

УДК 544.77.054.6

## ДВУХСТАДИЙНАЯ МЕТОДИКА ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

© 2026 г. М. Ю. Флерко<sup>1,\*</sup>, С. А. Воробьев<sup>1</sup>, С. А. Новикова<sup>1</sup>,  
А. С. Самойло<sup>2</sup>, Д. В. Карпов<sup>1</sup>, М. Н. Волочаев<sup>3, 4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. Академгородок, д. 50, стр. 24, г.  
Красноярск, 660036 Россия

<sup>2</sup>Сибирский Федеральный университет, пр. Свободный 79, г. Красноярск, 660041 Россия

<sup>3</sup>Институт физики им. Киренского СО РАН, ул. Академгородок, д. 50, стр. 38, г.  
Красноярск, 660036 Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина  
36, г. Томск, 634050 Россия

\*e-mail: [mflerko@list.ru](mailto:mflerko@list.ru)

Поступила в редакцию 23.09.2025 г.

После доработки 10.11.2025 г.

Принята к публикации 10.11.2025 г.

Цитратно-сульфатный метод синтеза наночастиц серебра благодаря своей простоте и высокой эффективности мог бы быть использован для массового производства наноматериалов, однако полученные золи серебра сильно загрязнены продуктами реакции. Для решения этой проблемы в данной работе предложена двухстадийная методика глубокой очистки полученных золей серебра от примесей, не приводящей к их агрегации. На первой стадии очистки золи серебра циклически подвергали коагуляции растворами цитрата натрия, декантации и пептизации в деионизованной воде. На второй стадии, оставшиеся растворенные примеси удаляли путем деионизации смесью «слабого» катионита в «Н»-форме и анионита в «ОН»-форме. По данным просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, атомно-эмиссионной спектроскопии и ИК спектроскопии от стадии к стадии очистки повышается чистота, стабильность и однородность наночастиц по размеру.

Очищенные золи серебра с концентрацией до 250 г/л сохраняют стабильность более месяца и путем упаривания могут быть сконцентрированы до 2145 г/л дисперсий, имеющих низкую вязкость и аддитивную зависимость плотности от концентрации.

*Ключевые слова:* наночастицы серебра, гидрозоли, коагуляция, очистка, деионизация, цитрат-ион, иониты, Purolite C104 plus, Purolite A847

## Two-Stage Method for Deep Purification of Concentrated Silver Nanoparticle Sols

© 2026 M. Yu. Flerko, S. A. Vorobyev, S. A. Novikova, A. S. Samoilo, D. V.

Karpov and M.N. Volochaev

The citrate-sulfate method for the synthesis of silver nanoparticles, owing to its simplicity and high efficiency, could be employed for large-scale production of nanomaterials. However, the resulting silver sols are heavily contaminated with reaction by-products.

To address this issue, the present study proposes a two-stage purification procedure for thorough removal of impurities from the synthesized silver sols without inducing their aggregation. In the first purification stage, the silver sols were subjected to cyclic coagulation with sodium citrate solutions, followed by decantation and peptization in deionized water. In the second stage, the remaining dissolved impurities were eliminated through deionization using a mixture of a “weak” cation-exchange resin in the «H»- form and an anion-exchange resin in the «OH»- form.

According to transmission electron microscopy (TEM), X-ray phase analysis (XRD), atomic emission spectroscopy (AES), and infrared (IR) spectroscopy, the purity, stability, and size uniformity of the nanoparticles improved progressively with each purification stage.

The purified silver sols, with concentrations up to 250 g/L, retained their stability for over a month and could be concentrated by evaporation to 2145 g/L dispersions, which exhibited low viscosity and an additive relationship between density and concentration.

*Keywords:* silver nanoparticles, hydrosols, coagulation, purification, deionization, citrate ion, ion exchangers, Purolite C104 Plus, Purolite A847

## ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) серебра используются для производства гетерогенных катализаторов [1,2], антимикробных покрытий [3–6], сенсорных и фотонных устройств [7–10], тепло- и токопроводящих материалов и др. [11–13]. Высококонцентрированные золи серебра имеют перспективу прямого применения в качестве теплопроводящих флюидов и «чернил» для печатной электроники [11–16].

В последние годы предложено множество подходов к синтезу наночастиц серебра, включая химические, фотохимические, плазмохимические и «зелёные» методы восстановления [1, 2, 17, 18]. Среди них наибольшее распространение получили так называемые «мокрые» химические методы, обеспечивающие контролируемое получение частиц различной формы и размера [19–22]. Однако ввиду склонности частиц к агрегации типичная концентрация НЧ в получаемых золях редко превышает 0.05–1.0 г/л [11,12]. Низкая концентрация НЧ в растворе требует их выделения и очистки, что снижает рентабельность массового производства и применения. Использование высокомолекулярных стабилизаторов позволяет повысить концентрацию частиц до 10-100 г/л путем формирования на поверхности трудноудаляемой оболочки, но ограничивающей потенциал их применения [11, 12, 22].

Уникальным исключением является метод, предложенный Carey Lea в 1889 году, в котором нитрат серебра восстанавливают раствором цитратного комплекса железа (II) [16, 23]. В ходе восстановления образуются сферические наночастицы серебра размером 5–15 нм, обладающие высокой однородностью, коллоидной стабильностью и выходом до 60 г на литр реакционной смеси. Данный метод мог бы стать основой для промышленного производства наночастиц серебра, однако в реакционной среде на 1 г продукта приходится до 9 г ионных соединений  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и цитрата ( $\text{Cit}^{3-}$ ). Для удаления примесей Carey Lea предложил использовать циклически повторяющиеся акты коагуляции НЧ

серебра растворами  $\text{NaNO}_3$ , центрифугирования, декантации и пептизации частиц в дистиллированной воде. Хотя такой подход эффективно удаляет растворённые примеси, он способствует агрегации частиц, степень которой со временем увеличивается [14, 15, 24]. Аналогичные проблемы наблюдались и при использовании ультрафильтрационных методов очистки [24].

Ранее нами было показано, что применение в качестве коагулянта водного раствора цитрата натрия ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ) позволяет предотвратить агрегацию частиц в процессе очистки золей [13–15]. Предполагаемый механизм стабилизации связан с модификацией структуры двойного электрического слоя (ДЭС) поверхности частиц. Сорбция цитрат-аниона в плотной части ДЭС наночастиц приводит к росту электрохимического потенциала частиц и, в итоге, к повышению стабильности коллоидной системы [26–28].

Целью данной работы является поиск оптимальных условий эффективной очистки золей наночастиц серебра, создание на их основе концентрированных коллоидных систем и исследование их свойств.

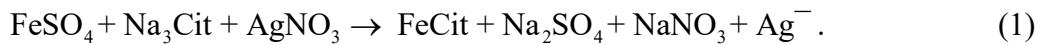
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соли  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$  приобретенные в «Химреактивснаб» (Россия). Все использованные в работе реактивы имели квалификацию х.ч. или о.с.ч. и дополнительной очистке не подвергались. Для приготовления водных растворов и промывки использовали деионизованную воду качества Milli-Q.

В экспериментах по ионному обмену использовали «слабые» гелевые иониты со сшитой полиакриловой матрицей Purolite C104 plus и Purolite A847 производства «Purolite International Ltd», и «сильные» гелевые иониты со сшитой стирол-дивинилбензольной матрицей АВ-17-8 и КУ-2 от ООО «Смолы». Аниониты АВ-17-8 и Purolite A847 переводили

в «OH<sup>-</sup>» форму путем последовательной обработки 1 М HCl, трехкратной обработки 1 М раствором NaOH в течение 1 ч с интенсивной промывкой деионизованной водой до нейтральной среды после каждой стадии. Катиониты КУ-2 и Purolite C104plus переводили в «H<sup>+</sup>» форму путем трехкратной обработки 1 М HCl в течение 1 ч и интенсивной промывки водой до нейтральной реакции. Иониты сушили в сушильном шкафу при 40°C до постоянной массы. Определение статической обменной емкости ионитов (СОЕ, ммоль\*экв/г) проводили по 0.1 М HCl, как описано в [29-30]. Емкости СОЕ для AB-17-8 «OH<sup>-</sup>», КУ-2 «H<sup>+</sup>», Purolite A847 «OH<sup>-</sup>» и Purolite C104plus «H<sup>+</sup>» составили 1.3, 4.1, 5.1 и 12.5 ммоль\*экв/г соответственно.

Для синтеза НЧ серебра к смеси водных растворов FeSO<sub>4</sub> (25 мл; 1.08 М) и Na<sub>3</sub>Cit (30 мл; 1.36 М) при перемешивании (200 об/мин) быстро приливали раствор AgNO<sub>3</sub> (25 мл; 0.6 М), после чего смесь выдерживали при перемешивании в течение 5 мин. В результате синтеза происходило образование черно-коричневого осадка коагулированных НЧ серебра:



Двухстадийная очистка гидрозолей серебра от растворимых продуктов реакции осуществлялась по схеме, представленной на Рис. 1. На первой стадии производились циклически повторяющиеся операции (до 5 циклов) центрифугирования НЧ (5 мин, 1000 об/мин), пептизации осадка в деионизованной воде путем интенсивного встряхивания и повторной коагуляции раствором Na<sub>3</sub>Cit ( $C_{\text{Na}_3\text{Cit}} = 0.1\text{--}0.5 \text{ M}$ ;  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}} = 1\text{--}3$ ). На второй стадии проводили ионообменное удаление остаточных примесей преимущественно Na<sub>3</sub>Cit смесью «сильных» ионитов AB-17-8 «OH<sup>-</sup>», КУ-2 «H<sup>+</sup>» или «слабых» ионитов Purolite A847 «OH<sup>-</sup>» и Purolite C104plus «H<sup>+</sup>». Остаточную концентрацию цитрата натрия оценивали по удельной электропроводности золей серебра соотнося ее с калибровочными кривыми для растворов Na<sub>3</sub>Cit. К 10 мл золя добавляли рассчитанную массу смеси предварительно

вымоченных в воде ионитов и при постоянном перемешивании наблюдали за изменением электропроводности и pH растворов.

**Рис. 1.** Схема синтеза и двухстадийной очистки НЧ серебра

Концентрацию серебра определяли методом Фольгарда [31]. Для этого 1 мл раствора НЧ упаривали досуха, растворяли в 2 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и упаривали при 120°C до сухих солей  $\text{AgNO}_3$ . Стакан охлаждали до комнатной температуры, кристаллы  $\text{AgNO}_3$  растворяли в воде и титровали фиксанальным раствором 0.1 н  $\text{KSCN}$  в присутствии  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  до появления устойчивой розовой окраски. Концентрацию железа в растворах образцов определяли методом ИСП-АЭС с использованием спектрометра iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, США).

Микрофотографии наночастиц были получены на электронном просвечивающем микроскопе HT7700 (Hitachi, Япония) с ускоряющим напряжением 80 кВ. Статистика распределения частиц по размеру для каждого образца была оценена по данным 1500 изображений наночастиц, обработанных с помощью программы ImageJ. Исследование методом растровой электронной микроскопии было проведено на приборе SU3500 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Распределение частиц по размеру в коллоидных растворах определяли методом лазерной дифракции на приборе Bettersizer S3 Plus (Bettersize Instruments LTD, Китай). Рентгенофазовый анализ (РФА) высущенных образцов проводили с использованием Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Япония) с использованием монохроматического  $\text{Cu} \text{ K}\alpha$  излучения. Идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных PDF4. Уточнение параметров ячейки и определение размеров области когерентного рассеяния (ОКР) проводилось в ПО Topas3 при помощи метода Ритвельда. Для записи ИК-спектров образцов готовили таблетки,

содержащие 1 г KBr и 2 мг высушенного образца. Запись спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия). Плотность концентрированных гидрозолей оценивали, путем взвешивания 1 мл раствора на аналитических весах при комнатной температуре. Вязкость высококонцентрированных гидрозолей серебра измеряли при  $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$  с использованием реометра microVisc HVROC-L (RheoSense, США) на чипе с глубиной канала 50 мкм в диапазоне скоростей сдвига 200–4000  $\text{с}^{-1}$ . Оптические спектры поглощения разбавленных гидрозолей серебра были записаны на приборе AvaSpec2048L (Avantes B.V., Нидерланды) с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### ПЕРВАЯ СТАДИЯ ОЧИСТКИ (КОАГУЛЯТИВНАЯ)

Оптический спектр поглощения гидрозолей серебра содержат т.н. полосу поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в области 380–480 нм, интенсивность ( $I$ ), положение ( $\lambda$ ) и ширина на полувысоте (FWHM), которой сильно зависят от концентрации, размера и формы частиц [4, 32]. Для простоты восприятия, полученные зависимости  $I$ ,  $\lambda$  и FWHM от числа циклов очистки были представлены в виде 2D карт на Рис. 2.

На Рис. 2а видно, что при фиксированной концентрации раствора  $\text{Na}_3\text{Cit}$  (0.4 М), используемого для коагуляции и различных объемных отношениях  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}}$ , наибольшая интенсивность ППР ( $I$ ) находится при отношении  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}} = 1$ , указывая на наименьшие потери образца на I стадии очистки (коагулятивной). В то время как при отношении  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}} < 1$ , как мы полагаем, не достигается концентрация, необходимая для эффективной коагуляции частиц, а при  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}} > 1$  происходит унос наночастиц с избыточным количеством декантируемого раствора. При этом (Рис. 2б, 2в) во всем диапазоне отношений  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}}$  от стадии к стадии происходит уменьшение ширины на

полувысоте (FWHM) и синее смещение положения максимума ППР ( $\lambda$ ), указывая на уменьшение полидисперсности среднего размера частиц. По всей видимости, происходит своеобразное «фракционирование» частиц путем коагуляции частиц близких по свойствам (размер, дзета-потенциал и др.), удалением с промывными водами наименее стабильных и крупных агрегатов, а также насыщением стабилизирующей цитратной оболочки частиц [15, 19–22, 33–34].

Исследование влияния концентрации  $\text{Na}_3\text{Cit}$  при фиксированном отношении  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}} = 1$  (Рис. 2г) также подтвердило, что наибольшая интенсивность ППР ( $I$ ) сохраняется при использовании для коагуляции 0.4 М растворов  $\text{Na}_3\text{Cit}$ . Из Рис. 2д, 2е видно, что как и в предыдущем случае от стадии к стадии происходит уменьшение величины (FWHM) и синее смещение ( $\lambda$ ) максимума ППР, связанное с снижением полидисперсности и повышением агрегативной стабильности частиц.

**Рис. 2.** Влияние отношения  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}}$  при  $C_{\text{Na}_3\text{Cit}} = 0.4$  М (а–в) и концентрации  $\text{Na}_3\text{Cit}$  при  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}} = 1$  (г–е) на интенсивность поглощения (а, г), ширину на полувысоте (б, д) и длину волны максимума ППР (в, е)

После 4 последовательных циклов очистки с использованием 0.4 М растворов  $\text{Na}_3\text{Cit}$  и при отношении  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}} = 1$  остаточное содержание  $\text{Na}_3\text{Cit}$  в продукте доходит до  $\sim 10\%$ . Поэтому для заключительного 5 цикла очистки была рассмотрена возможность использования более разбавленных 0.1–0.3 М растворов  $\text{Na}_3\text{Cit}$ . Из Рис. 3а видно, что эффективность осаждения наночастиц серебра в диапазоне концентраций  $\text{Na}_3\text{Cit}$  0.2–0.3 М снижается медленнее относительно его остаточной концентрации в продукте. Так при концентрации  $\text{Na}_3\text{Cit}$  равной 0.3 М эффективность осаждения наночастиц достигала 98.7% при остаточном содержании коагулянта в продукте 5.7%. В то же время при концентрации

Na<sub>3</sub>Cit равной 0.2 М эффективность осаждения снижалась на 6.4%, а доля примесного Na<sub>3</sub>Cit снижалась на 36.8%. Таким образом, концентрация Na<sub>3</sub>Cit на уровне в 0.2 М может быть использована на 5 цикле коагулятивной очистки, позволяя сократить количество примесей в 1.6 раза практически без потери образца.

На Рис. 3б приведена зависимость остаточной концентрации соединений железа в продукте от цикла очистки и отношения  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}}$ . Видно, что от цикла к циклу происходит быстрое снижение остаточной концентрации соединений железа в образце практически до следового количества. Высокая эффективность удаления соединений железа при использовании Na<sub>3</sub>Cit по всей видимости связана с образованием прочного комплекса между ионами Fe<sup>3+</sup> и Cit<sup>3-</sup> с рK = 11.7 [35].

**Рис. 3.** Влияние концентрации цитрата натрия на 5 цикле очистки на эффективность осаждения наночастиц серебра и остаточное количество Na<sub>3</sub>Cit (а) и (б) количества циклов очистки и отношения  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}}$  на остаточную концентрацию соединений Fe в продукте

## ВТОРАЯ СТАДИЯ ОЧИСТКИ (ИОНООБМЕННАЯ)

На второй стадии очистки остаточное количество Na<sub>3</sub>Cit удаляли при помощи ионного обмена, путем деионизации золя серебра смесью ионитов в «Н» и «ОН» формах. При использовании смеси сильноосновного анионита АВ-17-8 в «ОН» форме и КУ-2 в «Н» форме наблюдалось быстрое снижение pH раствора до значения 3.4, после этого рост до уровня 4.6 и уже медленно до 5.0 Рис. 4а. При этом Рис. 4б, основное снижение электропроводности золя происходило всего за 5–10 мин процесса ионного обмена. По всей видимости, из-за большей скорости обмена  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  происходит быстрое подкисление раствора, после чего равновесие смещается и начинает превалировать более медленный из-за высокого доннановского потенциала процесс ионного обмена трехзарядного аниона Cit<sup>3-</sup>

$\leftrightarrow 3\text{OH}^-$  [36]. При этом (Рис. 4в), ионный обмен с использованием смеси «сильных» АВ-17-8 «ОН» и КУ-2 «Н» приводил к необратимой агрегации НЧ серебра в широком диапазоне избытка, соотношений и порядка введения ионитов. Вероятно, агрегация частиц происходит вблизи поверхности зерна ионообменной смолы, где значения рН из-за высокой скорости процесса могут быть на порядки выше, чем в объеме раствора.

**Рис. 4.** Влияние продолжительности контакта смеси ионитов КУ-2 « $\text{H}^+$ » и АВ-17-8 « $\text{OH}^-$ » на рН (а), электропроводность (б) на вставке внешний вид конечного золя серебра

При использовании смеси «слабых» ионитов Purolite C104plus « $\text{H}^+$ » и А-847 « $\text{OH}^-$ » (Рис. 5а) процесс протекает практически без изменений исходных значений рН раствора, указывая на сопоставимую скорость ионного обмена для ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cit}^{3-}$ . Судя по данным изменений электропроводности (Рис. 5б) процесс деионизации золей протекает гораздо медленнее и завершается за 300–400 минут, однако эффективность процесса близка к таковой для «сильных» ионитов. Важно, что (Рис. 5в) ионообменная очистка золей с использованием выбранных «слабых» ионитов не приводит к агрегации частиц.

**Рис. 5.** Влияние продолжительности контакта смеси ионитов Purolite C104plus « $\text{H}^+$ » и А-847 « $\text{OH}^-$ » на рН (а), электропроводность (б) на вставке внешний вид конечного золя серебра

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОЧИЩЕННЫХ ЗОЛЕЙ СЕРЕБРА

По данным просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 6а), исходные гидрозоли серебра содержат наночастицы округлой и неправильной формы с медианным размером  $13.4 \pm 4.3$  нм и логнормальным распределением по размеру. Однако уже после

первой стадии очистки (коагулятивной) (Рис. 6б) золы содержали частицы преимущественно сферической формы с распределением, близким к нормальному, и средним размером частиц около  $8.3 \pm 1.9$  нм. После второй стадии очистки (ионообменной) (Рис. 6в) средний размер частиц в пределах ошибки практически не изменился и составил  $8.5 \pm 1.8$  нм.

**Рис. 6.** Микрофотографии ПЭМ и соответствующие гистограммы распределения наночастиц по размеру для исходного образца (а) и образца после первой (б) и второй стадии очистки (в)

Рентгенофазовый анализ (Рис. 7а) исходных и очищенных золей подтвердил наличие в них фазы только металлического серебра (JCPDS, 4-0783). По всей видимости, отсутствие сигналов от примесных соединений, особенно в исходном образце связано с их рентгеноаморфным состоянием. Уточнение дифрактограмм методом Ритвельда показало, что область когерентного рассеяния для исходных наночастиц составляет  $30.4 \pm 2.9$  нм и снижается до  $6.5 \pm 0.6$  нм после первой и до  $7.3 \pm 0.3$  нм после второй стадий очистки, что в целом согласуется с данными ПЭМ.

На ИК-спектрах поглощения (Рис. 7б) исходных наночастиц серебра присутствует широкая полоса валентных колебаний адсорбированной воды и структурных OH-групп ( $3431 \text{ см}^{-1}$ ), асимметричных и симметричных валентных колебаний C–H (2923 и  $2853 \text{ см}^{-1}$ ), валентных колебаний связи C=O и C–O (1710 и  $1241 \text{ см}^{-1}$ ), асимметричных и симметричных валентных колебаний групп COO<sup>–</sup> (1620 и  $1365 \text{ см}^{-1}$ ), деформационных колебаний C–H (956, 901 и  $848 \text{ см}^{-1}$ ) и внеплоскостных колебаний C–H  $681 \text{ см}^{-1}$  цитрат-иона [34, 37]. Присутствие в образце загрязнения в виде SO<sub>4</sub><sup>2–</sup> подтверждается полосами поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний (1130 и  $\sim 980 \text{ см}^{-1}$ ), а

также ассиметричных деформационных колебаний  $613\text{ cm}^{-1}$  сульфатных групп. Кроме того, в спектрах наблюдается широкая полоса с максимумом около  $590\text{ cm}^{-1}$ , вероятно, относящаяся к валентным колебаниям связи Ag–O и цитрат-иона, химически связанного с поверхностью наночастиц серебра, или сорбированной воды на поверхности частиц.

Однако уже после первой стадии очистки интенсивность полос поглощения заметно снижается, указывая на удаление основного количества загрязнений. После второй стадии очистки интенсивность полос снижается еще сильнее, присутствуют лишь слабые полосы поглощения, относящиеся к органическим молекулам, стабилизирующими поверхность частиц.

**Рис. 7.** Дифрактограммы РФА (а) и ИК-Фурье спектры (б) для исходного образца (кривая 1) и образца после первой (кривая 2) и второй стадии очистки (кривая 3)

Была изучена стабильность очищенных гидрозолей серебра (Рис. 8) с концентрацией 250 г/л на протяжении месяца в среде цитрата натрия 5–25 мМ. По данным ПЭМ (Рис. 8а), даже после месяца хранения в среде цитрата натрия с концентрацией в 5 мМ происходит лишь незначительное увеличение размера частиц с исходного значения в  $8.5 \pm 1.8$  нм до  $8.9 \pm 2.1$  нм. Однако, уже при концентрации цитрата натрия в 10 мМ (Рис. 8б) за месяц хранения в концентрированном золе наблюдалось ускорение процесса с образованием более крупных частиц  $15.5 \pm 9.2$  нм, снижение однородности их формы и размеров. При хранении золя в среде 25 мМ цитрата натрия за 30 дней происходит образование осадка, содержащего по данным РЭМ (Рис. 8в) субмикронные частицы, сильно неоднородные по размеру.

**Рис. 8.** Микрофотографии ПЭМ (а, б) и РЭМ (в) для золей серебра с концентрацией 250 г/л после 30 дней хранения в среде цитрата натрия: 5 мМ (а), 10 мМ (б) и 25 мМ (в)

Очищенные гидрозоли серебра путем упаривания на роторном испарителе были сконцентрированы вплоть до 2145 г/л, что, судя по литературному анализу, является рекордным значением для подобных систем [11–13]. В столь концентрированных дисперсиях серебра происходила медленная агрегация частиц (Рис. 8а), однако расслоение системы не наблюдалось. Зависимость плотности концентрированных дисперсий серебра от концентрации имела линейный характер, сохраняя аддитивность свойств во всем изученном диапазоне концентраций. По данным реологических измерений (Рис. 8б) концентрированные дисперсии серебра обладают относительно низкой вязкостью, которая снижается с увеличением скорости сдвига. Такое псевдопластичное поведение высококонцентрированных дисперсий может быть объяснено взаимодействием между наночастицами, обусловленное их медленной агрегацией.

**Рис. 9.** Зависимость плотности дисперсий от концентрации (а) и вязкости от скорости сдвига (б)

## ВЫВОДЫ

В данной работе с использованием цитратно-сульфатного метода были синтезированы гидрозоли наночастиц металлического серебра с размерами частиц 7-10 нм и концентрацией до 30 г/л. Разработана методика глубокой двухстадийной очистки гидрозолей от продуктов реакции ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NO}^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cit}^{3-}$ ), не приводящая к их агрегации.

На первой стадии очистка проводилась путем повторяющихся циклов коагуляции-пептизации с использованием в качестве коагулянта цитрата натрия ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ). По данным ИК, ПЭМ, РФА, UV-vis, кондуктометрии и атомной адсорбции, удалось повысить

однородность частиц, их стабильность и практически полностью удалить загрязнения за исключением остаточного количества свободного  $\text{Na}_3\text{Cit}$  до уровня  $\sim 3.6\%$ .

На второй стадии очистка от примесей  $\text{Na}_3\text{Cit}$  осуществлялась путем ионного обмена смесью слабых ионитов в «Н» и «ОН» формах. Процесс протекал в течение 3–4 часов и приводил к снижению количества свободного  $\text{Na}_3\text{Cit}$  до  $\sim 0.5\%$ , не вызывая агрегации частиц.

Очищенные таким образом золы серебра показали низкую склонность к агрегации в течение месяца и могли быть сконцентрированы вплоть до 2145 г/л. Полученные концентрированные дисперсии обладали низкой вязкостью и линейной зависимостью плотности от концентрации.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке базового проекта ИХХТ СО РАН FWES-2026-0004 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

This research was financially supported by the basic project FWES-2026-0004 of ICCT SB RAS 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.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Duman H., Eker B., et al.* Silver nanoparticles: A comprehensive review of synthesis, properties and applications // Nanomaterials. 2024. V. 14. № 18. P. 1527.  
<https://doi.org/10.3390/nano14181527>
2. *Abbas R., et al.* Silver Nanoparticles: Synthesis, structure, properties and applications // Nanomaterials. 2024. V. 14. № 17. P. 1425.  
<https://doi.org/10.3390/nano14171425>
3. *Khaldoun, K., et al.* Synthesis of silver nanoparticles as an antimicrobial mediator // J. Umm Al-Qura Univ. Appl. Sci. 2025. V. 11. № 2. P. 274–293.  
<https://doi.org/10.1007/s43994-024-00159-5>
4. *Alarcon E.I., Griffith M., Udekwu K.I.* Silver nanoparticle applications in the fabrication and design of medical and biosensing devices. New York: Springer. 2015.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-11262-6>
5. *Rodrigues, A. S., et al.* Advances in silver nanoparticles: a comprehensive review on their potential as antimicrobial agents // Frontiers in Microbiology. 2024. V. 15. P. 1440065.  
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2024.1440065>
6. *Fares, A.; Mahdy, A.; Ahmed, G.* Unraveling the mysteries of silver nanoparticles: Synthesis, characterization, antimicrobial effects and uptake translocation in plant – A review // Planta. 2024. V. 260. № 1. P. 7.  
<https://doi.org/10.1007/s00425-024-04439-6>
7. *Chandak, V. S., Nagime, P. V.* Synthesis, characterization and applications of silver nanoparticles (Ag-NPs) in the field of electronics and optoelectronics device – A review // Hybrid Advances. 2025. V. 8. P. 100389.  
<https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2025.100389>

8. *Welles A.E.* Silver nanoparticles: Properties, characterization and applications. New York: Nova Science Publishers. 2010.
9. *Iqbal T., Bashir A., Tehseen A.* Chemistry of nanomaterials fundamentals and applications. Amsterdam: Elsevier. 2020.
10. *Mohammad Harun-Ur-Rashid et al.* Recent advances of silver nanoparticle-based polymer nanocomposites for biomedical applications // RSC Advances. 2025. V. 15. № 11. P. 8480–505.

<https://doi.org/10.1039/D4RA08220F>

11. *Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G., Popovetskiy P.S., Plyusnin P.E., Bulavchenko O.A.* Synthesis and concentration of organosols of silver nanoparticles stabilized by AOT: Emulsion vs microemulsion // Langmuir. 2018. V. 34. № 8. P. 2815–2822.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04071>

12. *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 // Колloidный журнал. 2019. Т. 81. № 4. С. 501–507.

<https://doi.org/10.1134/S0023291219040116> [Popovetskiy P.S., Arymbaeva A.T., Bordzilovskiy D.S., Mayorov A.P., Maksimovskiy E.A., Bulavchenko A.I. Synthesis and electrophoretic concentration of silver nanoparticles in water-in-oil emulsions of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and preparation of conductive coatings by selective laser sintering // Colloid Journal. 2019. V. 81. № 4. P. 439–445.

[https://doi.org/10.1134/S1061933X19040112\]](https://doi.org/10.1134/S1061933X19040112)

13. *Воробьев C.A., Флерко М.Ю., Новикова С.А., Мазурова Е.В., Томашевич Е.В., Лихацкий М.Н., Сайкова С.В., Самойло А.С., Золотовский Н.А., Волочаев М.Н.* Синтез и

исследование сверхконцентрированных органозолей наночастиц серебра // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86. № 2. С. 193–203. <https://doi.org/10.31857/S0023291224020047> [Vorobyev S.A., Flerko M.Y., Novikova S.A., Mazurova E.V., Tomashevich E.V., Likhatski M.N., Saikova S.V., Samoilo A.S., Zolotovsky N.A., Volochaev M.N. Synthesis and study of superhigh-concentrated organosols of silver nanoparticles // Colloid Journal. 2024. V. 86. № 2. P. 208–217.

<https://doi.org/10.1134/S1061933X23601294>]

14. 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>

15. Vorobyev S.A., Likhatski M.N., Romanchenko A.S., Ivanenko T.Y., Masharova D.A., Volochaev M.N., Mikhlin Y.L. The influence of 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>

16. Lea M.C. Allotropic forms of silver // American Journal of Science. 1889. Ser. 3. V. 37. № 222. P. 476–491.

<https://doi.org/10.2475/ajs.s3-37.222.476>

17. Pascu B., et al. Silver nanoparticle synthesis via photochemical reduction with sodium citrate // International Journal of Molecular Sciences. 2022. V. 24. № 1. P. 255.

<https://doi.org/10.3390/ijms24010255>

18. Fahim M., et al. Green synthesis of silver nanoparticles: A comprehensive review of methods, influencing factors, and applications // JCIS Open. 2024. V. 16. P. 100125.

<https://doi.org/10.1016/j.jciso.2024.100125>

19. *Frens G., Overbeek J.Th.G.* Carey Lea's colloidal silver // Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. 1969. V. 233. № 1–2. P. 922–929.

<https://doi.org/10.1007/BF01508016>

20. *Дементьева О.В., Мальковский А.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М.*

Сравнительное исследование свойств гидрозолей серебра, полученных цитратным и цитрат-сульфатным методами // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 5. С. 607–619.

[*Dement'eva O.V., Mal'kovskii A.V., Filippenko M.A., Rudoy V.M.* Comparative study of the properties of silver hydrosols prepared by “citrate” and “citrate–sulfate” procedures // Colloid Journal. 2008. V. 70. № 5. P. 561–573.

<https://doi.org/10.1134/S1061933X08050050>]

21. *Heard S.M., Grieser F., Barraclough C.G.* The characterization of Ag sols by electron microscopy, optical absorption, and electrophoresis // Journal of Colloid and Interface Science. 1983. V. 93. № 2. P. 545–555.

[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90439-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90439-3)

22. *Jolivet J.P., Gzara M., Mazieres J., Lefebvre J.* Physicochemical study of aggregation in silver colloids // Journal of Colloid and Interface Science. 1985. V. 107. № 2. P. 429–441.

[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90195-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90195-X)

23. *Nguyen N.P.U.* Synthesis of silver nanoparticles: From conventional to ‘modern’ methods – A review // Processes. 2023. V. 11. № 9. P. 2617.

<https://doi.org/10.3390/pr11092617>

24. *Naderi-Samani, E., et al.* Synthesis of silver nanoparticles for use in conductive inks by chemical reduction method // Heliyon. 2023. V. 9. № 10. P. e20548.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20548>

25. *Бабаишова С.И., Бочаров В.В., Суляева В.С., Максимовский Е.А., Колодин А.Н., Булавченко А.И.* Терморегулируемая смачивающая способность токопроводящих пленок на

основе электрофоретических концентратов наночастиц серебра // Коллоидный журнал. 2025. Т. 87. № 2. С. 89–100. <https://doi.org/10.7868/S3034543X25020014> [Babashova S.I., Bocharov V.V., Sulyaeva V.S., et al. Temperature-regulated wettability of conductive films based on electrophoretic silver nanoparticle concentrates // Colloid Journal. 2025. V. 87. № 2. P. 173–183.

[https://doi.org/10.1134/S1061933X24601409\]](https://doi.org/10.1134/S1061933X24601409)

26. Бочаров В.В., Суляева В.С., Колодин А.Н. Оптически активные пленки на основе органозоля серебра, стабилизированного АОТ // Коллоидный журнал. 2025. Т. 87. № 3. С. 173–186. <https://doi.org/10.31857/S0023291225030015> [Bocharov V.V., Sulyaeva V.S., Kolodin A.N. Optically active films based on AOT-stabilized silver organosol // Colloid Journal. 2025. V. 87. № 3. P. 327–339.

[https://doi.org/10.1134/S1061933X25600149\]](https://doi.org/10.1134/S1061933X25600149)

27. Поповецкий П.С. Чернила для печатной электроники на 2 металлической основе. Сравнение основных 3 подходов к получению // Коллоидный журнал. 2025. Т. 87. № 5. С. 663–683. <https://doi.org/10.7868/S3034543X25050057> [Popovetskiy P.S. Metal-based inks for printed electronics: comparison of the main approaches to production // Colloid Journal. 2025. V. 87. № 5. P. 663–683.

[https://doi.org/10.1134/S1061933X25600435\]](https://doi.org/10.1134/S1061933X25600435)

28. Sati A., et al. A. Silver nanoparticles (AgNPs): Comprehensive insights into bio/synthesis, key influencing factors, multifaceted applications, and toxicity a 2024 update // ACS Omega. 2025. V. 10. № 8. P. 7549–7582.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.4c11045>

29. Saikova S.V., Kirshneva E.A., Fadeeva N.P., Panteleeva M.V., Pikurova E.V., Samoilov A.S. Preparation of iron ytterbium garnet by anion-exchange resin precipitation // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. V. 67. № 2. P. 158–165.

<https://doi.org/10.1134/S0036023622020140>

30. ГОСТ 20255.1-89. Государственный стандарт Союза ССР. Иониты. Метод определения статистической обменной емкости (утв. и введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от 07.09.1989 № 2709) (ред. от 26.09.2022) // Иониты. Методы определения обменной емкости: Сб. ГОСТов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002 год.

31. *Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра.* – М.:Наука, 1975. – 264 с.

32. *Richard B. M. Handbook of surface plasmon resonance* schasfoort. University of Twente, Enschede, The Netherlands

33. *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>

34. *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>

35. Справочник по аналитической химии. Ю.Ю. Лурье, Издание четвертое и переработанное. Издательство «Химия». Москва 1971, 456 с.

36. *Кокотов, Ю.А. Иониты и ионный обмен.* - Л.: Химия, 1980. - 152 с.

37. *Rao K. M., Narayanaswamy C.K. Infrared spectrum of anhydrous citric acid in the solid state – I //Indian Journal of Physics.* 1970. V. 44. P. 34-38.

## ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

**Рис. 1.** Схема синтеза и двухстадийной очистки НЧ серебра

**Рис. 2.** Влияние отношения  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}}$  при  $C_{\text{Na}_3\text{Cit}} = 0.4 \text{ M}$  (а–в) и концентрации  $\text{Na}_3\text{Cit}$  при  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}} = 1$  (г–е) на интенсивность поглощения (а, г), ширину на полувысоте (б, д) и длину волны максимума ППР (в, е)

**Рис. 3.** Влияние концентрации цитрата натрия на 5 цикле очистки на эффективность осаждения наночастиц серебра и остаточное количество  $\text{Na}_3\text{Cit}$  (а) и (б) количества циклов очистки и отношения  $V_{\text{Na}_3\text{Cit}}/V_{\text{Ag}}$  на остаточную концентрацию соединений Fe в продукте

**Рис. 4.** Влияние продолжительности контакта смеси ионитов КУ-2 « $\text{H}^+$ » и АВ-17-8 « $\text{OH}^-$ » на pH (а), электропроводность (б) на вставке внешний вид конечного золя серебра

**Рис. 5.** Влияние продолжительности контакта смеси ионитов Purolite C104plus « $\text{H}^+$ » и А-847 « $\text{OH}^-$ » на pH (а), электропроводность (б) на вставке внешний вид конечного золя серебра

**Рис. 6.** Микрофотографии ПЭМ и соответствующие гистограммы распределения наночастиц по размеру для исходного образца (а) и образца после первой (б) и второй стадии очистки (в)

**Рис. 7.** Дифрактограммы РФА (а) и ИК-Фурье спектры (б) для исходного образца (кривая 1) и образца после первой (кривая 2) и второй стадии очистки (кривая 3)

**Рис. 8.** Микрофотографии ПЭМ (а, б) и РЭМ (в) для золей серебра с концентрацией 250 г/л после 30 дней хранения в среде цитрата натрия: 5 mM (а), 10 mM (б) и 25 mM (в)

**Рис. 9.** Зависимость плотности дисперсий от концентрации (а) и вязкости от скорости сдвига (б)



Рис. 1. Флерко М.Ю.

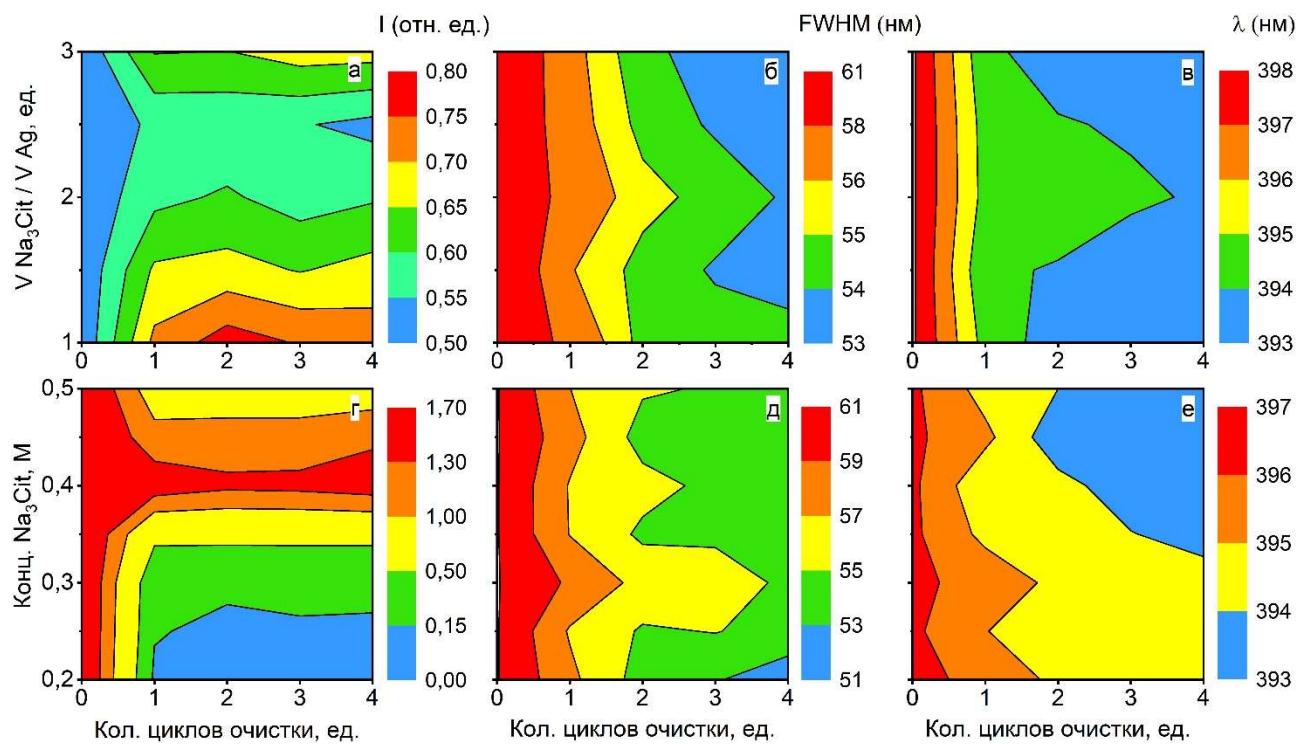
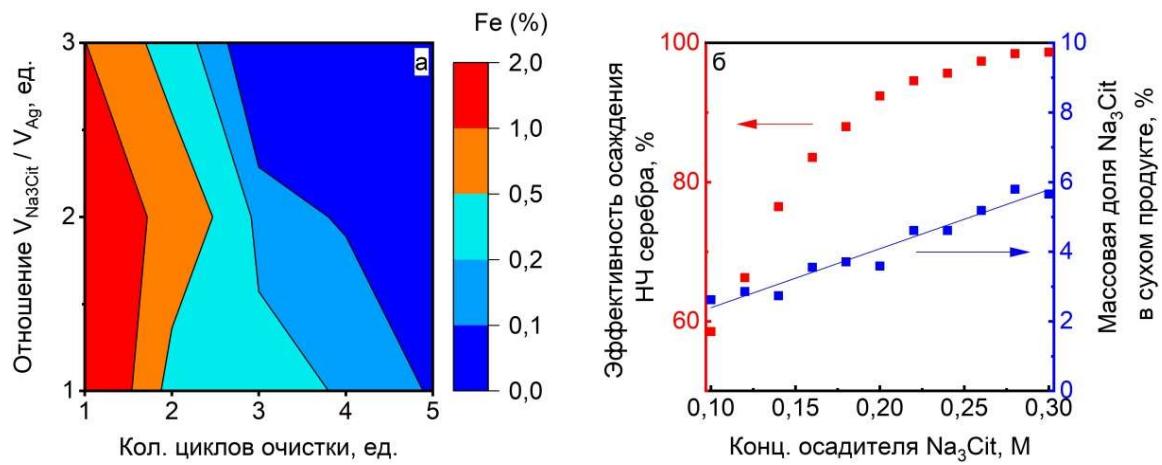


Рис. 2. Флерко М.Ю.



**Рис. 3. Флерко М.Ю.**

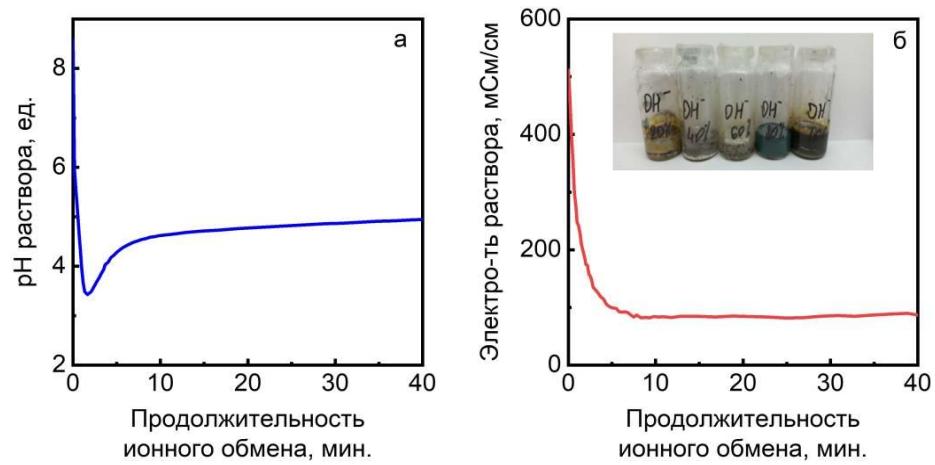


Рис. 4. Флерко М.Ю.

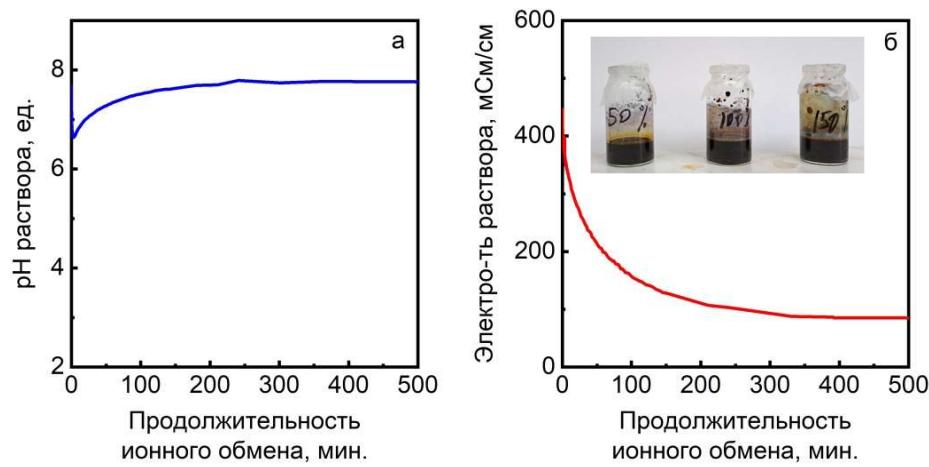


Рис. 5. Флерко М.Ю.

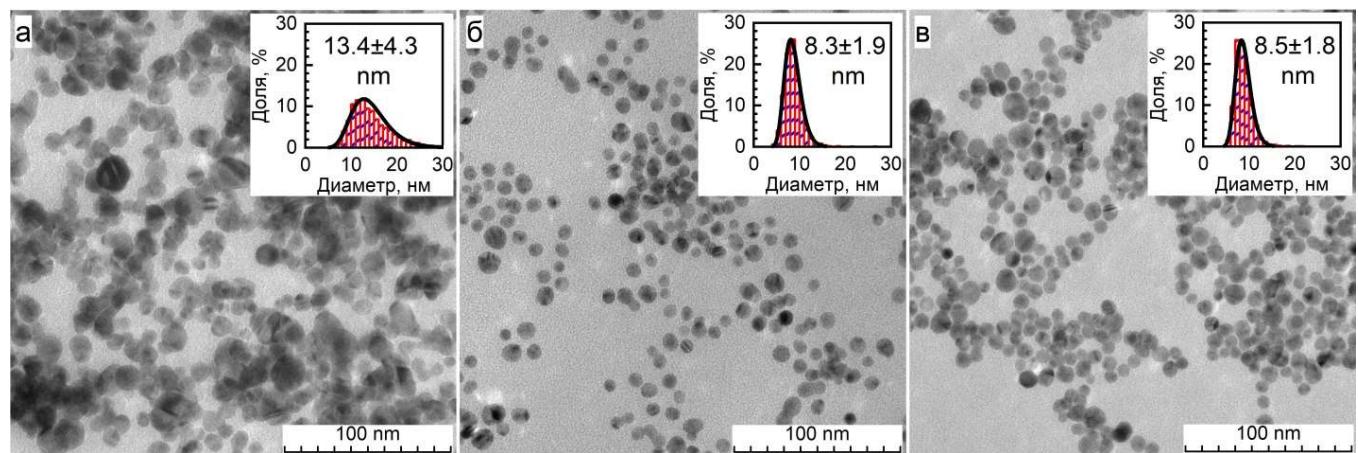


Рис. 6. Флерко М.Ю.

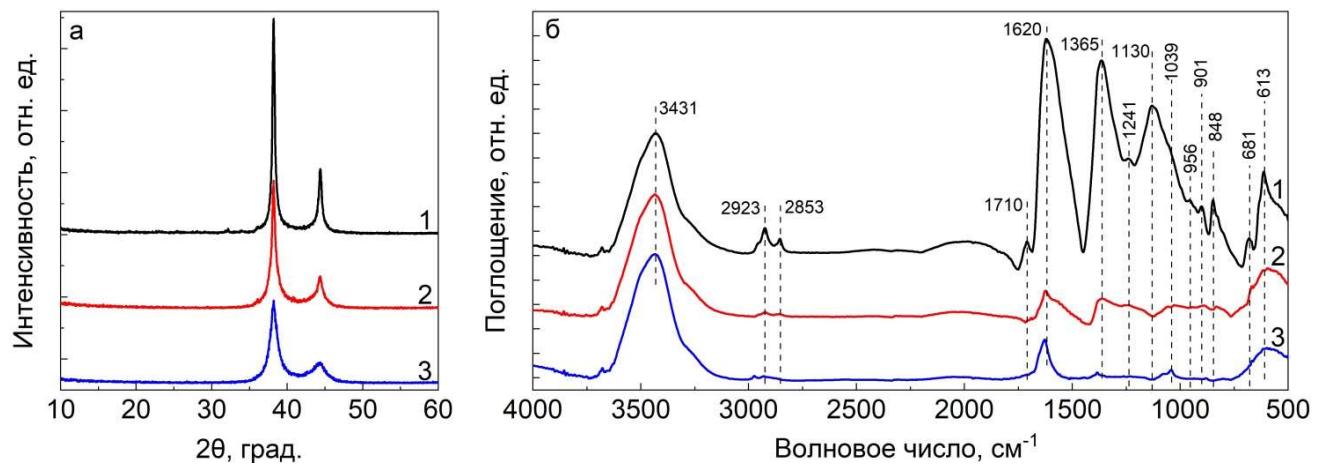


Рис. 7. Флерко М.Ю.

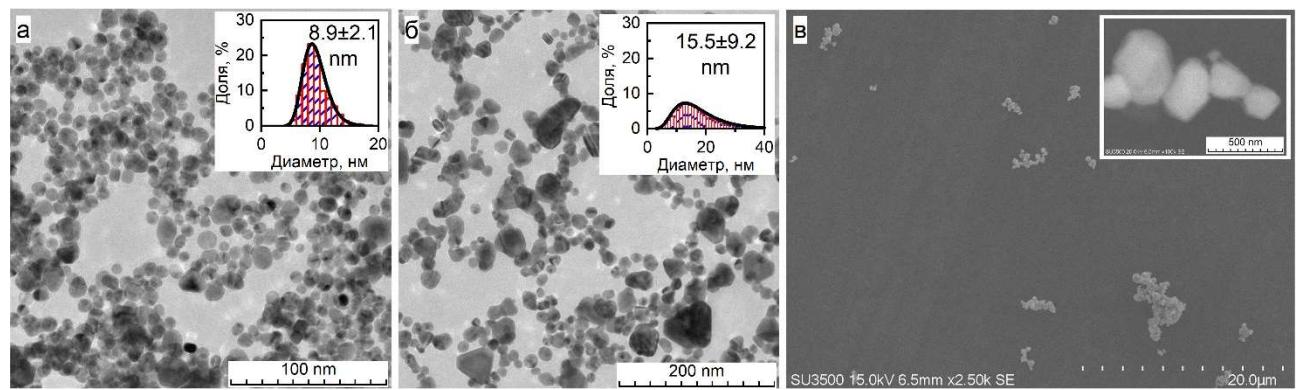


Рис. 8. Флерко М.Ю.

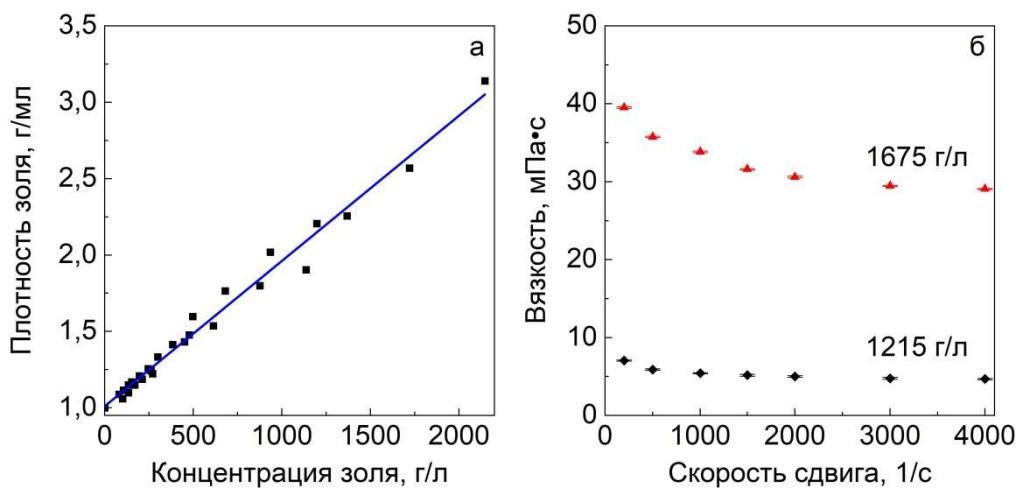


Рис. 9. Флерко М.Ю.