую окраску [8].

Спектры поглощения золей регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в интервале длин волн от 350 – 700 нм, исходных реагентов – в интервале длин волн от 200 – 700 нм.

Рабочие образцы готовили путем разбавления золя растворителем. Объем образца 3 мл, длина оптического пути – 1 см, образец сравнения – растворитель.

Размер частиц определяли на установке Microtrac NANO-flex методом динамического рассеяния света, используя принцип 180° гетеродинного обратного отражения.

Для облучения золей серебра использовали лампу марки Camelion модели LH9-U/ BLB/ G23 с длиной волны 365 нм.

Обсуждение результатов

Получение золя серебра в спирте проводили в гомогенной системе, так как все компоненты реакционной смеси хорошо растворяются в этаноле. Для дополнительной стабилизации наночастиц вводили поливинилпирролидон (ПВП), он способствовал созданию адсорбционно-сольватного слоя на поверхности металлической частицы, увеличивая агрегативную устойчивость золя.

Получение золей серебра в хлористом метилене и хлороформе проводили в двухфазной водно-органической среде в присутствии катализатора межфазного переноса цетилtrimетиламмоний бромида (ЦТМАБ). Наночастица серебра, образующаяся

при восстановлении, в данном случае стабилизируется адсорбирующими на ее поверхности молекулами межфазного переносчика. При этом частица гидрофобизируется и переносится в менее полярную по сравнению с водой органическую фазу.

Во всех случаях в ходе реакции наблюдается изменение цвета реакционной смеси по мере введения восстановителя от светло-коричневого до насыщенного коричневого, что связано с восстановлением ионов Ag^+ , приводящим к образованию частиц коллоидного серебра.

Наличие коллоидного состояния серебра в полученных золях подтвердили спектрофотометрическим методом по характерной полосе поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в видимой области спектра и методом динамического светорассеяния. При регистрации спектров поглощения использовали разбавление золей соответствующим растворителем. Методом подбора установлено оптимальное разведение золей. Соотношение объемов (золь : растворитель) составляет 1:5; 1:15; 1:10 для хлористого метилена, хлороформа и этанола соответственно. Данные приведены на рис. 1 и в табл.1.

В спектрах исходных реагентов – нитрата серебра, боргидрида натрия, ЦТМАБ, поливинилпирролидона поглощение в данной области отсутствует.

Для всех полученных золей проводили концентрирование их путем удаления растворителя до половины объема при пониженном давлении на ротационном испарителе Labtex ИР-1-ЛТ.

Спектральные исследования «концентрированных» золей серебра в растворителях также подтвердили поверхностный плазмонный резонанс наночастиц серебра. Данные приведены на рис. 1 и в табл.1. При изучении электронных спектров потребовалось еще большее разбавление растворителем: в 10 раз – для золя серебра в ХМ, в 30 раз – для золя серебра в ХЛФ и в 15 раз – для золя в этаноле.

Таким образом, при концентрировании коллоидное состояние серебра сохраняется для всех исследуемых золей.

Таблица 1. Характеристики синтезированных золей серебра

Обозначение золя	Длина волны абсорбционного максимума*, нм	Оптическая плотность*	Размер частиц преобладающей фракции, нм
Золь Ag в ХМ	416	2,645	1
Концентрированный золь Ag в ХМ	414	0,653	4
«Сухой» золь Ag в ХМ	413	0,651	36
«Сухой» золь Ag в ХМ после концентрирования	410	0,460	44
Золь Ag в ХЛФ	414	1,265	7
Концентрированный золь Ag в ХЛФ	412	1,962	7
«Сухой» золь Ag в ХЛФ	415	1,762	6

«Сухой» золь Ag в ХЛФ после концентрирования	413	1,063	7
Золь Ag в этаноле	453	0,270	30
Концентрированный золь Ag в этаноле	450	0,640	34
«Сухой» золь Ag в этаноле	449	0,560	34
«Сухой» золь Ag в этаноле после концентрирования	450	0,640	38

*— данные приводятся при указанных условиях разбавления золя

Так как все золи серебра получены в легколетучих растворителях, то проводили полное удаление растворителя путем испарения из чашек Петри в вытяжном шкафу на воздухе. Полученные пленки удаляли со стеклянной поверхности и измельчали. Проводили испарение растворителя как из исходных, так и из «концентрированных» золей серебра.

Полученные порошки хорошо растворяются в тех растворителях, из которых они были выделены. Для всех растворов в электронных спектрах регистрировали абсорбционные максимумы в области поглощения наночастиц серебра.

Так как спектральные исследования подтвердили поверхностный плазмонный резонанс наночастиц серебра, полученные порошки представляют собой стабилизированные субстанции. Им присвоили название «сухие» золи серебра в хлористом метилене, хлороформе, этаноле соответственно. Данные приведены на рис. 1 и в табл. 1.

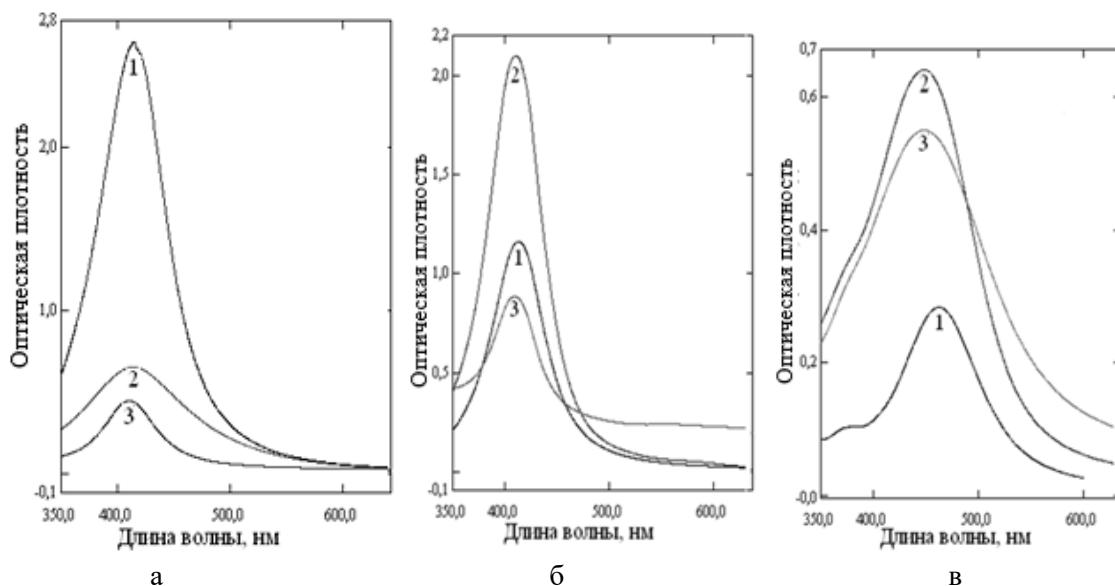


Рис. 1. Спектры поглощения золей серебра: а) в хлористом метилене; б) в хлороформе; в) этаноле (1 – исходный золь, 2 – концентрированный золь, 3 – «сухой» золь)

Для полученных золей серебра методом динамического рассеяния света исследовали фракционный состав и определили размеры частиц преобладающей фракции. Данные приведены на рис. 2 – 4 и в табл. 1.

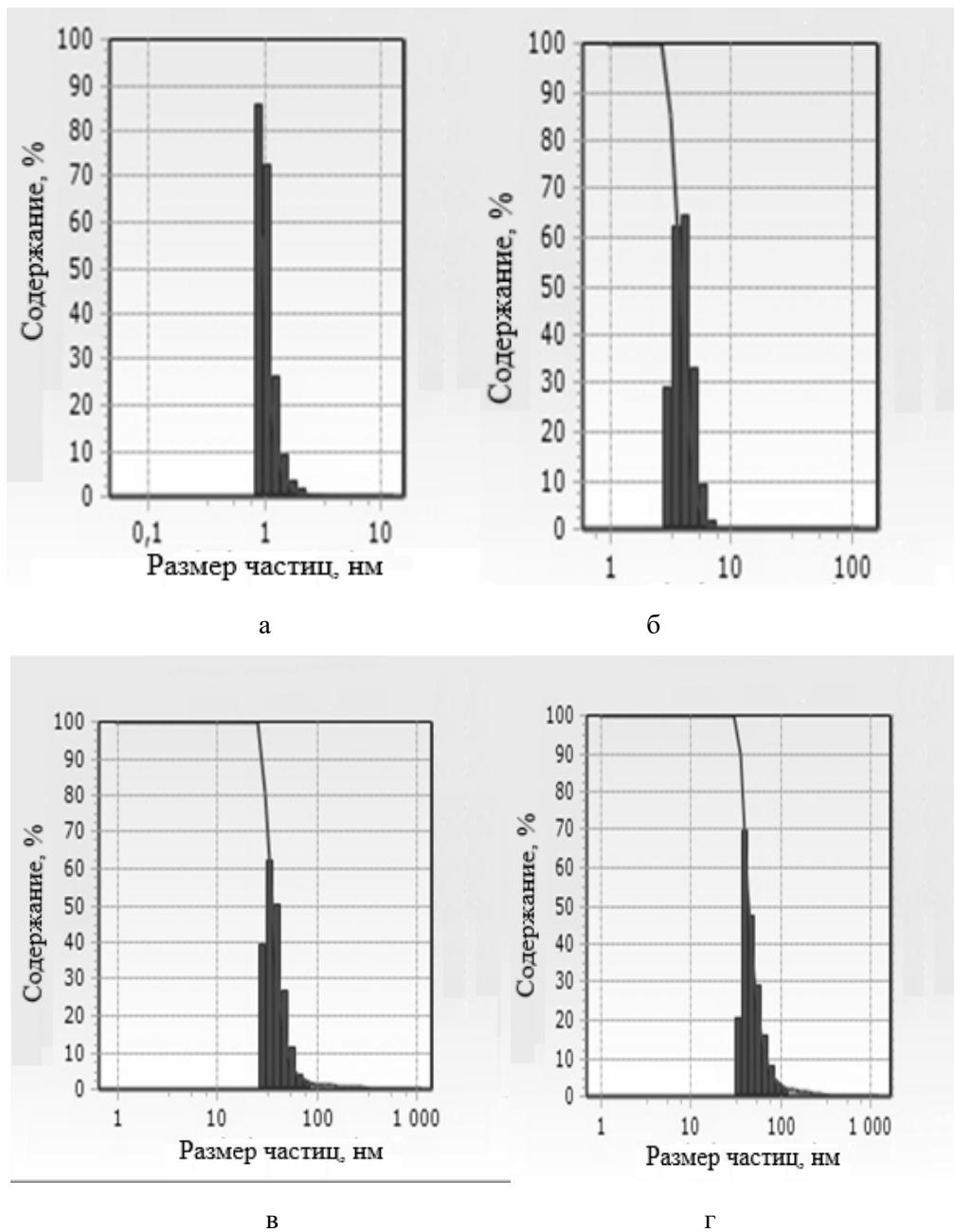


Рис. 2. Распределение частиц по размерам золя серебра в хлористом метилене: исходный золь (а), концентрированный золь (б), «сухой» золь (в), «сухой» золь после концентрирования (г)

Устойчивость коллоидного состояния однозначно определяется дисперсностью его частиц. Концентрирование золей методом удаления растворителя до половины объема не приводит к увеличению полидисперсности для всех золей, практически не изменяется размер частиц преобладающей фракции для золей в хлороформе и этаноле. Для

золя серебра в хлористом метилене установлено увеличение размера, что требует дополнительного исследования.

Получение «сухих» золей серебра из исходных и концентрированных золей также не вызывает увеличения полидисперсности, размеры частиц преобладающей фракции остаются неизменными для золей серебра в ХЛФ и этаноле, для золя серебра в ХМ размер частиц увеличивается.

Устойчивость органозолей серебра к действию различных внешних факторов изучена в меньшей степени, чем для гидрозолей серебра [7–9, 12–15].

Полученные золи серебра при хранении их в темноте при комнатной температуре сохраняют устойчивость в течение нескольких месяцев.

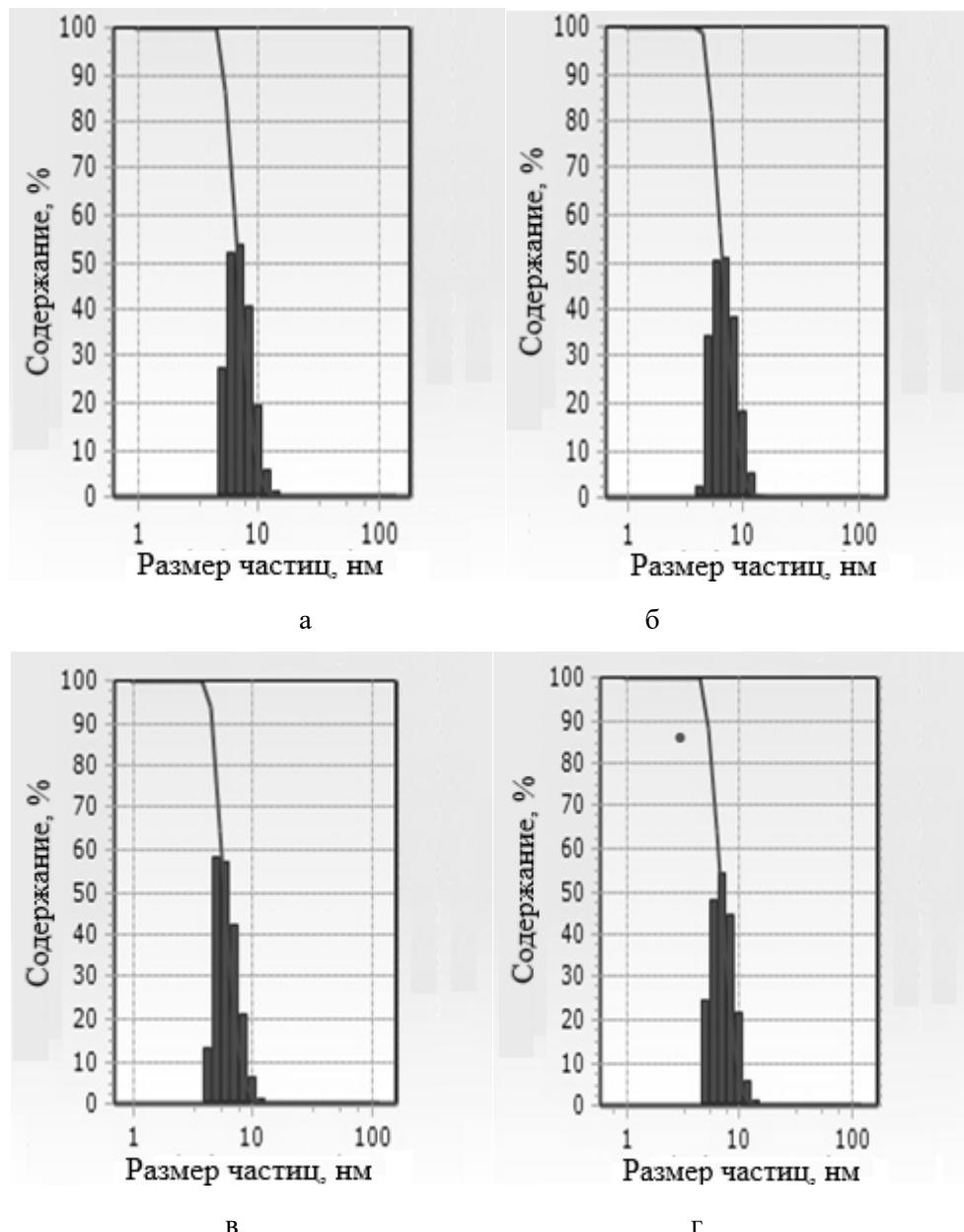


Рис. 3. Распределение частиц по размерам золя серебра в хлороформе: исходный золь (а), концентрированный золь (б), «сухой» золь (в), «сухой» золь после концентрирования (г)

В данной работе исследовано влияние УФ облучения на устойчивость синтезированных золей серебра методом спектрофотометрии по положению полосы ППР и величине оптической плотности. Золи серебра помещали в кварцевые кюветы с крышками и выдерживали под действием УФ лампы не менее 10 минут с регистрацией спектра через каждую минуту облучения.

Золи серебра представляют собой достаточно удобные объекты для изучения агрегации наночастиц, так как этот процесс сопровождается характерными изменениями в спектрах их оптического поглощения [11].

В нашем случае характер спектров поглощения в процессе облучения золей не претерпевал существенных изменений, не происходило уширение полос поглощения, незначительно уменьшалась длина волны абсорбционного максимума и наблюдалось понижение оптической плотности. Для «сухого» золя серебра в ХЛФ появлялся дополнительный максимум в области больших длин волн, что свидетельствует о появлении более крупных частиц. Данные представлены на рисунках 5 – 7. Визуально наблюдали постепенное обесцвечивание золей.

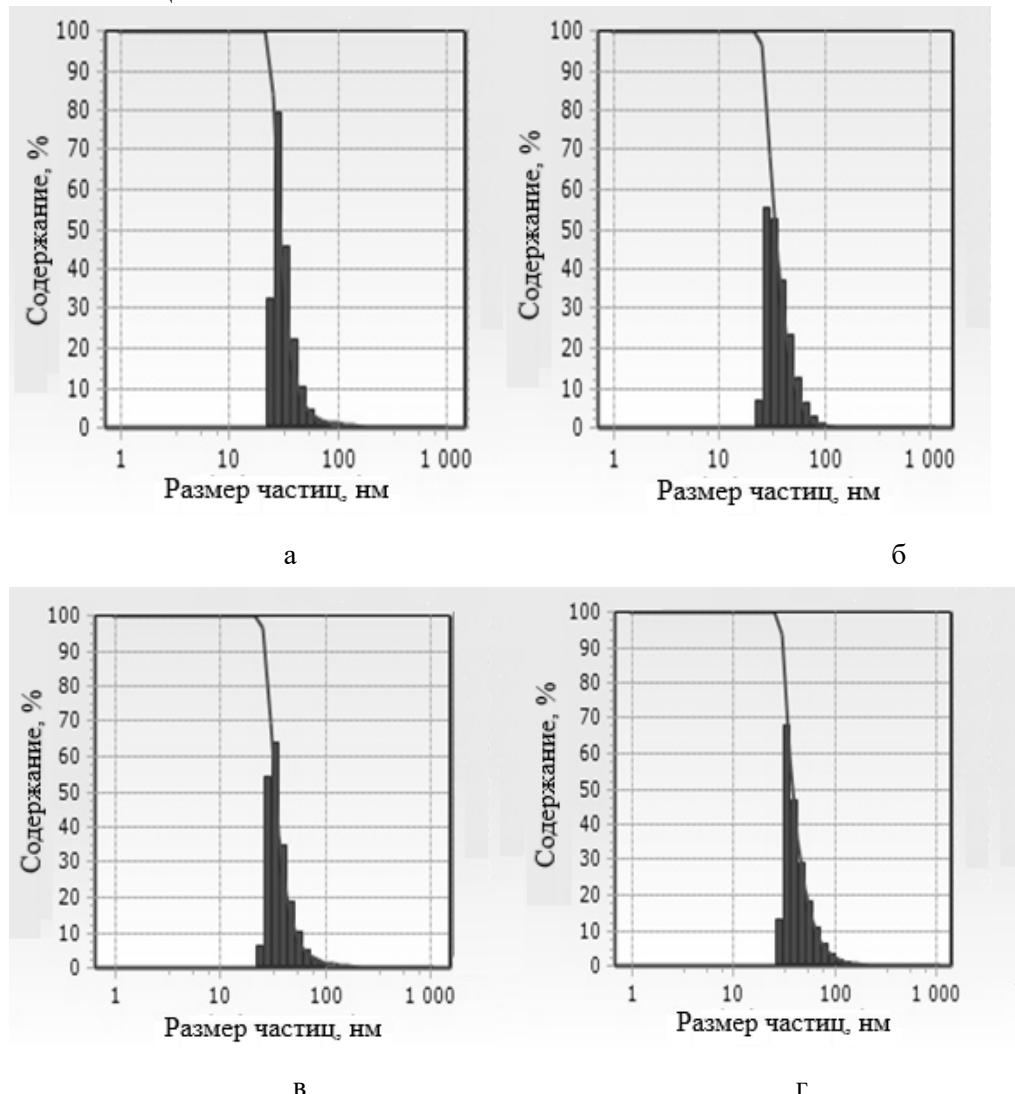


Рис. 4. Распределение частиц по размерам золя серебра в этаноле: исходный золь (а), концентрированный золь (б), «сухой» золь (в), «сухой» золь после концентрирования (г)

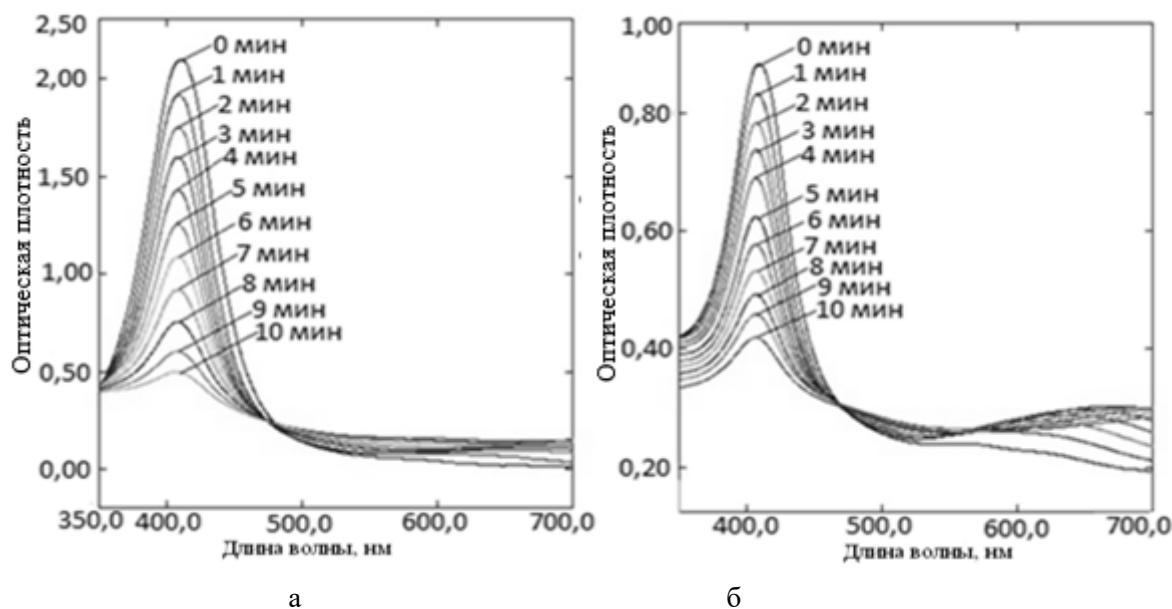


Рис. 5. Зависимость спектров поглощения золя серебра в хлороформе (а), «сухого» золя серебра в хлороформе (б) от времени облучения

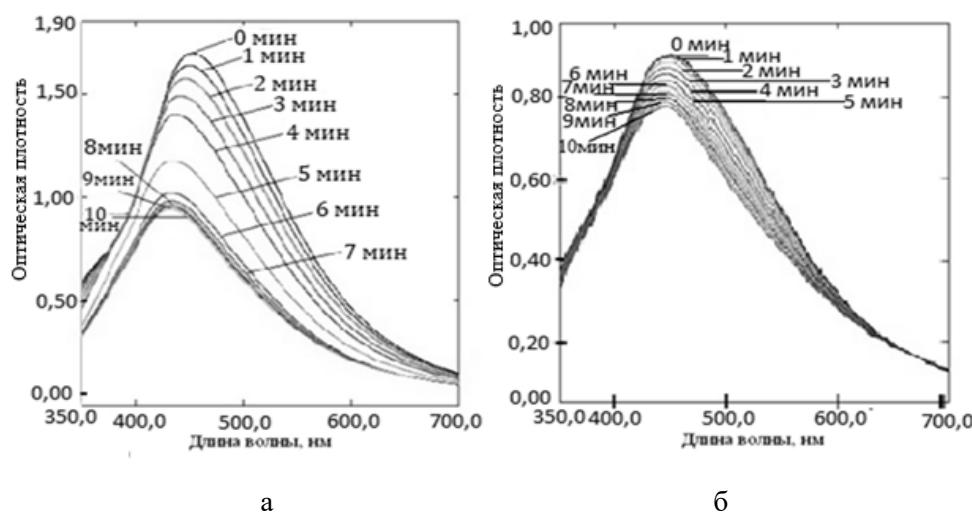


Рис. 6. Зависимость спектров поглощения золя серебра в этаноле (а), «сухого» золя серебра в этаноле (б) от времени облучения

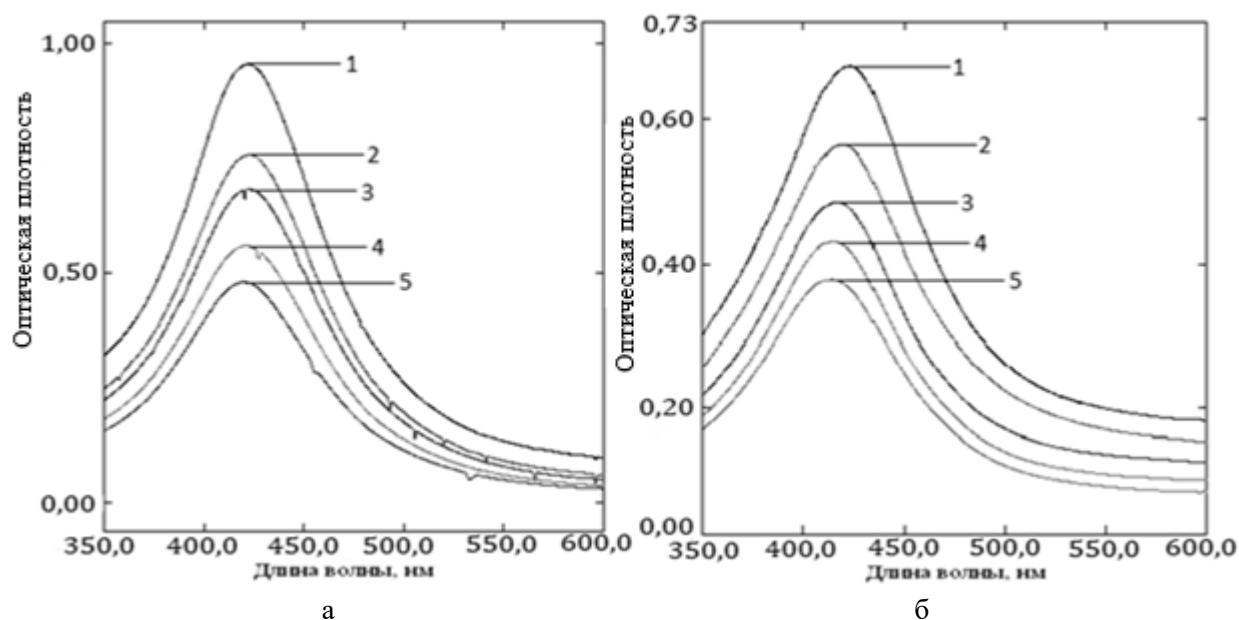


Рис. 7. Зависимость спектров поглощения золя серебра в хлористом метилене (а), «сухого» золя серебра в хлористом метилене (б) от времени облучения: 1 – 0 мин, 2 – 30 мин, 3 – 60 мин, 4 – 90 мин, 5 – 120 мин

Уменьшение оптической плотности в зависимости от времени УФ облучения для золя серебра в хлороформе и «сухого» золя серебра в хлороформе при максимумах поглощения 409 и 410 нм соответственно представлены на рис. 8.

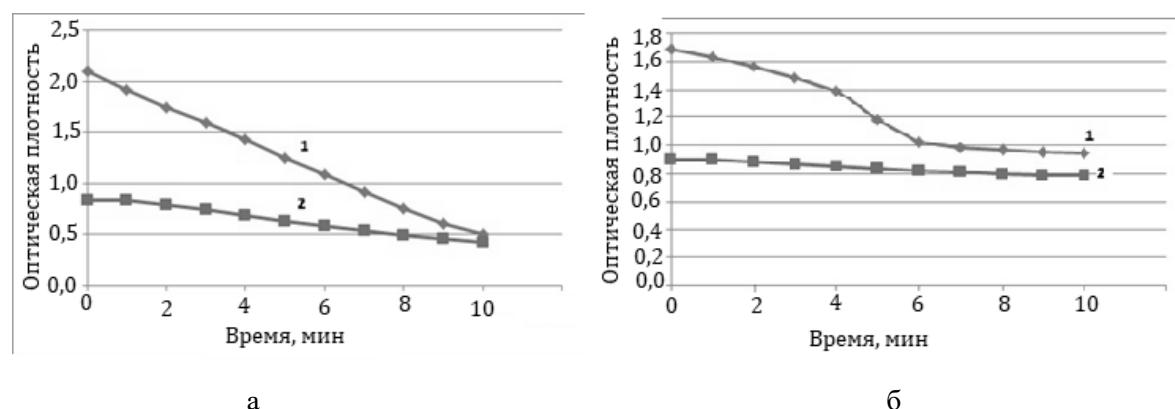


Рис. 8. Кинетические кривые зависимости оптической плотности от времени УФ облучения: а) 1 – золь серебра в хлороформе, 2 – «сухой» золь в хлороформе; б) 1 – золь серебра в этаноле, 2 – «сухой» золь серебра в этаноле

На этом же рисунке показана зависимость оптической плотности от времени УФ облучения для золя серебра в этаноле и «сухого» золя серебра в этаноле при максимумах поглощения 453 и 450 нм соответственно.

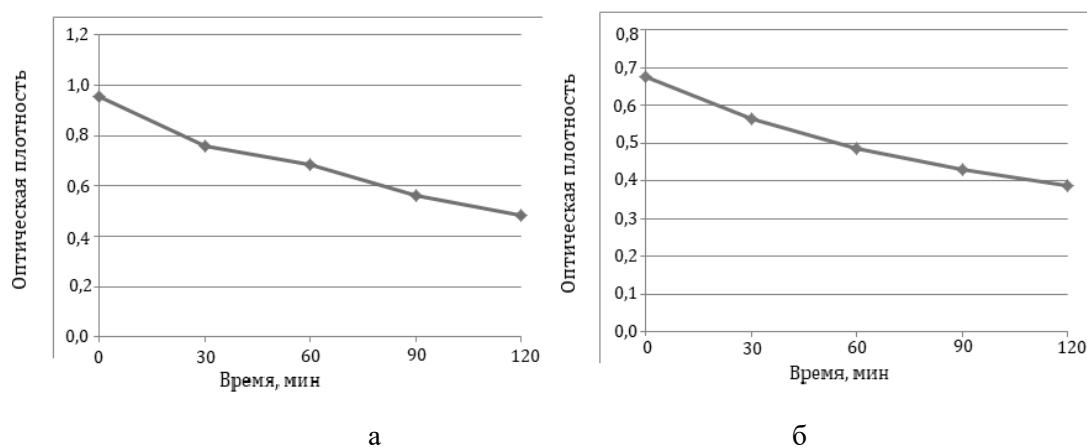


Рис. 9. Кинетические кривые зависимости оптической плотности от времени УФ облучения золя серебра в хлористом метилене (а), «сухого» золя серебра в хлористом метилене (б)

В целом исходные золи серебра проявили меньшую устойчивость к облучению по сравнению с «сухими» золями. Это связано с тем, что при воздействии УФ облучения на исследуемые золи возможны процессы деструкции, обусловленные возникновением электрических зарядов наночастиц, вызванных фотоэффектом, уменьшением сил взаимного отталкивания по причине сжатия адсорбционного слоя, а также частичным окислением серебра кислородом воздуха [14; 15]. «Сухой» золь серебра, выделенный из этанола, проявил большую устойчивость к облучению из всех исследуемых систем.

Заключение

Получены золи серебра в хлористом метилене, хлороформе и этиловом спирте при восстановлении нитрата серебра боргидридом натрия. Коллоидное состояние серебра в золях подтвердили спектрофотометрическим методом по полосе ППР в области длин волн 400 – 450 нм. Синтезированные золи охарактеризовали по размеру частиц и распределению частиц по размерам.

Свойства коллоидного состояния серебра, а также полидисперсность и размер частиц преобладающей фракции сохраняются для всех полученных золей при повышении концентрации путем частичного испарения растворителя. Путем полного испарения растворителя как для исходных, так и для концентрированных золей получили порошки стабилизированных золей серебра. Растворы порошков обладают поверхностным плазмонным резонансом, ультрамикрогетерогенной дисперсностью. Данные порошки получили название «сухие» золи серебра.

При УФ облучении полученных золей серебра установили понижение величины оптической плотности при максимуме поглощения, что соответствует уменьшению концентрации и устойчивости золей.

Литература

1. Ahmed S., Ahmad M., Swami B. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications a green expertise // Journal of Advanced Research. 2016. Vol. 7. – P. 17–28.
2. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Gorbunova M.V., Furletov A.A., Zolotov Yu A. Gold and silver nanoparticles in optical molecular absorption spectroscopy // Journal of Analytical Chemistry. 2019. Vol. 74, № 1. – P. 21–32.
3. Беспалов А.В., Иванова Я.О. Получение и устойчивость наноразмерных ча-

стиц серебра и палладия в среде N,N-диметилформамида, стабилизированных простым полиэфиром Лапрол 5003 // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 5. – С. 35–42.

4. Богачева Н.В., Тарбеева К.А., Огородова Н.Ю. Разработка пошаговой методики получения наночастиц серебра цитратным методом // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2020. Т. 63, № 5 – С. 65–69.

5. Богачева Н.В., Хасанишина З.Р., Тунева Н.А. Оценка перспективы использования наночастиц коллоидного серебра для инактивации *Helicobacter pylori* // Acta Biomedica Scientifica. 2021. Т. 6, № 5. – С. 81–91.

6. Крутиков Ю.А., Хина А.Г. Лекарственная устойчивость бактерий к действию наносеребра: молекулярные механизмы и возможные пути преодоления // Прикладная биохимия и микробиология. 2022. Т. 58, № 5. – С. 419–433.

7. Евстропьев Е.К., Никоноров Н.В., Саратовский А.С., Данилович Д.П. Влияние УФ облучения на формирование молекулярных кластеров серебра и их стабилизация растворов, композиционных и оксидных покрытий // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. Вып. 6. – С. 701–706.

8. Булавченко А.И., Демидова М.Г., Поповецкий П.С., Подлипская Т.Ю., Плюснин П.Е. Отделение избытка ПАВ от наночастиц серебра и золота в мицеллярных концентратах методом неводного электрофореза // Журнал физической химии. 2017. Т. 91, № 8. – С. 1344–1352.

9. Ремпель С.В., Кузнецова Ю.В., Герасимов Е.Ю., Ремпель А.А. Влияние облучения на свойства коллоидных наночастиц сульфида серебра (Ag_2S) // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. Вып. 8. – С. 1604–1611.

10. Коновалова Е.П., Томилин О.Б., Живечкова Л.А., Санаева Э. П., Никифоров Н.С., Акмаева Е. М., Суродеева О.М. Исследование кинетики коагуляции гидрозолей серебра в растворах электролитов // Вестник Морд. ун-та. 2015. Вып. 1. – С.40–48.

11. Brust M. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. – Р. 801–802.

12. Набережный Д.О., Блинов А.В., Серов А.В., Блинова А.А., Надеина А.С., Кравцов А.А. Исследование влияния параметров дисперсионной среды на устойчивость коллоидного серебра, стабилизированного четвертичными аммониевыми соединениями // Наука. Инновации. Технологии. 2016. № 3. – С. 59–68.

13. Карпов С.В., Герасимов В.С., Грачев А.С., Подавалова О.П., Слабко В.В. Экспериментальные проявления взаимосвязи локальной структуры агрегатов наночастиц серебра и их спектров поглощения // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69, № 2. – С. 190–200.

14. Беспалов А.В., Буцкиский В.Д. Исследование процессов агрегации золей серебра, стабилизированных простым полиэфиром Лапрол 5003 в изопропаноле // Известия вузов. Химия и химическая технология 2015. Т. 58, № 4. – С. 38–40.

15. Беспалов А.В., Иванова Я.О. Получение и устойчивость наноразмерных частиц серебра и палладия в среде N,N-диметилформамида, стабилизированных простым полиэфиром Лапрол 5003 // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 5.– С. 35–42.

Поступила в редакцию 29 июля 2023 г.
Принята 14 января 2024 г.

Properties of Silver Sols in Organic Solvents

E.P. Konovalova, L.V. Ryabkina, O.N. Denisova, E.N. Trushkova

Mordovia State University named after N. P. Ogarev; Russia, 430005, Saransk, Bolshevistskaya st., 68; konovalova-ep@yandex.ru

Abstract. The article considers obtaining stable silver sols in organic solvents and studies their stability under the UV irradiation. Polyvinylpyrrolidone for sol in ethyl alcohol and cetyltrimethylammonium bromide for sols in methylene chloride and chloroform were used as a stabilizer of silver nanoparticles. The colloidal state of silver dispersion was confirmed by spectrophotometric method. Sols were characterized by particle size and particle size distribution. By evaporation of the solvent, powders of stabilized silver sols were obtained – "dry" silver sol. Solutions of "dry" silver sols in methylene chloride, chloroform and ethanol retain a colloidal state. The particle size of the predominant fraction after dissolution in the corresponding solvent remains unchanged for silver sols in chloroform and ethanol, for silver sols in methylene chloride, the particle size increases. Under UV irradiation of the obtained sols, a decrease in the intensity of the surface plasmon resonance band was found, which corresponds to a decrease in the concentration of nanoparticles in solution and the stability of sols.

Keywords: sol, silver, stability, methylene chloride, chloroform, UV irradiation.

Received 29 July, 2023
Accepted 14 January, 2024