

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 546.57

Оригинальная статья

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА АГРЕГАТИВНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ АЛКОЗОЛЕЙ Ag

А.В. Блинов¹, А.А. Кравцов^{1,2}, В.В. Раффа¹, В.Н. Крамаренко¹, С.О. Крандиевский¹,
Д.Г. Маглакелидзе¹, А.А. Блинова¹

¹ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

355017, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, 1

²ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр

Российской академии наук»

344006, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

nastya_bogdanova_88@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.025

Аннотация: Впервые в работе представлены результаты исследования влияния типа спиртовой среды на свойства высококонцентрированных золь наночастиц серебра. С помощью спектрофотометрии установлено наличие селективной полосы поглощения, обусловленной поверхностным плазмонным резонансом наночастиц серебра. Измерение дзета-потенциала показало, что вне зависимости от типа среды поверхность наночастиц серебра заряжена отрицательно. Обнаружено, что наиболее агрегативно устойчивые частицы, сохраняющие стабильность в концентрированных растворах хлорида натрия, получены в среде изопропилового спирта и характеризуются дзета-потенциалом, равным $-99,8$ мВ.

Ключевые слова: наночастицы серебра, оптические свойства, электроакустическая спектроскопия, дзета-потенциал, стабильность наночастиц

1. Введение

В настоящее время наночастицы серебра (НЧ Ag) находят широкое практическое применение в различных областях науки и техники, что обусловлено такими их свойствами, как высокая бактерицидная активность, наличие поверхностного плазмонного резонанса, высокая каталитическая активность и уникальными электрическими и фотоэлектрическими характеристиками [1-9]. Указанные свойства позволяют использовать наночастицы серебра в медицине, пищевой промышленности, микроэлектронике, оптике и электроэнергетике [10, 11]. Наиболее актуальным методом синтеза наночастиц серебра является метод химического восстановления, так как он обладает простым аппаратным оформлением и высокой эффективностью. Варьируя параметры синтеза, метод химического восстановления позволяет получить наночастицы с заданными свойствами. Целью данной работы является разработка методики синтеза наночастиц серебра в различных растворителях, исследование оптических свойств и стабильности полученных образцов.

2. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для исследования влияния типа реакционной среды на оптические свойства и стабильность наночастиц серебра использовали следующие

спирты: этанол, бутанол-1, изопропанол, бензиловый спирт, амиловый и изоамиловый спирты.

Синтез наночастиц серебра методом химического восстановления в спиртовых растворах проводился в три этапа. На первом этапе готовили раствор нитрата серебра $AgNO_3$ в спиртовой среде. Далее в процессе перемешивания добавляли стабилизатор (поливинилпирролидон), для интенсификации процесса растворения реакционную массу обрабатывали ультразвуком. Далее готовили раствор восстановителя, растворяя боргидрид натрия в спиртовой среде. После чего добавляли по каплям спиртовой раствор боргидрида натрия в раствор прекурсора при интенсивном перемешивании. Полученные образцы исследовали с помощью спектрофотометрии на спектрометре UNICO 2802 (USA). Измерения спектров поглощения наночастиц серебра проводили относительно соответствующего спирта-растворителя. Диапазон измерения составлял от 200 нм до 1100 нм с шагом сканирования 1 нм. Полученные спектры поглощения подвергали математическому анализу, выделяли селективную для наносеребра полосу поверхностного плазмонного резонанса на 390–420 нм и определяли ее характеристики. Так же все образцы исследовали при помощи электроакустической спектроскопии на акустическом и электроакустическом спектрометре DT-1202 (USA) и определяли дзета-потенциал, который является мерой, характеризующей стабильность частиц. Полученные данные представлены на рис. 1-3 и в Таблице 1.

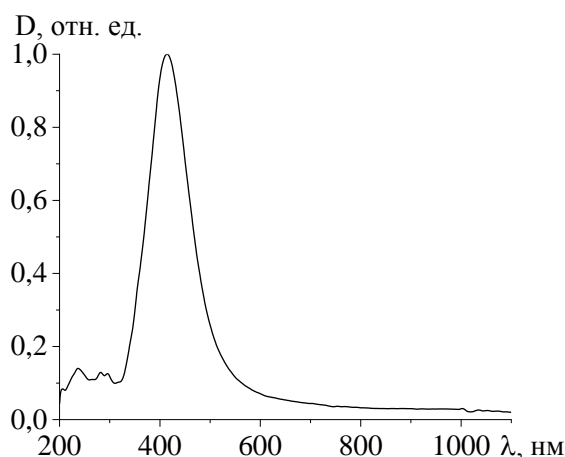


Рис. 1. Спектр поглощения образца наноразмерного серебра, синтезированного в среде этанола.

В результате анализа экспериментальных данных установлено, что на спектрах поглощения присутствует полоса плазмонного резонанса в области 410–440 нм, что подтверждает наноразмерное состояние частиц серебра.

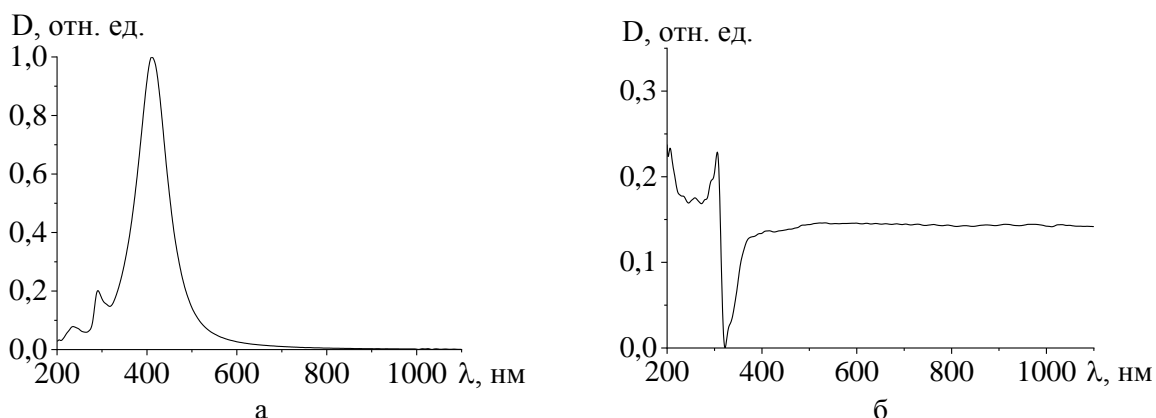


Рис. 2. Спектр поглощения образцов наноразмерного серебра, синтезированных в среде изопропанола (а) и изоамилового спирта (б).

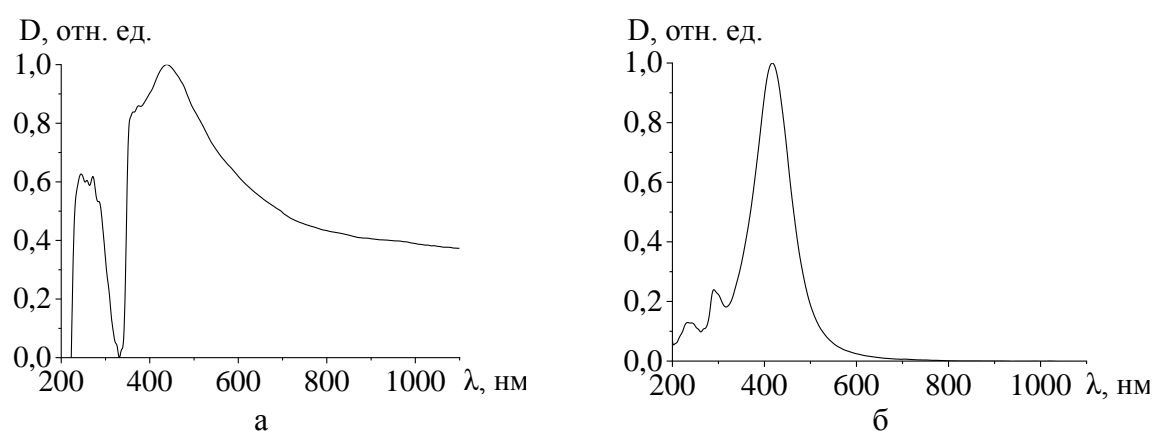


Рис. 3. Спектр поглощения образцов наноразмерного серебра, синтезированных в среде бензилового спирта (а) и амилового спирта (б).

Таблица 1. Характеристики золь наночастиц серебра в зависимости от спиртовой среды.

Растворитель	Исследуемый параметр			
	Дзета-потенциал, ζ , мВ	Положение полосы плазмонного резонанса, нм	Интенсивность полосы плазмонного резонанса, отн. ед.	Полуширина на полувысоте пика, нм
Этанол	-4,71	421	0,98	100
Изопропанол	-99,8	415	1	79
Амиловый спирт	-0,95	—	—	—
Изоамиловый спирт	-0,81	423	0,82	93
Бензиловый спирт	-23,08	438	0,17	348
Бутанол-1	-28,57	424	0,81	—

Необходимо отметить, что образцы золь НЧ Ag, синтезированные в среде изопропанола, имеют наименьший показатель полуширины полосы поглощения на 415 нм, что свидетельствует о наименьшей полидисперсности наночастиц. Также обнаружено, что для данного образца характерно наличие наночастиц серебра с наибольшим по модулю

дзета-потенциалом, равным $-99,8$ мВ, что говорит о высокой стабильности и агрегативной устойчивости данной наносистемы. Поэтому для дальнейших исследований использовали образец наноразмерного серебра, синтезированного в среде изопропанола. Для исследования его стабильности были подготовлены растворы хлорида натрия различной концентрации от $0,05$ М до 5 М. Затем в каждый раствор вносили одинаковый объем золь наночастиц серебра, достигая разбавления от $1:100$ до $1:1000$. Полученные образцы исследовали на спектрофотометре СФ-56 (производство Россия). Диапазон измерения составлял от 200 нм до 1100 нм с шагом сканирования 1 нм. Спектры представлены на рис. 4, а результаты обработки спектральных характеристик – в Таблице 2, соответственно.

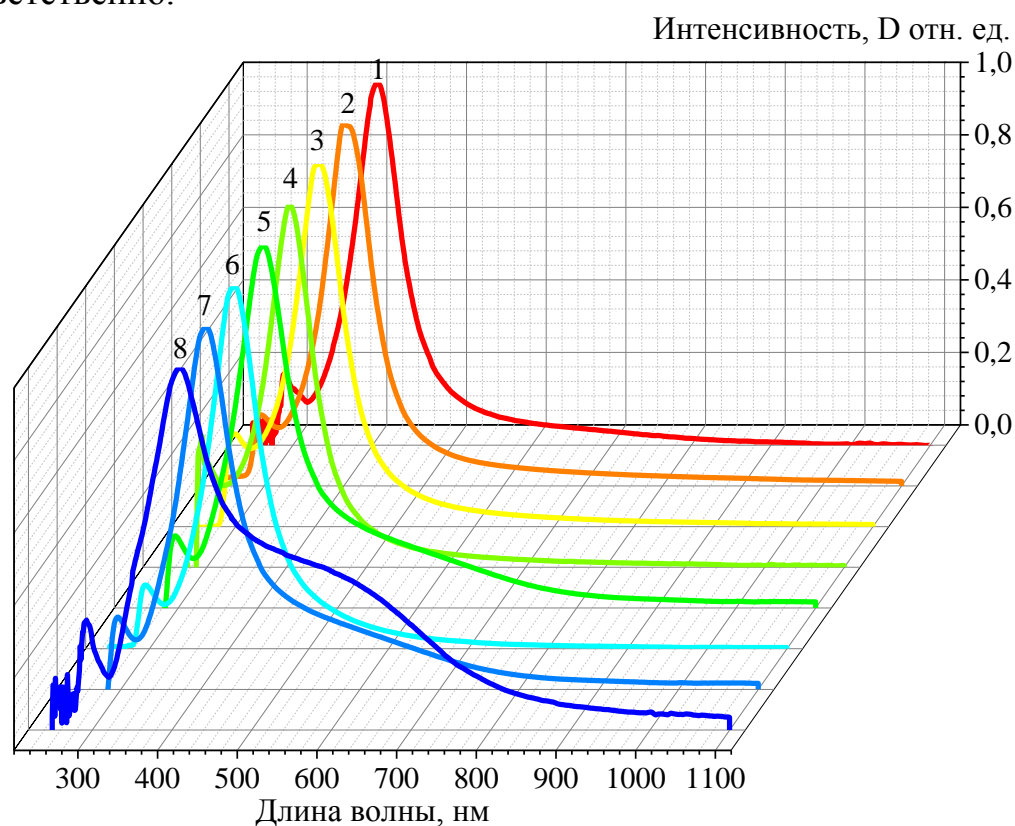


Рис. 4. Спектр поглощения образцов наноразмерного серебра в растворах хлорида натрия с концентрацией: 1 – $0,05$ М, 2 – $0,1$ М, 3 – $0,5$ М, 4 – 1 М, 5 – 2 М, 6 – 3 М, 7 – 4 М, 8 – 5 М.

Выявлено, что при достижении концентрации хлорида натрия выше 4 М на спектре поглощения наблюдается увеличение значения полуширины пика. Однако, положение максимума полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра на спектре поглощения значительно не меняется с увеличением концентрации хлорида натрия, что характеризует высокую агрегативную стабильность наночастиц серебра, полученных данным методом в среде изопропилового спирта.

Таблица 2. Спектральные характеристики золя наночастиц серебра.

Концентрация, М	Исследуемый параметр		
	Положение полосы плазмонного резонанса, нм	Интенсивность полосы плазмонного резонанса, отн. ед.	Полуширина на полувысоте пика, нм
5 М	410	1	169
4 М	407	1	81
3 М	407	1	72
2М	406	1	69
1 М	400	1	71
0,5 М	406	1	72
0,1 М	406	1	70
0,05 М	406	1	69

3. Заключение

В результате анализа полученных данных установлено, что оптимальным растворителем для синтеза наночастиц серебра, обеспечивающим получение стабильных золь с уникальными оптическими свойствами, является изопропанол. Высокие значения по модулю дзета-потенциала у синтезированных образцов обеспечивают стабильность наночастиц серебра в высококонцентрированных растворах солей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-1191.2019.4).

Библиографический список:

1. **Punjabi, K.** Biosynthesis of silver nanoparticles by *Pseudomonas* spp. isolated from effluent of an electroplating industry / K. Punjabi, S. Yedurkar, S. Doshi, S. Deshapande, S. Vaidya // *IET Nanobiotechnology*. – 2017. – V. 11. – I. 5. – P. 584-590. DOI: 10.1049/iet-nbt.2016.0172.
2. **Ghosh, S.** Fabrication of reduced graphene oxide/silver nanoparticles decorated conductive cotton fabric for high performing electromagnetic interference shielding and antibacterial application / S. Ghosh, S. Ganguly, P. Das, et al. // *Fibers and Polymers*. – 2019. – V. 20. – I. 6. – P. 1161-1171. DOI: 10.1007/s12221-019-1001-7.
3. **Cai, R.** One-step synthesis of silver nanoparticles on polydopamine-coated sericin/polyvinyl alcohol composite films for potential antimicrobial applications / R. Cai, G. Tao, H. He, et al. // *Molecules*. – 2017. – V. 22. – I. 5. – Art. № 721. – 14 p. DOI: 10.3390/molecules22050721.
4. **Aadil, K.R.** Synthesis and characterization of silver nanoparticles loaded poly(vinyl alcohol)-lignin electrospun nanofibers and their antimicrobial activity / K.R. Aadil, S.I. Mussatto, H. Jha // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2018. – V. 120. – Part A. – P. 763-767. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.08.109.
5. **Лунин, Л.С.** Влияние концентрации наночастиц серебра в функциональных покрытиях $TiO_2 - Ag$ на характеристики фотопреобразователей $GaInP / GaAs / Ge$ /

- Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.А. Кравцов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52. – Вып. 8. – С. 860-864. DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46210.8698.
6. **Kang, H.** Stabilization of silver and gold nanoparticles: preservation and improvement of plasmonic functionalities / H. Kang, J.T. Buchman, R.S. Rodriguez, et al. // Chemical Reviews. – 2018. – V. 119. – I. 1. – P. 664-699. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00341.
7. **Begum, R.** Synthesis and characterization of poly(*N*-isopropylmethacrylamide-*co*-acrylic acid) microgels for in situ fabrication and stabilization of silver nanoparticles for catalytic reduction of o-nitroaniline in aqueous medium / R. Begum, J. Najeeb, G. Ahmad, et al. // Reactive and Functional Polymers. – 2018. – V. 132. – P. 89-97. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2018.09.004.
8. **El-Sayed, N.S.** Development of electrical conducting nanocomposite based on carboxymethyl cellulose hydrogel/silver nanoparticles@polypyrrole / N.S. El-Sayed, M.A. Moussa, S. Kamel, G. Turkey // Synthetic Metals. – 2019. – V. 250. – P. 104-114. DOI: 10.1016/j.synthmet.2019.03.010.
9. **Plyushchenko, A.V.** Surface plasmon resonance and aggregate stability of silver nanoparticle complexes with chemotripsin / A.V. Plyushchenko, K.A. Mitusova, L.N. Borovikova, A.I. Kipper, O.A. Pisarev // Optics and Spectroscopy. – 2018. – V. 125. – I. 2. – P. 243-248. DOI: 10.1134/S0030400X18080192.
10. **Lee, S.H.** Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine / S.H. Lee, B.-H. Jun // International Journal of Molecular Sciences. – 2017. – V. 20. – I. 4. – Art. № 865. – 23 p. DOI: 10.3390/ijms20040865.
11. **Wang, W.** Properties and antimicrobial activity of polyvinyl alcohol-modified bacterial nanocellulose packaging films incorporated with silver nanoparticles / W. Wang, Z. Yu, F.K. Alsammarrhaie, et al. // Food Hydrocolloids. – 2019. – V. 100. – Art. № 105411. – 49 p. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2019.105411.
12. **Кравцов, А.А.** Синтез серебра в спиртовой среде / А.А. Кравцов, А.В. Блинов, Д.Г. Селеменова, А.Ю. Русанов, А.С. Надеина // IV Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы современной науки», 27-30 апреля 2015, Алушта: материалы конференции. – Алушта: НОУ ВПО «СевКавГТИ», 2015. – Вып. 4. – Т. II. – С. 402-404.

References:

1. **Punjabi, K.** Biosynthesis of silver nanoparticles by *Pseudomonas* spp. isolated from effluent of an electroplating industry / K. Punjabi, S. Yedurkar, S. Doshi, S. Deshapande, S. Vaidya // IET Nanobiotechnology. – 2017. – V. 11. – I. 5. – P. 584-590. DOI: 10.1049/iet-nbt.2016.0172.
2. **Ghosh, S.** Fabrication of reduced graphene oxide/silver nanoparticles decorated conductive cotton fabric for high performing electromagnetic interference shielding and antibacterial application / S. Ghosh, S. Ganguly, P. Das, et al. // Fibers and Polymers. – 2019. – V. 20. – I. 6. – P. 1161-1171. DOI: 10.1007/s12221-019-1001-7.
3. **Cai, R.** One-step synthesis of silver nanoparticles on polydopamine-coated sericin/polyvinyl alcohol composite films for potential antimicrobial applications / R. Cai, G. Tao, H. He, et al. // Molecules. – 2017. – V. 22. – I. 5. – Art. № 721. – 14 p. DOI: 10.3390/molecules22050721.
4. **Aadil, K.R.** Synthesis and characterization of silver nanoparticles loaded poly(vinyl alcohol)-lignin electrospun nanofibers and their antimicrobial activity / K.R. Aadil, S.I. Mussatto, H. Jha // International Journal of Biological Macromolecules. – 2018. – V. 120.

– Part A. – P. 763-767. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.08.109.

5. **Lunin, L.S.** Effect of the ag nanoparticle concentration in TiO_2 – Ag functional coatings on the characteristics of $GaInP/GaAs/Ge$ photoconverters / L.S. Lunin, M.L. Lunina, A.A. Kravtsov, et al. // *Semiconductors*. – 2018. – V. 52. – I. 8. – P. 993–996. DOI: 10.1134/S1063782618080122.

6. **Kang, H.** Stabilization of silver and gold nanoparticles: preservation and improvement of plasmonic functionalities / H. Kang, J.T. Buchman, R.S. Rodriguez, et al. // *Chemical Reviews*. – 2018. – V. 119. – I. 1. – P. 664-699. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00341.

7. **Begum, R.** Synthesis and characterization of poly(*N* – isopropylmethacrylamide-*co*-acrylic acid) microgels for in situ fabrication and stabilization of silver nanoparticles for catalytic reduction of o-nitroaniline in aqueous medium / R. Begum, J. Najeeb, G. Ahmad, et al. // *Reactive and Functional Polymers*. – 2018. – V. 132. – P. 89-97. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2018.09.004.

8. **El-Sayed, N.S.** Development of electrical conducting nanocomposite based on carboxymethyl cellulose hydrogel/silver nanoparticles@polypyrrole / N.S. El-Sayed, M.A. Moussa, S. Kamel, G. Turky // *Synthetic Metals*. – 2019. – V. 250. – P. 104-114. DOI: 10.1016/j.synthmet.2019.03.010.

9. **Plyushchenko, A.V.** Surface plasmon resonance and aggregate stability of silver nanoparticle complexes with chemotripsin / A.V. Plyushchenko, K.A. Mitusova, L.N. Borovikova, A.I. Kipper, O.A. Pisarev // *Optics and Spectroscopy*. – 2018. – V. 125. – I. 2. – P. 243-248. DOI: 10.1134/S0030400X18080192.

10. **Lee, S.H.** Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine / S.H. Lee, B.-H. Jun // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2017. – V. 20. – I. 4. – Art. № 865. – 23 p. DOI: 10.3390/ijms20040865.

11. **Wang, W.** Properties and antimicrobial activity of polyvinyl alcohol-modified bacterial nanocellulose packaging films incorporated with silver nanoparticles / W. Wang, Z. Yu, F.K. Alsammarraie, et al. // *Food Hydrocolloids*. – 2019. – V. 100. – Art. № 105411. – 49 p. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2019.105411.

12. **Kravtsov, A.A.** Sintez serebra v spirtovoi srede [Synthesis of silver in an alcoholic environment] / A.A. Kravtsov, A.V. Blinov, D.G. Selemenova, A.Yu. Rusanov, A.S. Nadeina // *IV Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya «Aktual'nye problemy sovremennoi nauki»*, 27-30 aprelya 2015, Alushta: materialy konferentsii. – Alushta: NOU VPO «SeVKA VGTI», 2015. – I. 4. – V. II. – P. 402-404. (In Russian).

Original paper

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON AGGREGATIVE STABILITY OF Ag ALCOSOLS

A.V. Blinov¹, A.A. Kravtsov^{1,2}, V.V. Raffa¹, V.N. Kramarenko¹, S.O. Krandievsky¹,
D.G. Maglakelidze¹, A.A. Blinova¹

¹*North-Caucasian Federal University, Stavropol, Russia*

²*Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences,
Rostov-on-Don, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.025

Abstract: For the first time, the paper presents the results of investigation the effect of the type of alcoholic medium on the properties of highly concentrated sols of silver nanoparticles. Spectrophotometry revealed the presence of a selective absorption band corresponding to the surface plasmon resonance of silver nanoparticles. Measurement of the zeta potential showed that, regardless of the type of medium, the surface of silver nanoparticles is negatively charged. It was found that the

most aggregatively stable particles that retain stability even in concentrated sodium chloride solutions were obtained in isopropyl alcohol and are characterized by the zeta potential equal to $-99,8$ mV.

Keywords: silver nanoparticles, optical properties, electroacoustic spectroscopy, zeta potential, nanoparticle stability.

Блинов Андрей Владимирович – старший преподаватель кафедры электроники и нанотехнологий Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Кравцов Александр Александрович – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ электроники и фотоники, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук; научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории керамики и технохимии научно-лабораторного комплекса чистых зон Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Раффа Владислав Викторович – студент 2 курса кафедры электроники и нанотехнологий Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Крамаренко Василий Николаевич – студент 3 курса кафедры электроники и нанотехнологий Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Крандиевский Святослав Олегович – ведущий инженер научно-исследовательской лаборатории тонких пленок и наногетероструктур научно-лабораторного комплекса чистых зон Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Маглакелидзе Давид Гурамиевич – студент 1 курса кафедры электроники и нанотехнологий Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Блинова Анастасия Александровна – к.т.н., доцент кафедры электроники и нанотехнологий Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Andrey. V. Blinov – Senior Lecturer of the Department of Electronics and Nanotechnology of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University

Alexander A. Kravtsov – Ph. D., Senior Researcher of the Laboratory of Physics and Technology of Semiconductor Nanoheterostructures for Microwave Electronics and Photonics, Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences; Researcher, Research Laboratory of Ceramics and Technochemistry, Researcher, Research Laboratory of Ceramics and Technochemistry, Research and Laboratory Complex of Clean Zones of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University

Vladislav V. Raffa – student of the Department of Electronics and Nanotechnology of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University

Vasiliy N. Kramarenko – student of the Department of Electronics and Nanotechnology of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University

Krandievsky Svyatoslav Olegovich – Leading Engineer, Research Laboratory of Thin Films and Nanoheterostructures, Research Laboratory Complex of Clean Zones of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University

Maglakelidze David Guramievich – 1st year student of the Department of Electronics and Nanotechnology of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University

Anastasiya A. Blinova – Ph. D., Docent of the Department of Electronics and Nanotechnology of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 10.08.2020; после рецензирования/revised: 1.09.2020; принята/accepted 10.09.2020.