ТЕХНОЛОГИЯ И УСЛОВИЯ «МЯГКОЙ» ОЧИСТКИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ СЕРЕБРА

<u>Флерко М.Ю</u>., Воробьёв С.А., Николина Н.Д., Томашевич Е.В. ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, Россия mflerko@list.ru

Наночастицы серебра обладают необычными химическими и физическими свойствами и имеют широкие перспективы их практического применения. Наночастицы серебра могут быть использованы для создания солнечных элементов, катализаторов, теплопроводящих и электропроводящих материалов [1,2]. Благодаря своей бактерицидной, противогрибковой И противовирусной активности серебро чаще всего используется в биомедицинских целях и в потребительских товарах, начиная от лекарств и заканчивая тканями, красками и упаковочными материалами [3-9]. При этом наночастицы серебра обладают меньшей токсичностью в отношении высших организмов, чем в отношении различных видов микроорганизмов, в том числе высокопатогенных и устойчивых к антибиотикам [10].

Чаще всего для получения наночастиц используют мокрый химический синтез, в котором соли серебра восстанавливают в присутствии поверхностно активного стабилизатора [11]. Однако, ввиду склонности частиц к агрегации и укрупнению, синтез проводят в сильных разбавленных растворах и концентрация металла редко превышает 1 г/л. Исключением является метод Кэри Ли, позволяющий получить гидрозоли серебра с концентрацией до 60 г/л и высокой коллоидной стабильностью [12]. В данной методике водный раствор нитрата серебра восстанавливают смесью сульфата железа (II) и трехзамещенного лимоннокислого натрия. Между тем, остаточные примеси ионов железа, и высокая ионная сила способствуют агрегации частиц. Для очистки целевого продукта был предложен метод «коагулятивной» очистки цитратом натрия [13], который, в отличие от прочих, позволяет «мягко» удалить большинство примесей и сохранить агрегационную стабильность частиц. Недостатком данного метода является высокая остаточная концентрация цитрата натрия до 5 г/л. На сегодняшний день для извлечения остаточных концентраций цитрата натрия применимы методы диализа и хроматографии. Однако нам неизвестны работы, где была бы изучена возможность очистки золей методом ионного обмена.

В данной работе был исследован процесс очистки концентрированных гидрозолей серебра при совместном использовании катионитов в Н-форме и анионитов в ОН-форме для «сильных» (КУ-2, AB-17-8) и «слабых» (С104plus, A-847) ионитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы, реактивы и оборудование

AgNO₃, (ч.д.а.); Na₃Cit·5,5H₂O, (ч.д.а.); FeSO₄·7H₂O, (ч.д.а.); деионизованная вода (электропроводность менее 15 мкСм); установка для синтеза наноча-



Рисунок 1 – Внешний вид установки для синтеза наночастиц серебра при контролируемых условиях: 1 – дозирующий блок; термостатированные; 2 – инжекционный; 3 – реакционный блоки; 4 – магнитная мешалка; 5 – реакционная ячейка

стиц; криотермостат FT-211-25; pH метр HANNA HI 2221; центрифуга Centurion CR4000; кондуктометр мультитест КСЛ101; ионит КУ-2; ионит AB-17-8, ионит Purolite C104 plus; ионит Purolite A847.

Методика синтеза коллоидных растворов серебра

Эксперимент проводили по методике [14]: синтез наночастиц серебра проводили по модифицированному методу Кэри Ли при фиксированной температуре, скорости перемешивания и впрыска в специально собранном и откалиброванном устройстве (рис. 1).

В реакционную ячейку загружали водные растворы Na_3Cit (1.8 M; 5 мл), FeSO₄ (0.9 M; 5 мл) и термостатировали до 25°C и перемешивали 1000 об/мин в течение 5 мин, далее производили инжекцию раствора AgNO₃ (0.6 M; 5 мл) со скоростью 25 мл/с, после чего реакционную смесь продолжали перемешивать еще в течение 5 мин. После смешивания реагентов наблюдалось осаждение черно-коричневого осадка агрегированных наночастиц серебра. Для очистки к полученному раствору приливали 20 мл деионизированной воды, интенсивно встряхивали и добавляли 20-60 мл раствора Na₃Cit (0,2-0,5 M). Далее центрифугировали в течение 3 минут на скорости 1000 об/ мин. После остановки центрифуги жидкую фазу (фугат) сливали.

Методики приготовления ионитов и их использования для очистки концентрированных гидрозолей серебра

Исходные иониты были рассеяны на ситах и в экспериментах использовалась фракция -0,5 мм +0,31 мм. Для получения анионита AB-17-8 в «OH-», «HCO₃-» и «СО₃²⁻» формах исходный ионит переводили в хлоридную форму 1 М HCl, интенсивно промывали водой, трехкратно обрабатывали 1 М растворами NaOH, NaHCO₃ и Na₂CO₃ соответственно, снова промывали водой и сушили при 50 °С. Анионит А 847 в «ОН-» получали аналогично. Катиониты КУ-2 и Purolite C104 plus в «Н+» формах получали при многократной обработке 1 М HCl, интенсивной промывке водой и сушке. Определение статической обменной емкости анио-



Рисунок 2 – Влияние времени ионного обмена на pH раствора (а) и электропроводность раствора (б) при совместном использовании ионитов КУ-2 в «Н⁺» форме и АВ 17-8 в «ОН⁻» форме



Рисунок 3 – Влияние времени ионного обмена на pH раствора (а) и электропроводность раствора (б) при совместном использовании ионитов КУ-2 в «H⁺» форме и AB 17-8 в «HCO₃-» форме

нитов (СОЕ, ммоль-экв/мл) проводили, как описано в ГОСТ [15]. Емкость КУ-2 «H⁺» оказалась равна 4,125 ммоль^{*}г/экв, емкости AB 17-8 «OH⁻», «HCO₃⁻» и «CO₃²⁻» равны 1,3; 1,5 и 1,15 ммоль^{*}г/экв соответственно. Для ионитов Purolite C104 plus в «H⁺» и Purolite A 847 в «OH⁻» формах емкости были равны 12,5 и 5,05 ммоль^{*}г/экв соответственно. Для удаления примесей Na₃Cit к 2 мл золя серебра добавляли смесь предварительно размоченных в деионизованной воде катионита и анионита, необходимое количество которых определяли исходя из электропроводности золей, после чего при постоянном перемешивании оставили на время до 2 суток. Степень очистки оценивали по изменению электропроводности и pH раствора.



Рисунок 4 – Влияние времени ионного обмена на pH раствора (а) и электропроводность раствора (б) при совместном использовании ионитов КУ-2 в «Н⁺» форме и АВ 17-8 в «СО₃²⁻» форме



Рисунок 5 – Влияние времени ионного обмена на pH раствора (а) и электропроводность раствора (б) при совместном использовании ионитов Purolite C104plus в «H+» форме и A-847 в «OH-» форме

Результаты очистки методом ионного обмена

Зависимости pH раствора и электропроводности от времени ионного обмена при совместном использовании ионитов КУ-2 в «H⁺» форме и AB 17-8 в «OH⁻» форме представлены на рисунке 2.

Снижение электропроводности говорит о том, что в растворе происходит 468 снижение концентрации электролитов. Однако резкое падение pH раствора в течение первых 4 минут приводит к необратимой агрегации частиц. Вероятнее всего, из-за поглощения примесного цитрата натрия не только из объема золя, но и стабилизирующих поверхность частиц цитрат анионов. Использование ионитов КУ-2 в « H^+ » форме и AB 17-8 в формах « HCO_3^- » и « $CO_3^{2^-}$ » приводят к аналогично вышесказанным результатам (рис. 3,4).

Зависимости pH раствора и электропроводности от времени ионного обмена при совместном использовании ионитов Purolite C104plus в «H⁺» форме и A-847 в «OH⁻» форме представлены на рисунке 5.

Видно, что снижение электропроводности и основные изменения рН происходят за первые 200 минут, что гораздо медленней, чем при использовании сильных ионитов. При этом электропроводность исходных растворов снижается, как и в случае использования смеси «сильных» ионитов более чем в 5 раза. При этом агрегация частиц не происходила в течении нескольких недель наблюдения. Можно заключить, что очистка с использованием «слабых» ионитов позволяет проводить эффективную деионизацию раствора гораздо медленнее и в более щадящих условиях, в отличие от «сильных» ионитов.

Выводы

Установлено, что совместное использование ионитов КУ-2 в «Н⁺» форме и анионита AB 17-8 в «ОН⁻», «НСО₃⁻» и «СО₃²⁻» формах приводит к снижению рН раствора в течении первых минут ионного обмена и приводит к необратимой агрегации частиц. При этом совместное использование «слабых» ионитов Purolite C104plus в «Н⁺» форме и A-847 в «ОН⁻» позволяет проводить эффективную деионизацию гидрозолей серебра избегая агрегации наночастиц.

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 K. Rajan, I. Roppolo, A. Chiappone, S. Bocchini, D. Perrone, A. Chiolerio, Nanotechnol. Sci. Appl., 2016, 9, 1. Ermakova, G. F. Prozorova, Russ. Chem. Bull., 2016, 65, 498.
- 2 N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, Colloid Surf. A, 2002, 196, 247.
- 3 L. S. Nair, C. T. Laurencin, J. Biomed. Nanotech., 2007, 3, 301.
- 4 X. Chen, H. Schluesener, Toxicol. Let., 2008, 176, 1.
- 5 B. Mahltig, N. Cheval, V. Astachov, M. Malkoch, M. I. Montanez, H. Haase, A. Fahmi, Colloid Polym. Sci., 2012, 290, 1413.
- 6 H. H. Lara, N. V. Ayala-Nunez, L. C. I. Turrent, C. R. Padilla, World J. Microbiol. Biotechnol., 2010, 26, 615.
- 7 A. R. Shahverdi, A. Fakhimi, H. R. Shahverdi, S. Minaian, Nanomedicine, 2007, 3, 168.
- 8 D. Roe, B. Karandikar, N. Bonn-Savage, B. Gibbins, J. Roullet, J. Antimicrob. Chemother., 2008, 61, 869.
- 9 W. R. Li, X. B. Xie, Q. S. Shi, H. Y. Zeng, Y. S. Ou-Yang, Y. Chen, Appl. Microbiol. Biotechnol., 2010, 85, 1115.
- 10 S. J. Nurani, C. K. Saha, Md. A. R. Khan, S. M. H. Sunny, J. Electrical. Electronics Eng., 2015, 10, 117.
- 11 S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, Res. Pharm. Sci., 2014, 9, 385.
- 12 Lea, M.C. Allotropic forms of silver. American Journal of Science, V.37, PP.476 491. (1889).
- 13 Vorobyev, S.A. Fabrication of extremely concentrated silver hydrosols without additional stabilizers / S.A.Vorobyev, M.N.Likhatski, A.S.Romanchenko, O.Y.Fetisova, A.S.Kazachenko, M.N.Volochaev, Y.L.Mikhlin // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2020. – Vol. 8. – P. 17225–17233.
- 14 Воробьев С.А.Влияние реакционных условий на размер наночастиц серебра в концентрированных золях CareyLea / С.А. Воробьев, М.Н. Лихацкий, А.С. Романченко, Т.Ю. Иваненко, Д.А. Машарова, М.Н. Волочаев, Ю.Л. Михлин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. 2020. №13(3). С. 372-384.
- 15 Saikova, S.V.Preparation of iron ytterbium garnet by anion-exchange resin precipitation. S.V. Saikova, E.A. Kirshneva, N.P. Fadeeva, M.V. Panteleeva, E.V. Pikurova, A.S. Samoilo – Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 67(2). – P. 158-165.

TECHNOLOGY AND CONDITIONS OF «SOFT» CLEANING OF CONCENTRATED SILVER HYDROSOLS

<u>Flerko M.Yu.</u>, Vorobyov S.A., Nikolina N.D., Tomashevich E.V. ICCT SB RAS, Krasnoyarsk, Russia <u>mflerko@list.ru</u>

Silver nanoparticles have unusual chemical and physical properties and have broad prospects for their practical application. Silver nanoparticles can be used to create solar cells, catalysts, and heat and electrically conductive materials [1, 2]. Due to its bactericidal, antifungal, and antiviral activity, silver is most commonly used in biomedical applications and in consumer products ranging from pharmaceuticals to fabrics, paints, and packaging materials [3-9]. At the same time, silver nanoparticles are less toxic to higher organisms than to various types of microorganisms, including highly pathogenic and resistant to antibiotics [10].

Most often, wet chemical synthesis is used to obtain nanoparticles, in which silver salts are reduced in the presence of a surface active stabilizer [11]. However, due to the tendency of the particles to aggregate and coarsen, the synthesis is carried out in strong dilute solutions and the metal concentration rarely exceeds 1 g/l. An exception is the Cary Lee method, which makes it possible to obtain silver hydrosols with a concentration of up to 60 g/L and high colloidal stability [12]. In this technique, an aqueous solution of silver nitrate is reduced with a mixture of iron (II) sulfate and trisubstituted sodium citrate. Meanwhile, residual iron ion impurities and high ionic strength promote particle aggregation. To purify the target product, a method of "coagulative" purification with sodium citrate [13] was proposed, which, unlike others, makes it possible to «softly» remove most impurities and preserve the aggregation stability of 470

particles. The disadvantage of this method is the high residual concentration of sodium citrate up to 5 g/L. To date, dialysis and chromatography methods are applicable to extract residual concentrations of sodium citrate. However, we are not aware of works where the possibility of purifying sols by the ion exchange method would be studied.

In this work, the purification process of concentrated silver hydrosols was studied with the combined use of cation exchangers in the H-form and anion exchangers in the OH-form for «strong» (KU-2, AB-17-8) and «weak» (C104plus, A-847) ion exchangers.

EXPERIMENTAL PART

Instruments, reagents and equipment

AgNO₃, (analytical grade); Na₃Cit ·5,5H₂O, (analytical grade); FeSO₄·7H₂O, (analytical deionized grade); water (conductivity less than $\sim 15 \mu$ S); installation synthesis of nanoparticles; for the cryothermostat FT-211-25; pH meter HANNA HI 2221; centrifuge Centurion CR4000; conductometer multitest KSL101; ion exchanger KU-2; AB-17-8 ion exchanger, Purolite C104 plus ion exchanger; ion exchanger Purolite A847.

Method for the synthesis of colloidal solutions of silver

The experiment was carried out according to the procedure [14]: the synthesis of silver nanoparticles was carried out according to the modified Cary Lee method at a fixed temperature, stirring



Figure 1 – External view of the installation for the synthesis of silver nanoparticles under controlled conditions: 1 - dosing unit; thermostated; 2 - injection; 3 - reaction blocks; 4 - magnetic stirrer; 5 - reaction cell

speed, and injection in a specially assembled and calibrated device (Fig. 1).

Aqueous solutions of Na₃Cit (1.8 M; 5 ml) and FeSO₄ (0.9 M; 5 ml) were loaded into the reaction cell and thermostated to 25°C and stirred at 1000 rpm for 5 min; then, an AgNO₃ solution (0.6 M; 5 ml) at a rate of 25 ml/s, after which the reaction mixture was stirred for another 5 minutes. After mixing the reagents, the precipitation of a black-brown precipitate of aggregated silver nanoparticles was observed.

For purification, 20 ml of deionized water was added to the resulting solution, vigorously shaken, and 20–60 ml of Na_3Cit solution (0.2–0.5 M) was added. Then centrifuged for 3 minutes at a speed of 1000 rpm. After stopping the centrifuge, the liquid phase (centrifuge) was decanted.

Methods for the preparation of ion exchangers and their use for the purification of concentrated silver hydrosols

The initial ion exchangers were scattered on sieves and the fraction -0.5 mm +0.31 mm was used in the experiments. To obtain the anion exchanger AB-17-8 in the «OH⁻», «HCO₃⁻» and «CO₃²⁻» forms, the initial ion exchanger was transferred to the chloride form with 1 M HCl, washed intensively with water, treated three times with 1 M solutions of NaOH, NaHCO₃ and Na₂CO₃, respectively, again washed with water and dried at 50°C. Anion exchange resin A 847 in «OH-» was obtained similarly. Cation exchangers KU-2 and Purolite C104 plus in «H+» forms were obtained by repeated treatment with 1 M HCl, intensive washing with water, and drying. The determination of the static exchange capacity of anion exchangers (SEC, mmol-equiv/mL) was carried out as described in GOST [15]. The capacity of KU-2 «H+» turned out to be 4.125 mmol * g / eq, the capacities of AB 17-8 «OH-», «HCO3-» and «CO3-» are equal to 1.3; 1.5 and 1.15 mmol*g/eq, respectively. For Purolite C104 plus ion exchangers in «H+» and Purolite A 847 in «OH-» forms, the capacities were 12.5 and 5.05 mmol*g/eq, respectively.

To remove Na₃Cit impurities, a mixture of cation exchanger and anion exchanger preliminarily soaked in deionized water was added to 2 ml of silver sol, the required



Figure 2 – The effect of ion exchange time on the pH of the solution (a) and the electrical conductivity of the solution (b) with the joint use of ion exchangers KU-2 in the "H+" form and AB 17-8 in the "OH-" form



Figure 3 – The effect of ion exchange time on the pH of the solution (a) and the electrical conductivity of the solution (b) when using ion exchangers KU-2 in the "H+" form and AV 17-8 in the "HCO₃-" form

amount of which was determined based on the electrical conductivity of the sols, after which it was left under constant stirring for up to 2 days. The degree of purification was assessed by changes in the electrical conductivity and pH of the solution.

Ion exchange cleaning results

Dependences of the solution pH and electrical conductivity on the ion exchange

time when using KU-2 ion exchangers in the «H⁺» form and AV 17-8 ion exchangers in the «OH⁻» form are shown in Figure 2.



Figure 4 – The effect of ion exchange time on the pH of the solution (a) and the electrical conductivity of the solution (b) when using ion exchangers KU-2 in the "H+" form and AB 17-8 in the " CO_3^{2-1} " form



Figure 5 – The effect of ion exchange time on the pH of the solution (a) and the electrical conductivity of the solution (b) when using Purolite C104plus ion exchangers in the "H+" form and A-847 in the "OH-" form

A decrease in electrical conductivity indicates that a decrease in the concentration of electrolytes occurs in the solution. However, a sharp drop in the pH of the solution during the first 4 minutes leads to irreversible particle aggregation. Most likely, due to the absorption of impurity sodium citrate not only from the volume of the sol, but also from the citrate anions stabilizing the surface of the particles.

The use of ion exchangers KU-2 in the «H⁺» form and AV 17-8 in the forms «HCO₃⁻» and «CO₃²⁻» lead to the same results as above (Fig. 3.4).

Dependences of the solution pH and electrical conductivity on the ion exchange

time with the combined use of Purolite C104plus ion exchangers in the «H⁺» form and A-847 in the «OH⁻» form are shown in Figure 5.

It can be seen that the decrease in electrical conductivity and the main changes in pH occur in the first 200 minutes, which is much slower than when using strong ion exchangers. In this case, the electrical conductivity of the initial solutions decreases, as in the case of using a mixture of «strong» ion exchangers, by more than 5 times. At the same time, particle aggregation did not occur during several weeks of observation. It can be concluded that purification using «weak» ion exchangers allows effective deionization of the solution much more slowly and under more gentle conditions, in contrast to «strong» ion exchangers.

Conclusions

It has been established that the joint use of KU-2 ion exchangers in the «H⁺» form and AV 17-8 anion exchangers in the «OH⁻», «HCO₃⁻» and «CO₃²⁻» forms leads to a decrease in the pH of the solution during the first minutes of ion exchange and leads to to irreversible particle aggregation. At the same time, the joint use of «weak» Purolite C104plus ion exchangers in the «H⁺» form and A-847 in the «OH⁻» form allows efficient deionization of silver hydrosols avoiding the aggregation of 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 K. Rajan, I. Roppolo, A. Chiappone, S. Bocchini, D. Perrone, A. Chiolerio, Nanotechnol. Sci. Appl., 2016, 9, 1. Ermakova, G. F. Prozorova, Russ. Chem. Bull., 2016, 65, 498.
- 2 N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, Colloid Surf. A, 2002, 196, 247.
- 3 L. S. Nair, C. T. Laurencin, J. Biomed. Nanotech., 2007, 3, 301.
- 4 X. Chen, H. Schluesener, Toxicol. Let., 2008, 176, 1.
- 5 B. Mahltig, N. Cheval, V. Astachov, M. Malkoch, M. I. Montanez, H. Haase, A. Fahmi, Colloid Polym. Sci., 2012, 290, 1413.
- 6 H. H. Lara, N. V. Ayala-Nunez, L. C. I. Turrent, C. R. Padilla, World J. Microbiol. Biotechnol., 2010, 26, 615.
- 7 A. R. Shahverdi, A. Fakhimi, H. R. Shahverdi, S. Minaian, Nanomedicine, 2007, 3, 168.
- 8 D. Roe, B. Karandikar, N. Bonn-Savage, B. Gibbins, J. Roullet, J. Antimicrob. Chemother., 2008, 61, 869.
- 9 W. R. Li, X. B. Xie, Q. S. Shi, H. Y. Zeng, Y. S. Ou-Yang, Y. Chen, Appl. Microbiol. Biotechnol., 2010, 85, 1115.
- 10 S. J. Nurani, C. K. Saha, Md. A. R. Khan, S. M. H. Sunny, J. Electrical. Electronics Eng., 2015, 10, 117.
- 11 S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, Res. Pharm. Sci., 2014, 9, 385.
- 12 Lea, M.C. Allotropic forms of silver. American Journal of Science, V.37, PP.476 491. (1889).
- 13 Vorobyev, S.A. Fabrication of extremely concentrated silver hydrosols without additional stabilizers / S.A.Vorobyev, M.N.Likhatski, A.S.Romanchenko, O.Y.Fetisova, A.S.Kazachenko, M.N.Volochaev, Y.L.Mikhlin // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2020. – Vol. 8. – P. 17225–17233.
- 14 Vorobyov S.A. Influence of reaction conditions on the size of silver nanoparticles in concentrated sols CareyLea / C.A. Vorobyov, M.N. Likhatsky, A.S. Romanchenko, T.Yu. Ivanenko, D.A. Masharova, M.N. Volochaev, Yu.L. Mikhlin // Zhurn. Sib. feder. university Chemistry. - 2020. - No. 13 (3). - S. 372-384.
- 15 Saikova, S.V.Preparation of iron ytterbium garnet by anion-exchange resin precipitation. S.V. Saikova, E.A. Kirshneva, N.P. Fadeeva, M.V. Panteleeva, E.V. Pikurova, A.S. Samoilo – Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 67(2). – P. 158-165.