КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2024, том 86, № 2, с. 193–203

УДК 544.774.4

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОРГАНОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

© 2024 г. С. А. Воробьев[1, *], М. Ю. Флерко[1], С. А. Новикова[1], Е. В. Мазурова[1], Е. В. Томашевич[1], М. Н. Лихацкий[1], С. В. Сайкова[1, 2], А. С. Самойло[2], Н. А. Золотовский[3], М. Н. Волочаев[3, 4]

[1]*Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. Академгородок, д. 50, стр. 24, г. Красноярск, 660036 Россия*

[2]*Сибирский Федеральный университет, пр. Свободный, 79, г. Красноярск, 660041 Россия*

[3]*Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, ул. Академгородок, д. 50, стр. 38, г. Красноярск, 660036 Россия*

[4]*Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, г. Томск, 634050 Россия*

**e-mail: yekspatz@ya.ru*

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.
После доработки 06.12.2023 г.
Принята к публикации 06.12.2023 г.

Органозоли наночастиц серебра благодаря своим уникальным свойствам находят широкое применение в оптических и полупроводниковых устройствах, для создания электропроводящих и теплопроводящих пленок, в качестве катализаторов, антибактериальных материалов и пр. В данной работе предложен простой и высокопроизводительный метод получения органозолей серебра с концентрацией металла до 1800 г/л, содержащих наночастицы сферической формы с низкой полидисперсностью и медианным размером 9.1 нм, заключающийся в первоначальном получении гидрозолей наночастиц (НЧ) серебра с концентрацией более 30 г/л с последующим переводом НЧ в органическую фазу *о*-ксилола. С помощью комплекса физических методов исследования изучены закономерности экстракции серебряных наночастиц *о*-ксилолом в присутствии бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и этилового спирта и определены оптимальные условия процесса, в которых степень экстракции достигала 62.5%. Установлено, что анион брома, входящий в состав молекулы ЦТАБ, вызывал агрегацию некоторого количества наночастиц серебра с образованием в водной фазе осадка металлического серебра, содержащего на поверхности, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), до 4 ат. % бромид-ионов. Синтезированные в оптимальных условиях органозоли отличались стабильностью в течение более 7 месяцев и выдерживали многократно повторяющиеся циклы высушивания и редиспергирования. На основе органозолей серебра получены металлические пленки с электропроводностью около 68500 См/см, которая возрастала до 412000 и 509500 См/см (87.8% от электропроводности объемного серебра) после их термической обработки при 150 и 250°С соответственно.

Ключевые слова: наночастицы серебра (НЧ), концентрированные органозоли серебра, фазовый перенос наночастиц, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электропроводящие пленки серебра

DOI: 10.31857/S0023291224020047, **EDN:** DHIANB

ВВЕДЕНИЕ

Органические золи наночастиц серебра могут быть использованы для производства оптических устройств, химических и биологических сенсоров, катализаторов, антибактериальных материалов, чернил для 2D- и 3D-печати, композитных материалов и многого другого [1–7].

Среди множества способов получения органозолей серебра наибольшую популярность приобрел метод фазового переноса, заключающийся в первоначальном получении гидрозолей наночастиц серебра с последующим переводом частиц в органическую фазу с использованием поверхностно-активных веществ и так называемых “катализаторов переноса” [8–15]. Для получения гидрозолей водные растворы $AgNO_3$ восстанавливают действием $NaBH_4$ [8, 9], формамида [11], гидразина [12] и других восстановителей. В качестве органических растворителей применяют толуол [10],

$CHCl_3$ [11], циклогексан [12], гексадециламин [13], метанол [14, 15] и пр. Для стабилизации полученных гидрозолей и повышения эффективности переноса используют формамид, олеиновую кислоту, бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), NaCl, тиолы, гексиламин, додециламин и др. [8–15].

Такой подход позволяет легко контролировать размеры и морфологию наночастиц, а также относительно просто их выделять и очищать от примесей путем селективного переноса в органическую фазу. Однако в большинстве представленных в литературе методик и патентов концентрация наночастиц серебра в исходных гидрозолях и получаемых из них органозолях редко превышает 0.5–1 г/л. Использование таких низкопроизводительных методик синтеза приводит к снижению эффективности и рентабельности их производства и необходимости утилизации и переработки большого количества отработанных растворов.

Ранее нами на основе цитратно-сульфатной методики (т.н. метод Кери Ли [16]) была разработана простая и высокопроизводительная технология синтеза однородных, агрегативно стабильных и высококонцентрированных дисперсий серебра с концентрацией металла от 30 до 2100 г/л [17–20]. Целью данной работы являлось изучение особенностей процесса переноса НЧ Ag^0 из водной фазы в *о*-ксилол в присутствии бромида цетилтриметиламмония, а также закономерностей изменения физико-химических свойств наночастиц серебра при переходе от гидрозолей к материалам на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соли $AgNO_3$, $Na_3Cit \cdot 5.5H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ от Химреактивснаб, *о*-ксилол от ЭКОС-1, ЦТАБ от Fluka, этиловый спирт 95% от “Константа-Фарм М”. Все использованные в работе реактивы имели квалификацию х.ч. или о.с.ч. и дополнительной очистке не подвергались. Водные растворы реактивов готовили непосредственно перед проведением экспериментов с применением деионизированной воды качества Milli-Q.

Синтез наночастиц металлического серебра проводили при перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 200 об./мин при комнатной температуре. К смеси водных растворов $FeSO_4$ (50 мл; 1.08 М) и натрия лимоннокислого (70 мл; 1.36 М) приливали раствор $AgNO_3$ (50 мл; 0.6 М), после чего реакционную смесь продолжали перемешивать еще в течение 5 мин. В результате реакции происходило осаждение черно-коричневого осадка коагулированных наночастиц серебра:

$$FeSO_4 + Na_3Cit + AgNO_3 \rightarrow FeCit + Na_2SO_4 + NaNO_3 + Ag\downarrow \quad (1)$$

Для их очистки от растворимых продуктов реакции и непрореагировавших реагентов коагулят центрифугировали в течение 5 мин на скорости 1000 об/мин, осадок отделяли и пептизировали в 25 мл воды, вновь вызывали коагуляцию наночастиц действием раствора цитрата натрия (25 мл; 0.3 М) и снова центрифугировали. Операции коагуляция – центрифугирование – пептизация повторяли 3–4 раза, после чего осадок пептизировали в исходном объеме деионизированной воды. Очищенные таким образом гидрозоли содержали менее 3 масс.% цитрата натрия и следовое количество ионов железа.

Для экстракции наночастиц в органическую фазу к 20 мл очищенного гидрозоля серебра добавляли деионизированную воду и другие реактивы до итоговой концентрации серебра 0.2–0.6 М, этилового спирта 0–6 М, ЦТАБ 2.5–20.0 мМ, после чего приливали 5–40 мл *о*-ксилола, аккуратно перемешивали в течение 15 мин и центрифугировали 5 мин при скорости 2000 об./мин. После центрифугирования наблюдалось разделение смеси на верхний органический слой темно-желтого цвета и бесцветный водный слой с некоторым количеством черного осадка на дне. Органическую фазу отделяли путем декантирования. Растворитель удаляли при пониженном давлении при 30°С до концентрации металла в органозоле 1800 г/л или полного высыхания образца. Осадок тщательно промывали деионизированной водой и высушивали при комнатной температуре на воздухе без доступа света.

Для определения концентрации серебра в гидро- и органозолях 1 мл коллоидного раствора выдерживали при 150°С до полного удаления растворителя, стакан охлаждали до комнатной температуры и приливали 2 мл концентрированной азотной кислоты для растворения серебра. Раствор повторно упаривали при 150°С до появления белых кристаллов $AgNO_3$. Стакан охлаждали до комнатной температуры, растворяли кристаллы $AgNO_3$ в воде, добавляли $Fe(NO_3)_3$ и титровали фиксанальным раствором 0.1 М KSCN при перемешивании до появления устойчивой розовой окраски. На основании полученных результатов рассчитывали степень экстракции как отношение числа моль серебра, перешедшего в органическую фазу, к начальному числу моль серебра в гидрозоле.

Анализ стабильности органозолей к циклически повторяющимся стадиям высушивание – пептизация проводили путем полного удаления растворителя из 1 мл органозоля под вакуумом и обработки полученного осадка 1 мл *о*-ксилола. После четырех циклов отбирали 5 мкл органозоля, разбавляли 20 мл *о*-ксилола и записывали электронные спектры поглощения (ЭСП).

Для получения проводящих пленок на сухое обезжиренное покровное стекло размером

24 × 24 мм (ООО “МиниЛаб”) наносили 20 мкл концентрированного органозоля серебра методом Doctor Blade Coating [21] и высушивали на воздухе. Для подготовки стеклянные пластинки поочередно обрабатывали 2 М NaOH, спиртом и ацетоном в УЗ ванне в течение 10 мин, тщательно промывая деионизированной водой после каждой стадии, после чего пластинки сушили на воздухе. Полученная пленка имела типичный серебристый цвет и обладала значительной электропроводностью. Пленки выдерживали при температуре от 100 до 250°С в течение 2 ч в атмосфере воздуха в программируемой лабораторной печи LF-15/13-V2 (LOIP, Россия). Образцы нагревали в печи со скоростью 10°С/мин до заданной температуры, выдерживали в течение 2 ч, после чего выключали печь, оставляя в ней образцы на 5–12 ч до их охлаждения до 40–60°С, после чего извлекали. Электропроводность пленок до и после отжига измеряли четырехзондовым методом с помощью мультиметра ST-2258C (JG, Китай). Проводили не менее 20 замеров, погрешность не превышала 2%. Средние толщины пленок были оценены по данным растровой электронной микроскопии по 5–10 измерениям сколов с различных участков.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) были записаны с использованием монохроматического излучения Al Kα (1486.6 эВ) на спектрометре SPECS (SPECS, Германия), оборудованном анализатором PHOIBOS150 MCD–9. Давление в аналитической камере – 10^{-9} мБар. Исследование методом динамического рассеяния света (DLS) золей наночастиц проводили с помощью спектрометра Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) под углом рассеяния 173° в стеклянной ячейке при температуре 25°С. Спектры оптического поглощения были записаны в диапазоне длин волн 190–760 нм в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см на приборе AvaSpec2048L (Avantes, Нидерланды). Микрофотографии наночастиц были получены на электронном просвечивающем микроскопе HT7700 (Hitachi, Япония) с ускоряющим напряжением 80 кВ. Статистика распределения частиц по размеру по данным ПЭМ была оценена из 3032 и 991 изображений для исходного гидрозоля и органозоля соответственно. Исследование методом растровой электронной микроскопии было проведено на приборе SU3500 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Рентгенофазовый анализ (РФА) высушенных образцов проводили с использованием Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Япония) с применением монохроматического Cu Kα излучения. Идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных PDF-4. Уточнение параметров ячейки и определение размеров области когерентного рассеяния (ОКР) проводились в ПО Topas-3 при помощи метода Ритвельда. ИК-Фурье спектры таблеток, содержащих 1 г KBr и 2 мг высушенных образцов, были записаны с помощью Фурье-спектрометра Vector 22 (Bruker, Германия). Термогравиметрические измерения (ТГ/ДТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) были проведены на синхронном термическом анализаторе SDT Q600 с ИК-Фурье приставкой анализа отходящих газов Nicolet 380 в интервалах температур от 25 до 1000°С при скорости нагрева 20°С/мин в окислительной (N_2 80 об. %, O_2 20 об. %) атмосфере и расходе газа 50 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение оптимальных условий экстракции наночастиц серебра о-ксилолом

В предварительных исследованиях экстракции наночастиц серебра из водной фазы *о*-ксилолом изучали добавки различных типов органических соединений: додекантиола, додецилсульфата натрия, аллиламина, октиламина, децилметиламина, диоктиламина и др. Однако удовлетворительный результат был получен лишь при использовании катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ).

В качестве органической среды для экстракции испытывались также *н*-алканы C_6H_{14}, C_7H_{16}, C_8H_{18}, C_9H_{20}, $C_{10}H_{22}$ и $C_{11}H_{24}$, однако эффективность экстракции достигала менее 10% при прочих равных условиях. Использование канцерогенных бензола и толуола не рассматривалось. *О*-ксилол показал наибольшую эффективность в процессе экстракции, являясь при этом слаболетучим, имеющим умеренную токсичность и относительно низкую розничную стоимость (~500 р/л).

Исходные гидрозоли серебра с концентрацией 30 г/л имели значение pH 8.3 и значение дзета-потенциала –35 мВ [20]. Отрицательный заряд поверхности наночастиц серебра, вероятно, обусловлен специфической адсорбцией цитрат-анионов. При этом, как установлено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, табл. 1, рис. 5), для компенсации заряда в двойном электрическом слое присутствуют катионы натрия, которые при обработке бромидом

Таблица 1. Атомные концентрации (%) элементов на поверхности наночастиц серебра: исходных, после экстракции и не экстрагирующихся *о*-ксилолом

Образец	Ag	O	C	Br	N	Na
Гидрозоль	13.0	29.4	51.5	–	–	6.1
Органозоль	5.7	6.2	86.3	–	1.8	–
Осадок	19.0	6.0	71.3	3.7	–	–

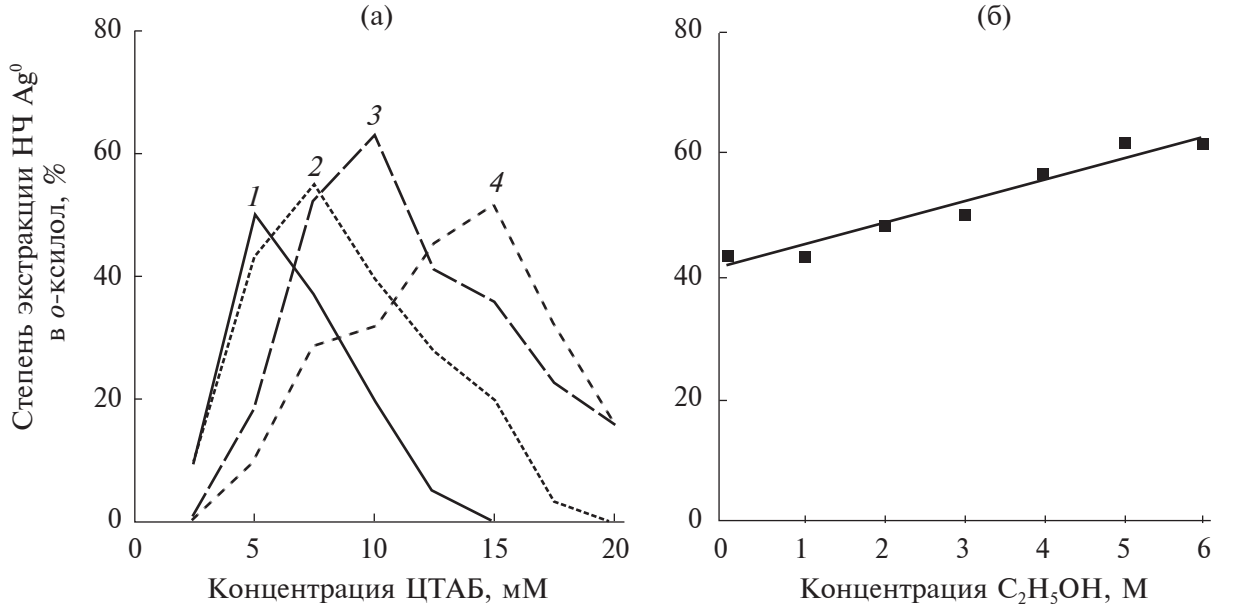

Рис. 1. Влияние концентраций ЦТАБ (а) и этилового спирта (б) на степень экстракции серебра от исходной концентрации Ag^0: *1* – 0.2; *2* – 0.3; *3* – 0.4; *4* – 0.5 М. [а – ($C_{C_2H_5OH}$ = 2 М, $V_{ксилол}:V_{золь}$ = 2); б – (C_{Ag} = 0.4 М, $C_{ЦТАБ}$ = = 15 мМ, $V_{ксилол}:V_{золь}$ = 2)].

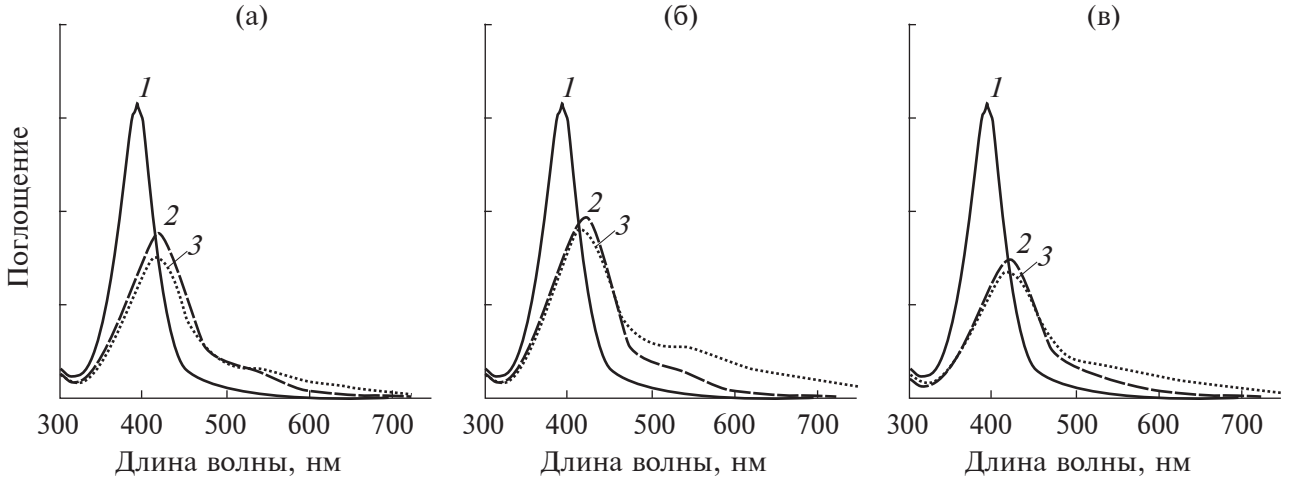

Рис. 2. Оптические спектры поглощения: *1* – исходного гидрозоля, *2* – свежеполученного органозоля и *3* – органозоля после четырех последовательных стадий высушивания и пептизации. $C_{ЦТАБ}$, мМ: а – 7.5; б – 10; в – 12.5.

цетилтриметиламмония замещаются катионами $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$ (на поверхности НЧ серебра в органозоле присутствуют атомы азота и отсутствуют атомы натрия – табл. 1). Это, вероятно, повышает гидрофобность поверхности наночастиц серебра, что способствует их переходу в фазу *о*-ксилола (рис. 1а).

Однако при дальнейшем увеличении количества ЦТАБ для всех изученных концентраций серебра степень его экстракции резко снижается, а в гидрозоле наблюдается появление черного осадка.

Степень экстракции наночастиц (рис. 1б) возрастала практически линейно с ростом концентрации этилового спирта от 0 до 6 М. Вероятно, молекулы этилового спирта выступали в качестве “катализаторов переноса”, уменьшая поверхностное натяжение на поверхности раздела фаз *о*-ксилол – вода и облегчая переход наночастиц в органическую фазу [15].

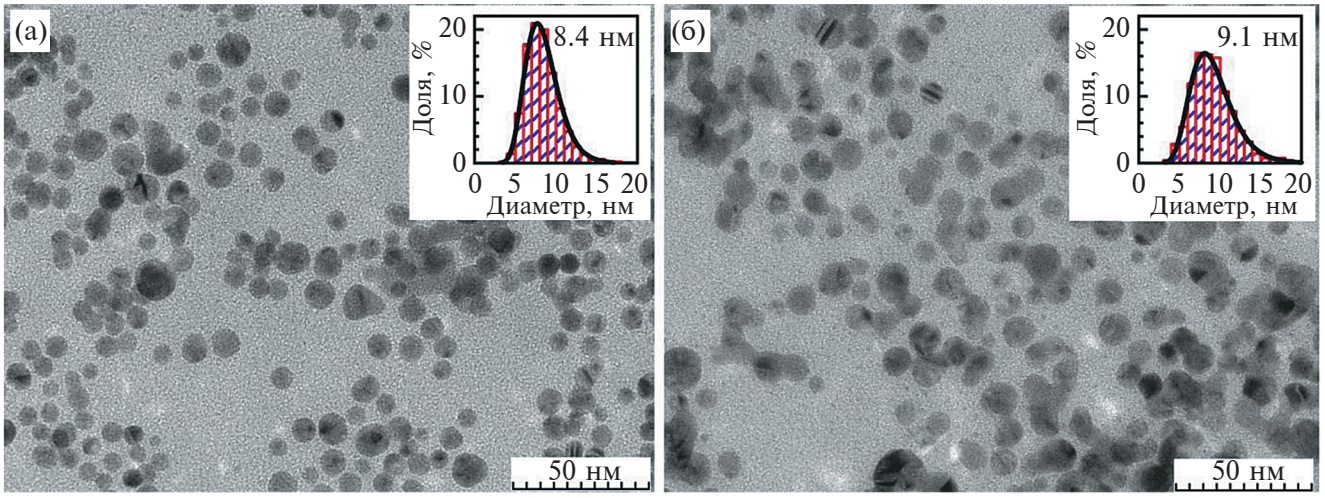

Рис. 3. Микрофотографии (ПЭМ) и соответствующие гистограммы распределения по размерам наночастиц в исходном гидрозоле (а) и после их экстракции *о*-ксилолом (б).

Зависимости степени экстракции от концентрации ЦТАБ при различных отношениях объемов $V_{ксилол}:V_{золь}$ в интервале 0.5–2 (не приведено) близки между собой и подобны кривым, представленным на рис. 1б. Однако при снижении $V_{ксилол}:V_{золь}$ до 0.25 происходило резкое снижение степени экстракции. Максимальная степень извлечения НЧ (62.5%) наблюдалась при $V_{ксилол}:V_{золь} = 2$, концентрация наночастиц серебра в исходном гидрозоле – 0.4 М, ЦТАБ – 10 мМ и этанола – 2 М.

На рис. 2 (кривые *1*) представлены электронные спектры поглощения исходного гидрозоля серебра, которые содержат характерную для наночастиц Ag^0 полосу поверхностного плазмонного резонанса (ППР) с максимумом при 393 нм [17, 18]. Однако после экстракции металла *о*-ксилолом (кривые *2*) происходило снижение интенсивности максимума ППР, что связано с уменьшением концентрации НЧ Ag в органической фазе по сравнению с концентрацией в гидрозоле, а также смещение максимума к 416–423 нм и появление плеча в интервале 510–540 нм, вероятно, вызванного агрегацией частиц. Батохромный сдвиг максимума ППР обусловлен не увеличением размера наночастиц (что подтверждается данными ПЭМ), а изменением их оптических свойств в результате адсорбции катиона цетилтриметиламмония [13].

Полученные в оптимальных условиях (C_{Ag} = = 0.4 М, $C_{ЦТАБ}$ = 10 мМ, $V_{ксилол}:V_{золь} \geqslant 0.5$; $C_{C_2H_5OH}$ = = 2 М) органозоли выдерживали высушивание под вакуумом при комнатной температуре и могли быть повторно редиспергированы в *о*-ксилоле несколько раз подряд. При этом (рис. 2, кривые *3*) за четыре цикла высушивание – редиспергирование происходило лишь незначительное уширение максимума ППР и рост интенсивности плеча при 510–540, связанный с небольшим увеличением доли агрегированных НЧ. Высокая стабильность полученных органозолей позволила путем удаления части растворителя повысить концентрацию металла в них до 1800 г/л, при этом золи сохраняли свою устойчивость в течение более 7 мес.

Исследование гидро- и органозолей серебра

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3), исходные гидрозоли серебра содержали наночастицы, имеющие близкую к сферической форму и медианный размер 8.4 нм. После экстракции в фазу *о*-ксилола форма частиц практически не изменилась. Распределение частиц по размерам в органозоле, как и в гидрозоле, имело логнормальный характер, что свидетельствует о наличии некоторого количества агрегатов. Медианный размер частиц после перехода в органическую фазу незначительно увеличился до 9.1 нм.

Рентгенофазовый анализ (рис. 4а) всех полученных образцов подтвердил наличие в них только одной фазы металлического серебра (JCPDS, 4-0783). Уточнение дифрактограмм по методу Ритвельда показало, что область когерентного рассеяния (ОКР) для исходных наночастиц равна 7.7 ± 0.1 нм, а после их экстракции *о*-ксилолом увеличивается до 11.7 ± 0.1 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ. Осадок, образующийся в водной фазе в ходе экстракции, также являлся фазой чистого металлического серебра, однако ОКР в этом образце составила 71.3 ± 0.8 нм, что, вероятно, обусловлено процессами оствальдовского созревания [23].

ИК-спектры (рис. 4б) исходных наночастиц серебра содержат широкую полосу поглоще-

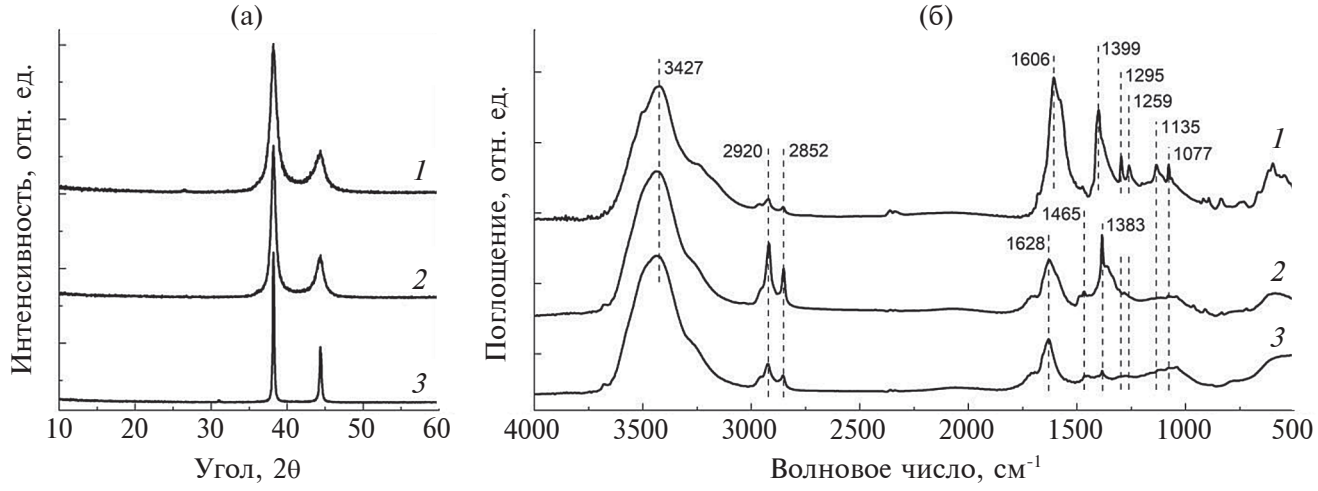

Рис. 4. РФА (а) и ИК-Фурье спектры (б) высушенных образцов исходных гидрозолей серебра (кривая *1*), органозолей серебра (кривая *2*) и не переходящего в фазу *о*-ксилола осадка (кривая *3*).

ния, характерную для валентных колебаний адсорбированной воды и структурных ОН-групп (3427 $см^{-1}$), асимметричных и симметричных валентных колебаний С–Н (2920 и 2852 $см^{-1}$), асимметричного колебания С–ОН (1295 и 1077 $см^{-1}$), растяжения С–О (1135 $см^{-1}$) и валентных колебаний С–О (1259 $см^{-1}$), симметричного и асимметричного колебания COO^- (1606 и 1399 $см^{-1}$) карбоксильных групп [18, 24]. Группа слабых полос в районе 980–820 не могла быть достоверно идентифицирована. Наличие в образце алифатических, гидроксильных и карбоксильных групп подтверждает адсорбцию цитрат-ионов на поверхности наночастиц, что и обеспечивает их стабильность во множественных процессах коагуляции – пептизации.

После обработки этанолом, ЦТАБ и экстракции происходило закономерное возрастание интенсивности полос поглощения колебаний связи С–Н при 2920 и 2852 $см^{-1}$, а также появление слабых полос деформационных колебаний для связи $C–N^+$ при 1465 $см^{-1}$. Кроме того, наблюдалось снижение относительной интенсивности полос симметричного и асимметричного растяжения COO^- и их сдвиг в область 1628 и 1383 $см^{-1}$. Однако не исключено и наложение на полосу 1628 $см^{-1}$ характерной полосы поглощения ножничных колебаний воды при 1636 $см^{-1}$. По всей видимости, происходило изменение характера и силы связывания карбоксильных групп цитрата с поверхностью наночастиц и уменьшение их количества при обработке ЦТАБ [18, 24]. В ИК-спектрах осадка наблюдалось значительное снижение интенсивности полосы поглощения для С–Н колебаний и практически полное исчезновение всех остальных полос, кроме полосы поглощения при 1628 $см^{-1}$.

Полученные результаты подтверждаются данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Обзорные спектры содержали линии Ag, O, C, Br, N и Na (табл. 1, рис. 5а). Наличие на поверхности исходных наночастиц серебра ионов натрия, как обсуждалось ранее, связано с адсорбцией цитрата натрия.

Поверхность НЧ Ag^0 в органической фазе содержит более высокие концентрации углерода и более низкие кислорода, чем в гидрозолях, а также атомы азота, что обусловлено адсорбцией ЦТАБ. Поскольку линии брома на поверхности данного образца отсутствуют, вероятно, катионы цетилтриметиламмония замещают Na^+ в ДЭС. Осадок серебра, образовавшийся в водной фазе в ходе экстракции, напротив, содержит бромид-ионы, вероятно, вследствие их адсорбции на поверхности наночастиц, что приводит к их агрегации и седиментации [22].

Линия Ag $3d_{5/2}$ (рис. 5б) в спектре исходных наночастиц имела энергию связи около 368.2 эВ, характерную для металлического серебра [20]. Однако в органозоле наблюдалось смещение энергии связи до 367.5 эВ, видимо, связанное с адсорбцией четвертичного аммониевого катиона на поверхности частиц или поверхностным окислением серебра [25]. В осадке серебра энергия связи составляла 367.9 эВ, что может соответствовать образованию некоторого количества AgBr на поверхности частиц [26].

Линия углерода С 1*s* (рис. 5в) в спектре исходных наночастиц серебра содержала сигналы алифатического углерода при 285.0 эВ (С–Н, С–С), спиртовых групп при 286.5 эВ (R–OH) и карбоксильных групп при 288.6 эВ (COO^-) от адсорбированного цитрата натрия [27–29]. После обработки

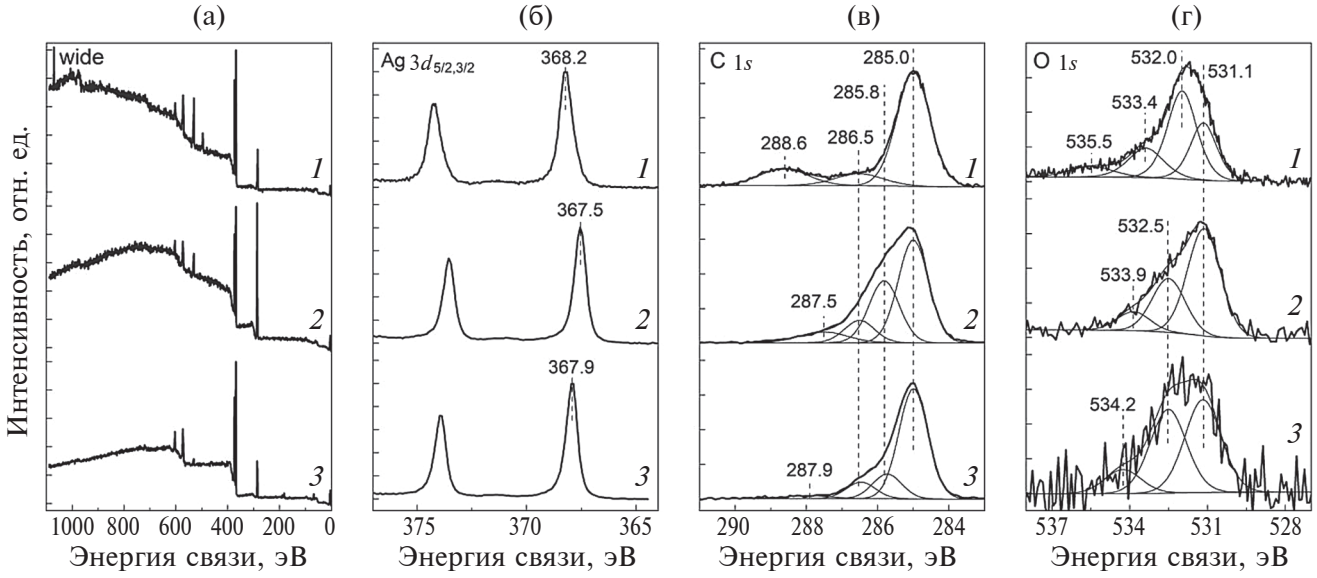

Рис. 5. РФЭ-спектры обзорные (а), Ag 3*d* (б), C 1*s* (в) и O 1*s* (г) исходных наночастиц серебра (кривая *1*), органозолей (кривая *2*) и осадка (кривая *3*), образующегося в гидрозоле в ходе экстракции.

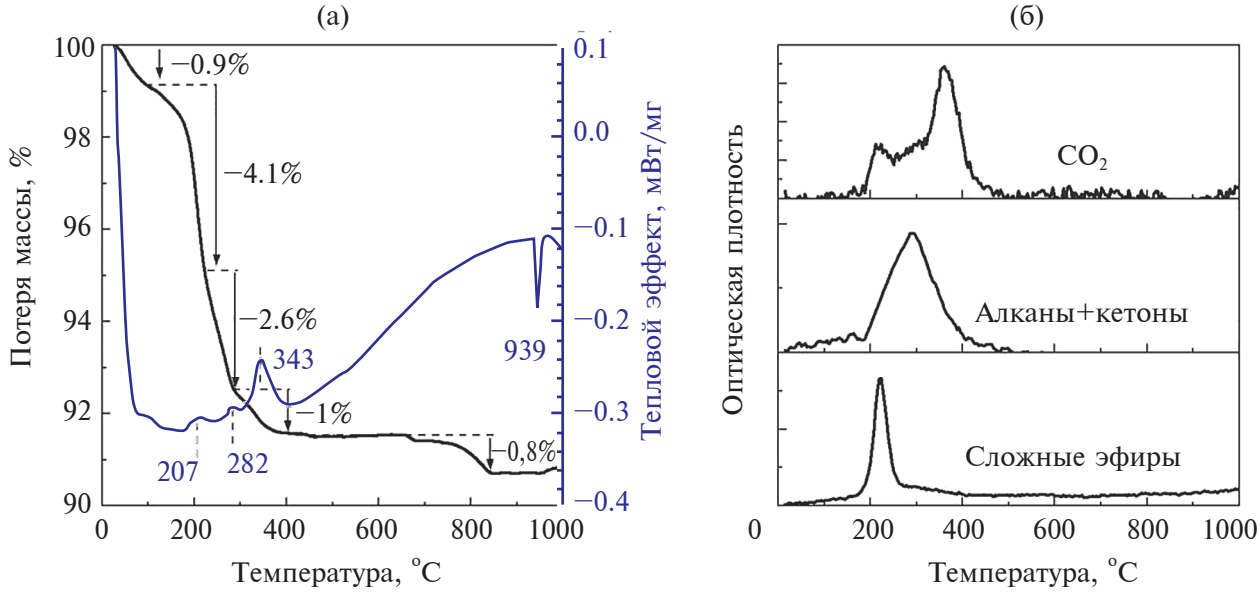

Рис. 6. Результаты термического исследования высушенных органозолей НЧ серебра (а) и зависимости интенсивности ИК-сигналов отходящих газов от температуры (б).

растворами ЦТАБ в спектрах появлялась компонента углерода, связанного с азотом при 285.8 эВ (C–N^+), снижение относительного вклада COO^- и R–OH групп и уменьшение энергии связи до 287.5 эВ для COO^-. Это также может указывать на сорбцию катиона цетилтриметиламмония на поверхности наночастиц.

Линия O 1*s* (рис. 5г) исходных наночастиц содержала компоненты, отвечающие кислороду OH-групп (531.1 эВ), $–COO^-$ групп (532.0 эВ), спиртовой группы R–OH (533.4 эВ) и адсорбированной воды (535.5 эВ) [17–20]. После обработки растворами ЦТАБ энергия связи оставшихся на поверхности групп возрастала до 532.6 эВ ($–COO^-$) и 533.9 эВ (R–OH), вероятно, вследствие переноса электронной плотности от сорбированного катиона цетилтриметиламмония к атому кислорода в $–COO^-$ – группе [30].

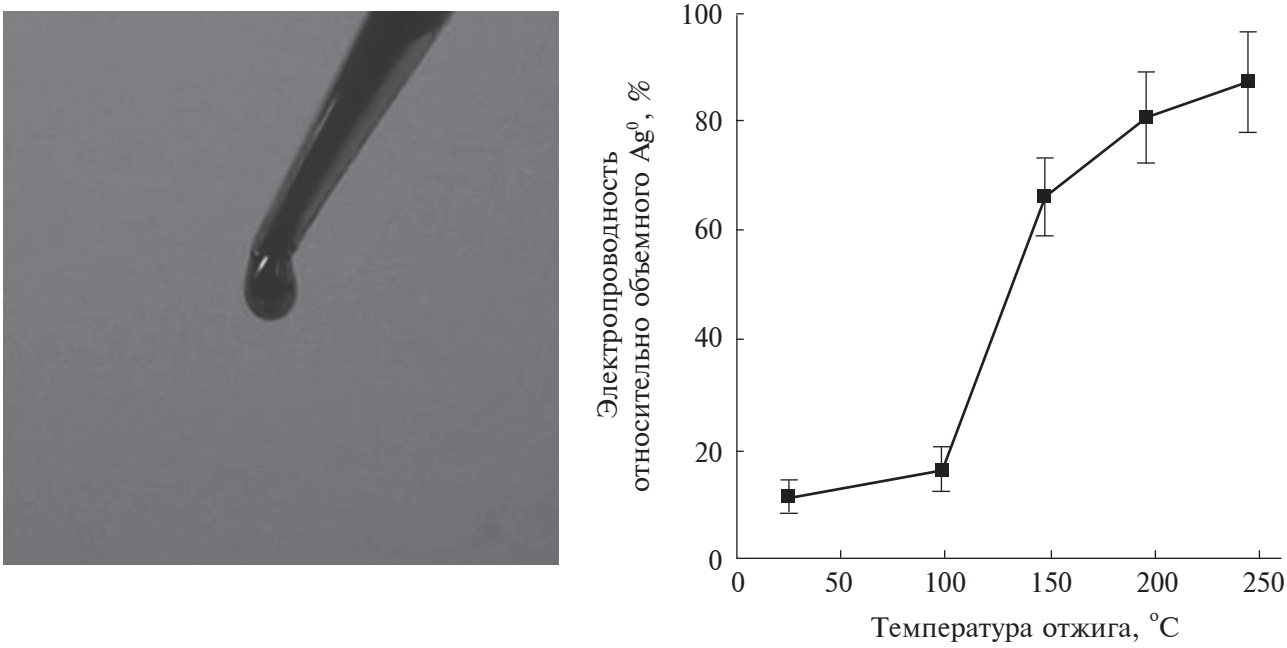

Рис. 7. Внешний вид капли органозоля с концентрацией металла 1800 г/л и зависимость удельной электропроводности относительного объемного серебра полученных пленок от температуры отжига.

Исследование пленок, полученных осаждением органозолей серебра

Кривые ТГ и ДСК высушенного органозоля, снятые в воздушной атмосфере, представлены на рис. 6а. На кривой ТГ в интервале температур от 25 до 400°C наблюдалось несколько ступеней потери массы, сопровождающихся слабовыраженными на сильном эндотермическом фоне экзотермическими максимумами при 207 и 282°C, а также экзоэффектом при 343°C. При $T < 100$°C происходило удаление растворителя. Анализ отходящих газов (рис. 6б) фиксировал удаление сложных эфиров в интервале 180–260°C (максимум при 220°C), смеси алканов и/или кетонов в интервале 190–390°C (максимум при 290°C) и углекислого газа в интервале 180–400°C. Указанные вещества являются продуктами термического разложения и частичного окисления остатков растворителя и адсорбированных на поверхности наночастиц органических соединений. Снижение массы образца на 0.8% в интервале температур 660–850°C протекало без выраженных тепловых эффектов и не было зарегистрировано в ИК-спектрах. Выраженный эндоэффект на кривой ДСК при 939°C, не сопровождающийся изменением массы, соответствовал плавлению наночастиц серебра, что, вследствие размерных эффектов, почти на 23°C ниже температуры плавления объемного серебра [31].

Полученные органозоли серебра с концентрацией 800–1000 г/л наносили на сухую обезжиренную поверхность покровного стекла по методике Doctor Blade Coating [21]. После испарения *о*-ксилола при комнатной температуре оставалось пятно с типичным металлическим блеском и низким электрическим сопротивлением (около 68500 См/см). Полученные пленки имели хорошую адгезию к поверхности и при необходимости могли быть смыты *о*-ксилолом или гексаном. По данным РЭМ (рис. 8), пленки имели одинаковую толщину (1 мкм), незначительную шероховатость и были образованы агломератами субмикронного размера, состоящими из более мелких частиц. Было установлено, что за одну процедуру нанесения в результате увеличения объема органозоля, наносимого на единицу площади подложки, могут быть получены более толстые пленки (до 20 мкм).

При нагреве полученных пленок на воздухе (рис. 7) в течение 2 ч уже при 100°C происходило изменение цвета поверхности на матово-белый и увеличение удельной электропроводности до 76164 См/см (25°C). С дальнейшим ростом температуры отжига до 150°C удельная электропроводность увеличивалась почти в 6 раз и достигала значения 411939 См/см, что составляет 66.4% от электропроводности объемного образца серебра при данной температуре.

После отжига исходных пленок в течение 2 ч при температуре 250°C происходило уменьшение толщины пленок почти в 2 раза, вызванное спеканием исходных наночастиц с образованием хорошо выраженной тонкой структуры, образованной субмикронными частицами серебра, обладающей

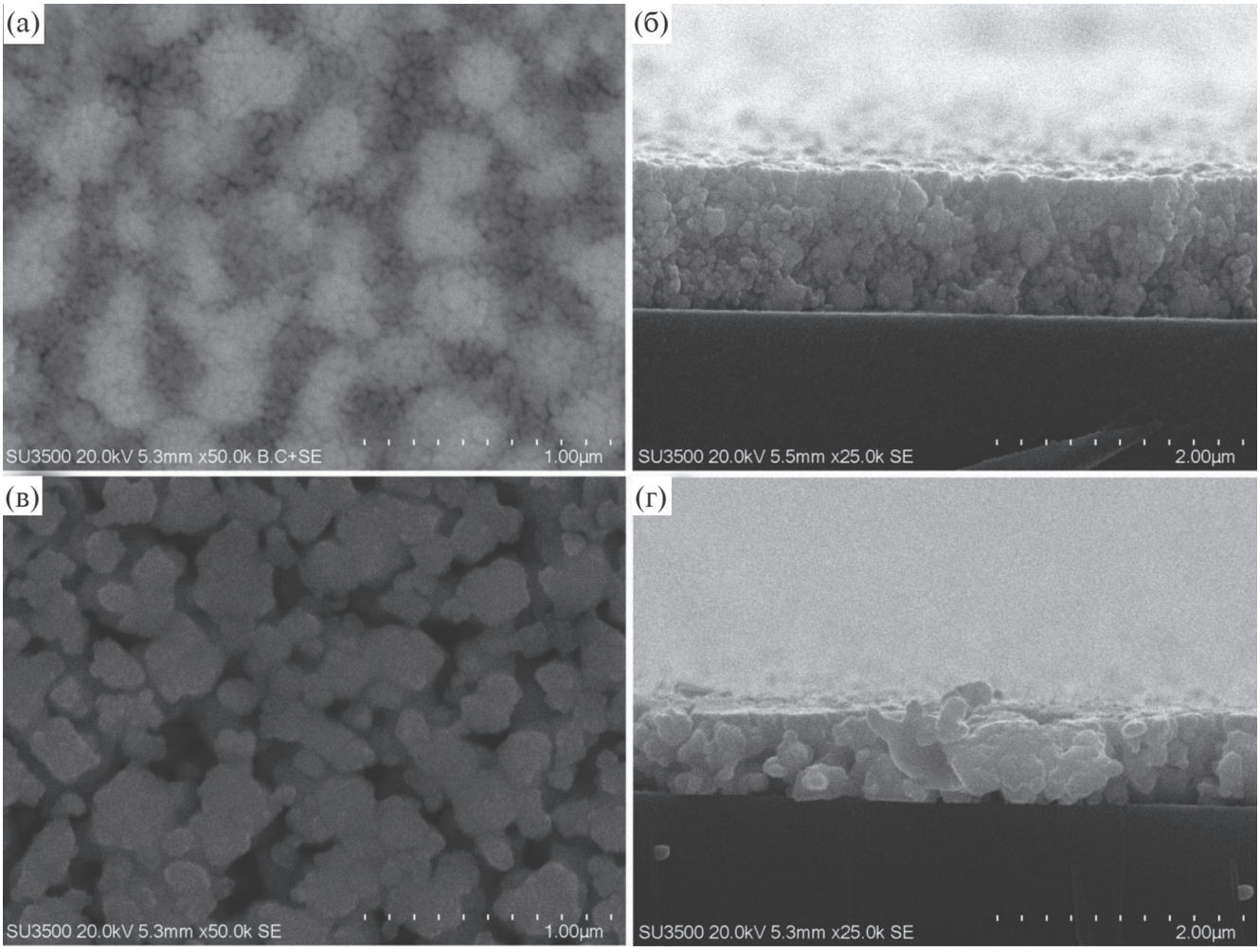

Рис. 8. РЭМ микрофотографии поверхности (а, в) и поперечного среза (б, г) пленок до (а, б) и после (в, г) отжига при 250°C.

незначительной пористостью. При этом электропроводность пленок достигала 509500 См/см, что соответствует 87.8% от электропроводности объемного серебра. Стоит отметить, что, по литературным данным, при термической обработке при 250°C [32] или лазерном спекании [33] проводящих чернил из наночастиц серебра достигнутое значение удельной электропроводности полученного материала редко превышает 20% от проводимости объемного серебра.

ВЫВОДЫ

В данной работе с использованием модифицированного цитратно-сульфатного метода (метод Кери Ли) синтезированы гидрозоли наночастиц металлического серебра с медианным размером частиц 8.4 нм и концентрацией от 30 г/л, стабилизированные цитрат-ионами и продуктами его частичного распада. Полученные гидрозоли применялись для *изучения особенностей процесса переноса НЧ серебра в фазу о*-ксилола в присутствии бромида цетилтриметиламмония и этилового спирта. Методами РФЭС, ИК-спектроскопии и термического анализа установлено, что в процессе экстракции катион цетилтриметиламмония замещал катион натрия в адсорбционном слое на поверхности наночастиц серебра, увеличивая их гидрофобность и облегчая переход в фазу *о*-ксилола (степень экстракции 62.5%). При этом размер и морфология наночастиц практически не изменялись. Полученные органозоли серебра оставались стабильными на протяжении четырех последовательных циклов высушивания и редиспергирования в *о*-ксилоле и могли быть сконцентрированы путем частичного удаления растворителя до содержания металла 1800 г/л.

Полученные на основе органозолей серебряные пленки до обжига имели электропроводность около 68500 См/см, которая возрастала более чем

в 6.0 и 7.4 раза после их термической обработки при 150 и 250°C соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке базового проекта ИХХТ СО РАН FWES-2021-0014 и Федеральной программы “Приоритет 2030” с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. This research was financially supported by the basic project FWES-2021-0014 of ICCT SB RAS and the Federal program “Priority 2030” using the equipment of the Krasnoyarsk regional center for collective use of the Federal Research Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Facibeni A.* Silver Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications. Jenny Stanford Publishing.: Dubai, 2023. 264 p. https://doi.org/10.1201/9781003278955
2. *Prasher P., Sharma M.* Silver Nanoparticles: Synthesis, Functionalization and Applications. Bentham Science Publishers.: Singapore, 2022. 138 p. https://doi.org/10.2174/9789815050530122010l
3. *Настулявичус А.А., Кудряшов С.И., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* Лазерная генерация коллоидных наночастиц в жидкостях: ключевые процессы лазерного диспергирования и основные характеристики наночастиц // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 2. С. 200–218. https://doi.org/10.31857/S0023291223600037
4. *Боровикова С.А., Шафигулина А.Д., Ревина А.А., Буряк А.К.* Исследование наночастиц серебра, синтезированных в обратных мицеллах, методами эксклюзионной хроматографии и лазерной десорбции/ионизации // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 6. С. 695–704. https://doi.org/10.31857/S0023291222600444
5. *Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Тихонов В.Е., Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н.* Формирование наночастиц серебра в водных растворах олигохитозанов // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 1. С. 114–122. https://doi.org/10.31857/S0023291221010146
6. *Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Зайцева А.В., Тихонов В.Е.* Влияние молекулярной массы восстановителя (хитозана) на синтез дисперсий наночастиц серебра и свойства кольцевых осадков, формирующихся при испарении капель этих дисперсий // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 6. С. 668–676. https://doi.org/10.31857/S0023291220060208
7. *Vorobyev S.A., Novikova G.V., Demina A.V., Shidlovskiy I.P., Volochaev M.N.* Synthesis and synergistic effect of antibacterial composites based on concentrated hydrosols of silver nanoparticles combined with cephalosporins antibiotics // Inorganic Chemistry Communications. 2022. V. 144. P. 109862. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109862
8. *Yang J., Lee J.Y., Ying J.Y.* Phase transfer and its applications in nanotechnology // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 1672–1696. https://doi.org/10.1039/B916790K
9. *Wei W., Gu B.* Preparation and characterization of silver nanoparticles at high concentrations // ACS Symposium Series. 2004. V. 878. P. 1–14. https://doi.org/10.1021/bk-2004-0878.ch001
10. *Sarathy K.V., Raina G., Yadav R.T., Kulkarni G.U., Rao C.N.R.* Thiol-derivatized nanocrystalline arrays of gold, silver, and platinum // The Journal of Physical Chemistry B. 1997. V. 101. № 48. P. 9876–9880. https://doi.org/10.1021/jp971544z
11. *Sarkar A., Kapoor S., Mukherjee T.* Oleic acid-assisted phase transfer of nanosized silver colloids // Research on Chemical Intermediates. 2010. V. 36. P. 403–410. http://dx.doi.org/10.1007/s11164-010-0150-5
12. *Wang X., Chen Y.* A new two-phase system for the preparation of nearly monodisperse silver nanoparticles // Materials Letters. 2008. V. 62. № 28. P. 4366–4368. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.07.034
13. *Nath S., Ghosh S.K., Praharaj S., Panigrahi S., Basu S., Pal T.* Silver organosol: Synthesis, characterisation and localised surface plasmon resonance study // New Journal of Chemistry. 2005. V. 29. № 12. P. 1527–1534. https://doi.org/10.1039/B508730A
14. *Cho S.T.*, inventor; Hospira, Inc., assignee. Microneedles for minimally invasive drug delivery. United States patent US 8,591,624 B2. 2013 Nov 26.
15. *Kubo H., Ohshima Y., Nakamura N., Noguchi H., Taniuchi J., Makita Y.*, inventor; *Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.*, assignee. Nano-sized silver particle ink, nano-sized silver particle sintered body, and method for producing nano-sized silver particle ink. United States patent US 2017/0215279 A1. 2017 Jul 27.
16. *Lea M.C.* Allotropic forms of silver // Amer. J. Sci. 1889. V. 3. № 222. P. 476–491. https://doi.org/10.2475/ajs.s3-37.222.476
17. *Vorobyev S.A., Likhatski M.N., Romanchenko A.S., Fetisova O.Y., Kazachenko A.S., Volochaev M.N., Mikhlin Y.L.* Fabrication of extremely concentrated silver hydrosols without additional stabilizers // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. V. 8.

№ 46. P. 17225–17233.
https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06006

18. *Vorobyev S.A., Likhatski M.N., Romanchenko A.S., Ivanenko T.Y., Masharova D.A., Volochaev M.N., Mikhlin Y.L.* The influence of the reaction conditions on the size of silver nanoparticles in Carey Lea's concentrated sols // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2020. V. 13. № 3. P. 372–384.
https://doi.org/10.17516/1998-2836-0190
19. *Vorobyev S., Vishnyakova E., Likhatski M., Romanchenko A., Nemtsev I., Mikhlin Yu.* Reactivity and chemical sintering of Carey Lea silver nanoparticles // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 11. P. 1525.
https://doi.org/10.3390/nano9111525
20. *Mikhlin Y., Vorobyev S., Saikova S., Vishnyakova E., Romanchenko A., Zharkov S., Larichev Yu.* On the nature of citrate-derived surface species on Ag nanoparticles: Insights from X-ray photoelectron spectroscopy // Applied Surface Science. 2018. V. 427. P. 687–694.
https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.026
21. *Krebs F.C.* Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2009. V. 93. № 4. P. 394–412.
https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004
22. *Вишнякова Е.А., Сайкова С.В., Николаева Р.Б., Михлин Ю.Л.* Синтез анизотропных наночастиц серебра и изучение их сенсорных свойств // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 2. С. 192.
23. *Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* О механизме процесса "Дижестивного созревания" // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 7. С. 1073–1077.
https://doi.org/10.31857/S0044453720070146
24. *Bichara L.C., Lanús H.E., Ferrer E.G., Gramajo M.B., Brandan S.A.* Vibrational study and force field of the citric acid dimer based on the SQM methodology // Advances in Physical Chemistry. 2011. V. 2011. P. 347072.
https://doi.org/10.1155/2011/347072
25. *Mikhlin Y.L., Vishnyakova E.A., Romanchenko A.S., Saikova S.V., Likhatski M.N., Larichev Y.V., Tuzikov F.V., Zaikovskii V.I., Zharkov S.M.* Oxidation of Ag nanoparticles in aqueous media: Effect of particle size and capping // Applied Surface Science. 2014. V. 297. P. 75–83.
https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.081
26. *Fang J., Zhao H., Liu Q., Zhang W., Gu J., Su Y., Abbas W., Su H., You Z., Zhang D.* AgBr/diatomite for the efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B. // Journal of Nanoparticle Research. 2018. V. 20. P. 61.
https://doi.org/10.1007/s11051-018-4151-4
27. *Park J.W., Shumaker-Parry J.S.* Structural study of citrate layers on gold nanoparticles: Role of intermolecular interactions in stabilizing nanoparticles // Journal of American chemical society. 2014. V. 136. № 5. P. 1907–1921.
https://doi.org/10.1021/ja4097384
28. *Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A., Stadnichenko A.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Anikeeva O.B.* Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology // Applied Surface Science. 2012. V. 258. № 17. P. 6272–6280.
https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.021
29. *Okpalugo T.I.T., Papakonstantinou P., Murphy H., McLaughlin J., Brown N.M.D., Okpalugo T.I.T.* High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs // Carbon. 2005. V. 43. № 1. P. 153–161.
https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.033
30. *Cheng Z., Tang S.W., Feng J., Wu Y.* Biosynthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles using *Flos Sophorae Immaturus* extract // Heliyon. 2022. V. 8. № 8. P. e10010.
https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10010
31. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
32. *Полеева Е.В., Арымбаева А.Т., Булавченко О.А., Плюснин П.Е., Демидова М.Г., Булавченко А.И.* Получение серебряных электропроводящих пленок из электрофоретических концентратов, стабилизированных сорбитана моноолеатом и бис(2–этилгексил) сульфосукцинатом натрия в н-декане // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 3. С. 346–353.
https://doi.org/10.31857/S0023291220030076
33. *Поповецкий П.С., Арымбаева А.Т., Бордзиловский Д.С., Майоров А.П., Максимовский Е.А., Булавченко А.И.* Синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц серебра в обратных эмульсиях бис(2–этилгексил) сульфосукцината натрия и получение на их основе проводящих покрытий методом селективного лазерного спекания // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 4. С. 501–507.
https://doi.org/10.1134/S0023291219040116