

ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОРГАНОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Воробьев С.А., Флерко М.Ю., Николина Н.Д., Томашевич Е.В., Фетисова О.Ю., Новикова С.А.

ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, Россия

yekspatz@ya.ru

Органические золи наночастиц серебра имеют перспективы применения в производстве оптических и плазмонных устройств, химических и биологических сенсоров, катализаторов, гигантского усиления КР, теплопроводящих флюидов, электронных чернил для электрофоретических дисплеев и электронной бумаги, композитных материалов на основе гидрофобных полимеров и многого другого. Концентрированные органические золи серебра могут быть напрямую использованы в качестве чернил для печатной электроники и в 3D печати [1,2].

На сегодняшний день существует несколько методов синтеза органо-золей серебра: высокотемпературный термолиз и/или восстановление органических солей серебра, восстановление электрическим током, синтез в среде жидкого аммиака, радиохимическое восстановление, восстановление в микроэмульсионных растворах [3] и др. Однако, концентрация частиц в таких растворах редко превышает 0,1 г/л, что требует дальнейшего выделения, очистки и концентрирования частиц. В случае экстракции наночастиц серебра в органическую фазу из водной среды, также возникают проблемы, связанные с низкой исходной концентрацией наночастиц, редко превышающей 0,1 г/л. В данной работе был изучен процесс экстракции наночастиц серебра из кон-

центрированных водных растворов, полученных по авторской методике в фазу о-ксилола с использованием в качестве ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ). Полученные органо-золи наночастиц серебра имели концентрацию металла до 1800 г/л, обладали высокой стабильностью к агрегации и были изучены методами DLS, XPS, TG/DSC, TEM, UV-VIS и FTIR.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза концентрированных золей серебра

Синтез наночастиц серебра проводили по модифицированному методу Кэри Ли [4,5], где к смеси водных растворов цитрата натрия (Na_3Cit ; 1,38 М; 35 мл) и сульфата железа (II) (FeSO_4 ; 1,08 М; 25 мл) при интенсивном перемешивании приливали нитрат серебра (AgNO_3 ; 0,6 М; 25 мл) в результате чего происходило выпадение черно-коричневого осадка коагулированных наночастиц серебра [4,5]. Для очистки наночастиц осадок отделяли центрифугированием (5 мин, 1000 об/мин), фугат сливали, доливали деионизованной воды до исходного объема, интенсивно встряхивали и приливали равный объем раствора Na_3Cit 0,4 М для повторной коагуляции частиц их снова центрифугировали. Операцию очистки повторяли 4 раза, при этом происходило полное удаление примесных

ионов Fe (III), а концентрации Na_3Cit достигала 0.015M (3,5% вес). Полученные гидрозоли разбавляли до необходимой концентрации. Для определения концентрации серебра образец растворяли в концентрированной азотной кислоте, сушили досуха при 100 °С и в присутствии $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ титровали до исчезающей красной окраски 0,1 н раствором KSCN .

Экстракцию наночастиц серебра проводили из водных растворов содержащих 0,2 - 0,5 М приготовленных наночастиц серебра, этилового спирта 0 – 6 М и ЦТАБ 0,0025 – 0,02М к которым приливали о-ксилол в отношении ксилол/гидрозоль от 0,25 до 4 и аккуратно перемешивали, смесь центрифугировали (5 мин; 2000 об/мин). После центрифугирования наблюдалось разделение органической фазы, окрашенной в желто-красный цвет, и бесцветной водной фазы, в которой содержался нерастворимый осадок. Органический экстракт выпаривали в эксикаторе под вакуумом во фторопластовой чаше до необходимой концентрации.

Экстракция наночастиц серебра в фазу о-ксилола и их исследовании

В предварительных исследованиях для экстракции наночастиц серебра из водной среды в ксилол при различных рН, концентрациях, отношениях фаз, порядках прибавления испытывались такие поверхностно-активные вещества, как додекантиол, додецилсульфат натрия, аллиламин, октиламин, децилметиламин, диоктиламин, цетилтриметиламмоний бромид и д.р. Однако, удовлетворительный результат был получен лишь при использовании ЦТАБ. Синтезированные наночастицы сере-

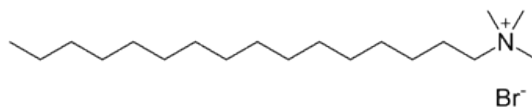


Рисунок 1 – Структурная формула ЦТАБ (цетилтриметиламмоний бромид)

бра в широком диапазоне рН имеют отрицательный заряд поверхности [5], который, судя по всему, и способствует эффективному взаимодействию с положительно заряженным четвертичным аммониевым основанием.

Было установлено, что при повышении концентрации этилового спирта до 2 М эффективность экстракции повышалась в 1,5 раза. Вероятнее всего, молекулы этилового спирта выступали в роли «катализаторов переноса», размывая границу вода-ксилол, облегчая переход наночастиц в органическую фазу [6].

Изучение условий экстракции показал, что зависимости выхода частиц в ксилол от концентрации ЦТАБ имеют экстремальный характер, ослабевающий при повышении концентрации серебра в исходной водной фазе. Вероятно, с повышением концентрации ЦТАБ до оптимального значения растет и выход экстракции, однако дальнейшее повышение концентрации ЦТАБ приводит к образованию малорастворимых соединений вроде AgBr и необратимой агрегации частиц. Таким образом, наиболее эффективная экстракция наблюдалась при концентрации наночастиц серебра в исходном водном растворе 0,4 М и концентрации ЦТАБ = 10 мМ и достигала 62,5%.

Для 0,4 М водных растворов наночастиц серебра и различной концентрации ЦТАБ было изучено влияние объемного отношения ксилол/гидрозоль, на эффективность экстракции частиц в

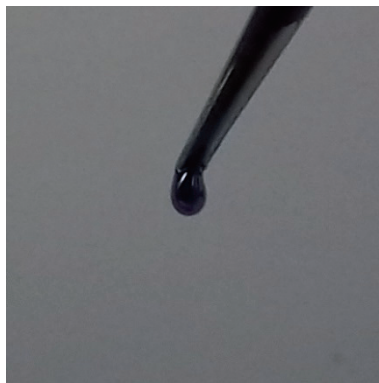
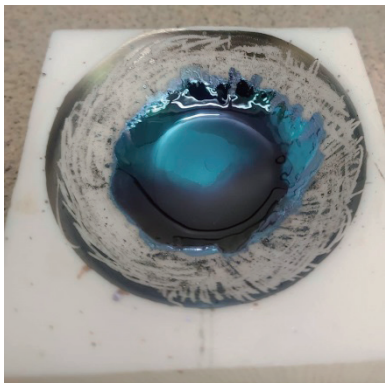


Рисунок 2 – Внешний вид органозолей наночастиц серебра с концентрацией 1800 г/л

фазу ксилола. Было показано, что при снижении отношения ксилол/гидрозоль вплоть до 0,5 экстракция протекает с близкой эффективностью, однако уже при отношении 0,25 выход резко падает. Вероятно, при отношении ксилол/гидрозоль = 0,25 концентрация частиц серебра в ксилоле приближается к своему пределу и «размазывается» по стенкам. Таким образом, установленное минимально необходимое отношение ксилол/гидрозоль для экстракции наночастиц серебра составил 0,5. Однако во всех диапазонах концентраций реагентов и условий выход частиц серебра в ксилол с использованием ЦТАБ так и не превысил 62,5%.

Полученные органозоли без потери стабильности выдерживали до 5 последовательных стадий высушивания и повторного растворения в ксилоле. При этом следует отметить, что методом вакуумной отгонки ксилола удавалось получить органические золи с концентрацией металла до 1800 г/л обладающих низкой вязкостью и высокой стабильностью к агрегации на протяжении, по крайней мере, нескольких недель.

По данным ИК спектроскопии в высушенном образце присутствует незначительное количество предельных угле-

водородных остатков – $\bar{\nu}(\text{C-H})$: 2920, 2851 см^{-1} , структурированных изолированных гидроксильных $\bar{\nu}(\text{O-H})$: 3678 см^{-1} , адсорбированной воды и структурных ОН-групп $\bar{\nu}(\text{O-H})$: 3432 см^{-1} .

Исследование методом РФЭС показало, что серебро в органозоле находится в металлическом состоянии, а в коагулированном осадке, не переходящем в ксилол сконцентрирован Br в основном в виде AgBr. Комплексный анализ спектров O 1s, C 1s, N 1s и обзорных спектров показал, что при обработке зольей растворами ЦТАБ происходит эффективное вытеснение цитрат-иона с поверхности частиц и их замещение цетилтриметиламмонийным катионом.

По данным ТГ/ДСК наночастицы стабилизированные цетилтриметиламмонийным катионом, начинают разлагаться с эндотермическим эффектом и выраженными максимумами при 206 °С и 239°С градусов и потерей около 7% массы. Двухступенчатый процесс разложения может отвечать двум формам стабилизатора слабосвязанным и более прочно связанным с поверхностью наночастиц. В диапазоне температур 260 °С – 404 °С происходит потеря около 2% массы практически без теплового эффекта неизвестной природы. Эндо-

термическая потеря еще 2% массы при 457 °С может отвечать разрушению остатков цетилтриметиламмония, находящегося в «запертом» между частицами пространстве.

Таким образом, были найдены оптимальные условия экстракции наночастиц серебра из концентрированных водных гидрозолей в фазу о-ксилола с использованием цетилтриметиламмоний бромида. Полученные органозоли показали высокую стабильность к агрегации, по крайней мере, на протяжении нескольких недель даже при concentra-

ции металла до 1800 г/л. Исследование физико-химическими методами подтвердило эффективное закрепление на поверхности наночастиц металлического серебра до 9% по весу цетилтриметиламмонийных групп.

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.

Список литературы

- 1 Nath S., Ghosh S. K., Praharaj S., Panigrahi S., Basu S., Pal T. Silver organosol: synthesis, characterisation and localised surface plasmon resonance study. *New J. Chem.*, 2005, 29, P. 1527–1534.
- 2 Zeiri L., Efrima S. Studies of Silver Organosols: Preparation, Characterization, and Cyanide-Induced Aggregation. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, P. 5908-5917.
- 3 Popovetskiy P.S., Kolodin A.N., Shaparenko N.O. Conductive coatings based on concentrated silver organosols stabilized with Tergitol NP4/Aerosol OT mixture. *Aspects is Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*. 2022, 647, P. 129211.
- 4 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 Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8, P. 17225–17233.
- 5 Воробьев С.А., Лихацкий М.Н., Романченко А.С., Иваненко Т.Ю., Машарова Д.А., Волочаев М.Н., Михлин Ю.Л. Влияние реакционных условий на размер наночастиц серебра в концентрированных золях CareyLea. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия.* 2020, 13(3), С. 372-384.
- 6 Shishupal S., Yastuti R.G., Ajeet P.S., Mukesh K.V. Application of UHMWPE Fiber Based Composite Material *International. Journal of Research in Advent Technology.* 2018, 6(7), P. 1768-1771.

OBTAINING, INVESTIGATION AND APPLICATION OF SUPER CONCENTRATED ORGANOSOLS OF SILVER NANOPARTICLES

*Vorobyev S.A., Flerko M.Yu., Nikolina N.D., Tomashevich E.V., Fetisova O.Yu.,
Novikova S.A.*

ICCT SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

yekspatz@ya.ru

Organic sols of silver nanoparticles have promising applications in the production of optical and plasmonic devices, chemical and biological sensors, catalysts, giant Raman enhancement, heat-conducting fluids, electronic ink for electrophoretic displays and electronic paper, composite materials based on hydrophobic polymers, and much more. Concentrated organic silver sols can be directly used as inks for printed electronics and in 3D printing [1,2].

To date, there are several methods for the synthesis of silver organosols: high-temperature thermolysis and/or reduction of organic silver salts, reduction by electric current, synthesis in liquid ammonia, radiochemical reduction, reduction in microemulsion solutions [3], etc. However, the concentration of particles in such solutions rarely exceeds 0.1 g/L, which requires further isolation, purification and concentration of particles. In the case of extraction of silver nanoparticles into the organic phase from an aqueous medium, there are also problems associated with a low initial concentration of nanoparticles, rarely exceeding 0.1 g/L. In this work, we studied the process of extraction of silver nanoparticles from concentrated aqueous solutions obtained according to the author's method into the *o*-xylene phase using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surfactant. The resulting organosols of silver nanoparticles had a metal concentration of up to 1800 g/L, had a high stability to aggregation, and were studied

by DLS, XPS, TG/DSC, TEM, UV-VIS, and FTIR.

EXPERIMENTAL PART

Method for the synthesis of concentrated silver sols

The synthesis of silver nanoparticles was carried out according to the modified method of Carey Lee [4,5], where a mixture of aqueous solutions of sodium citrate (Na_3Cit ; 1.38 M; 35 mL) and iron (II) sulfate (FeSO_4 ; 1.08 M; 25 mL) silver nitrate (AgNO_3 ; 0.6 M; 25 mL) was added with vigorous stirring, resulting in the precipitation of a black-brown precipitate of coagulated silver nanoparticles [4,5]. To purify the nanoparticles, the precipitate was separated by centrifugation (5 min, 1000 rpm), the centrifuge was drained, deionized water was added to the initial volume, vigorously shaken, and an equal volume of Na_3Cit solution 0.4 M was added to re-coagulate the particles, they were centrifuged again. The purification operation was repeated 4 times, with the complete removal of Fe (III) impurity ions, and the Na_3Cit concentration reached 0.015 M (3.5 wt %). The resulting hydrosols were diluted to the required concentration. To determine the silver concentration, the sample was dissolved in concentrated nitric acid, dried to dryness at 100°C, and titrated in the presence of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ to a permanent red color with a 0.1 M KSCN solution.

The extraction of silver nanoparticles was carried out from aqueous solutions

containing 0.2-0.5 M of prepared silver nanoparticles, ethyl alcohol 0-6 M, and CTAB 0.0025-0.02 M, to which o-xylene was added in a xylene/hydrosol ratio of 0.25 to 4 and gently mixed, the mixture was centrifuged (5 min; 2000 rpm). After centrifugation, a separation of a yellow-red colored organic phase and a colorless aqueous phase containing an insoluble precipitate was observed. The organic extract was evaporated in a desiccator under vacuum in a PTFE bowl to the required concentration.

Extraction of silver nanoparticles into the o-xylene phase and their study

In preliminary studies, surfactants such as dodecanethiol, sodium dodecyl sulfate, allylamine, octylamine, decylmethylamine, dioctylamine, cetyltrimethylammonium bromide, etc. were tested to extract silver nanoparticles from an aqueous medium into xylene at various pH, concentrations, phase ratios, addition orders. However, a satisfactory result was obtained only when using CTAB. Synthesized silver nanoparticles in a wide pH range have a negative surface charge [5], which, apparently, promotes efficient interaction with a positively charged quaternary ammonium base.

It was found that with an increase in the concentration of ethanol to 2 M, the extraction efficiency increased by 1.5 times. Most likely, ethanol molecules acted as “transfer catalysts”, blurring the water-xylene interface, facilitating the transition of nanoparticles into the organic phase [6].

The study of the extraction conditions showed that the dependences of the yield of particles into xylene on the concentration of CTAB have an extreme character, which weakens with an increase

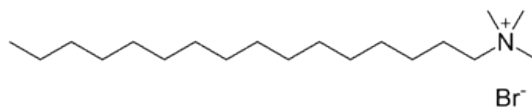


Figure 1 – Structural formula of CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)

in the silver concentration in the initial aqueous phase. Probably, with an increase in the concentration of CTAB to the optimum value, the extraction yield also increases; however, a further increase in the concentration of CTAB leads to the formation of poorly soluble compounds like AgBr and irreversible aggregation of particles. Thus, the most efficient extraction was observed at a concentration of silver nanoparticles in the initial aqueous solution of 0.4 M and a concentration of CTAB = 10 mM and reached 62.5%.

For 0.4 M aqueous solutions of silver nanoparticles and various concentrations of CTAB, the effect of the xylene/hydrosol volume ratio on the efficiency of particle extraction into the xylene phase was studied. It was shown that when the xylene/hydrosol ratio is reduced down to 0.5, the extraction proceeds with a similar efficiency, but already at a ratio of 0.25, the yield drops sharply. Probably, at a xylene/hydrosol ratio of 0.25, the concentration of silver particles in xylene approaches its limit and is “smeared” over the walls. Thus, the established minimum required xylene/hydrosol ratio for the extraction of silver nanoparticles was 0.5. However, in all ranges of reagent concentrations and conditions, the yield of silver particles into xylene using CTAB did not exceed 62.5%.

The obtained organosols withstood up to 5 successive stages of drying and redissolution in xylene without loss of stability. It should be noted that it was possible to obtain organic sols with a metal concentration of up to 1800 g/L with a low

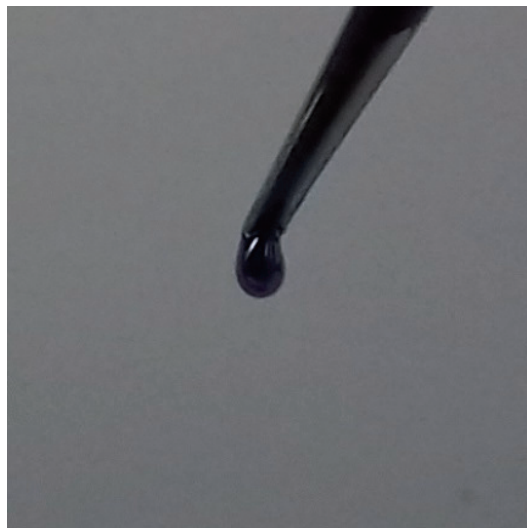
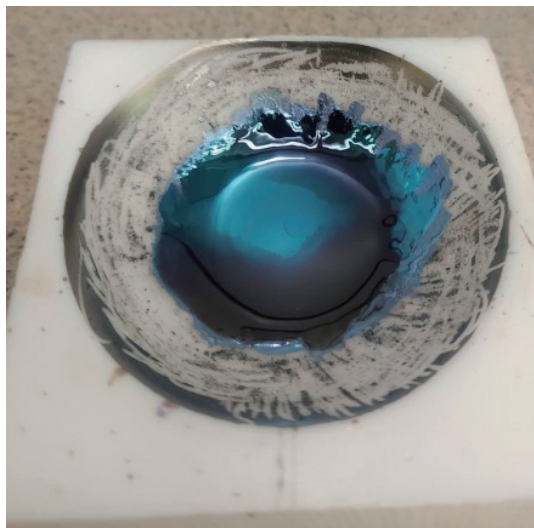


Figure 2 – Photo of organosols of silver nanoparticles with a concentration of 1800 g/L

viscosity and high stability to aggregation for at least several weeks using the vacuum distillation of xylene.

According to IR spectroscopy, the dried sample contains an insignificant amount of saturated hydrocarbon residues - $\bar{\nu}(\text{C-H})$: 2920, 2851 cm^{-1} , structured isolated hydroxyls $\bar{\nu}(\text{O-H})$: 3678 cm^{-1} , adsorbed water and structural OH groups $\bar{\nu}(\text{O-H})$: 3432 cm^{-1} .

An XPS study showed that silver in the organosol is in the metallic state, and Br is concentrated in the coagulated precipitate, which does not transform into xylene, mainly in the form of AgBr. A comprehensive analysis of the O 1s, C 1s, and N 1s spectra and survey spectra showed that the treatment of sols with CTAB solutions resulted in the effective displacement of the citrate ion from the particle surface and their replacement by the cetyltrimethylammonium cation.

According to TG/DSC data, nanoparticles stabilized by cetyltrimethylammonium cation begin to decompose with an endothermic effect

and pronounced maxima at 206°C and 239°C degrees and a loss of about 7% of the mass. The two-step decomposition process can correspond to two forms of stabilizer, loosely bound and more strongly bound to the surface of the nanoparticles. In the temperature range of 260 °C - 404 °C, there is a loss of about 2% of the mass with little or no thermal effect of unknown nature. The endothermic loss of another 2% of the mass at 457°C may correspond to the destruction of cetyltrimethylammonium residues located in the space “locked” between the particles.

Thus, the optimal conditions for the extraction of silver nanoparticles from concentrated aqueous hydrosols into the o-xylene phase using cetyltrimethylammonium bromide were found. The obtained organosols showed high stability to aggregation, at least for several weeks, even at metal concentrations up to 1800 g/L. The study by physicochemical methods confirmed the effective fixation of up to 9% by weight of cetyltrimethylammonium groups on the surface of metallic silver nanoparticles.

The work was financially supported by the basic project FWES-2021-0014 of the Institute of Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences 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.

References

- 1 Nath S., Ghosh S. K., Praharaj S., Panigrahi S., Basu S., Pal T. Silver organosol: synthesis, characterisation and localised surface plasmon resonance study. *New J. Chem.*, 2005, 29, P. 1527–1534.
- 2 Zeiri L., Efrima S. Studies of Silver Organosols: Preparation, Characterization, and Cyanide-Induced Aggregation. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, P. 5908-5917.
- 3 Popovetskiy P.S., Kolodin A.N., Shaparenko N.O. Conductive coatings based on concentrated silver organosols stabilized with Tergitol NP4/Aerosol OT mixture. *Aspects is Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*. 2022, 647, P. 129211.
- 4 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 Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8, P. 17225–17233.
- 5 Воробьев С.А., Лихацкий М.Н., Романченко А.С., Иваненко Т.Ю., Машарова Д.А., Волочаев М.Н., Михлин Ю.Л. Влияние реакционных условий на размер наночастиц серебра в концентрированных золях CareyLea. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия.* 2020, 13(3), С. 372-384.
- 6 Shishupal S., Yastuti R.G., Ajeet P.S., Mukesh K.V. Application of UHMWPE Fiber Based Composite Material *International. Journal of Research in Advent Technology.* 2018, 6(7), P. 1768-1771.