

ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ СИНТЕЗ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. И. Н. Фадейкина^{1, 2, *}, Е. В. Андреев¹, О. В. Криставчук¹,
В. И. Кукушкин³, А. Н. Нечаев^{1, 2}, П. Ю. Апель¹

¹Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

²Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

³Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук,
ул. Академика Осипяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: i.fadeikina@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

В работе получены коллоидные растворы наночастиц серебра электроискровым методом при использовании трех разных модификаторов: карбонат-, цитрат-ионов и полиэтиленimina. Растворы показывают высокую устойчивость по данным спектроскопии оптического поглощения и абсолютной величине дзета-потенциала. Геометрические параметры наночастиц исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. Проведена иммобилизация наночастиц на поверхность трековых мембран из полиэтилентерефалата. Поверхностные наноструктуры проанализированы методом растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. На полученных образцах обнаружен эффект гигантского комбинационного рассеяния света по отношению к тестовому соединению 4-аминотиофенолу. Рассчитаны относительные коэффициенты усиления комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: наночастицы серебра, трековые мембраны, гигантское комбинационное рассеяние, электроискровой метод

DOI: 10.31857/S0002337X23030053, EDN: YQSYDQ

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) металлов находят свое применение в промышленности (катализ и фотокатализ, энергетика, электроника), в медицине (иммунохроматографические виды анализа, направленный транспорт лекарственных препаратов), в фотонике, при создании сенсоров и оптических устройств (спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света) [1–5]. Благодаря своим особым свойствам НЧ серебра обеспечивают недоступные ранее функции при разработке новых технологий и материалов. Разнообразие способов получения [6], возможность регулировать физико-химические параметры, оптические свойства [7], варианты поверхностной модификации [8–10] обуславливают их широкое использование в различных областях науки [11]. НЧ серебра наряду с другими металлами, проявляющими эффект плазмонного резонанса, представляют интерес для создания новых композиционных материалов с уни-

кальными оптическими свойствами и возможностью использовать явление поверхностного плазмонного резонанса для получения аналитического сигнала в сенсорных устройствах, применяемых в аналитической химии и биомедицине.

Особые оптические свойства серебряных НЧ обусловлены их строением и размером, сопоставимым с длиной волны света. Однако это порождает и определенные недостатки, такие как быстрое окисление поверхности, агрегация и дестабилизация. Один из вариантов решения проблемы – использование различных защитных оболочек и стабилизаторов.

Вопросы стабилизации коллоидных растворов серебра обсуждаются в большинстве работ, посвященных получению НЧ серебра. Устойчивость НЧ зависит от многих факторов, в частности, природы стабилизатора; состава, pH и ионной силы среды [12]; метода и условий синтеза [13]. Стабилизаторы помогают предотвратить агре-

гацию НЧ несколькими механизмами. Возможна электростатическая стабилизация, при которой на НЧ создается значительный поверхностный заряд, который препятствует притяжению частиц и их дальнейшему слипанию (например, цитрат- [12], карбонат-ионы [14]). Другой вариант — использование полимерной оболочки, которая за счет стерического отталкивания будет затруднять агрегацию частиц (например, поливинилпирролидон [12]). Также возможна реализация совместного механизма стабилизации — электростерического, например, с помощью разветвленного полиэтиленimina [12].

Известные на настоящий момент методы синтеза НЧ серебра чрезвычайно разнообразны: восстановление солей серебра в водных и неводных растворах [6], в двухфазных системах и мицеллах; диспергирование металлического серебра лазерной абляцией, импульсным высокочастотным разрядом; использование микроорганизмов [15, 16] и др. Электроискровой метод синтеза относительно прост и позволяет получать устойчивые водные коллоидные растворы НЧ серебра в больших объемах. Источником НЧ являются серебряные электроды, погруженные в воду или водный раствор, между которыми проходит электрический разряд [17, 18].

Состав реакционной среды для электроискрового метода является важнейшим фактором, определяющим стабильность получаемого коллоидного раствора НЧ. В ряде работ [17–19] в качестве реакционной среды используют дистиллированную воду, полученные при этом коллоидные растворы оказались довольно устойчивыми, срок их хранения достигал нескольких месяцев при отсутствии существенных изменений концентрации НЧ, их размеров и дзета-потенциала.

Стабильность НЧ объясняется возникновением двойного электрического слоя (ДЭС) и балансом между ван-дер-ваальсовыми силами притяжения и силами отталкивания между одноименно заряженными ионными сферами [20]. Вопрос о строении мицелл НЧ серебра, в т. ч. состава ДЭС, является крайне важным для понимания причин устойчивости коллоидных растворов НЧ. В работе [21] предложена модель мицеллы с металлическим кристаллическим ядром, окруженным потенциалопределяющей оболочкой карбонат-ионов, образовавшихся из растворенного углекислого газа, концентрации которого оказалось достаточно для образовавшегося количества НЧ [21, 22]. Тем не менее, остается много неясностей в вопросах о ионном составе коллоидного раствора НЧ серебра, полученного электроискровым методом, о структуре ДЭС, о составе реакционной среды. В литературе такие вопросы поднимаются довольно редко. Понимание процесса синтеза и стабилизации позволит управлять устойчивостью НЧ, в т. ч. с целью их иммобилизации на поверхности, и влиять на их характеристики.

Иммобилизация НЧ серебра на подложках, которые могут выполнять одну или несколько функций, является перспективным приемом по созданию наноструктурированных поверхностей с особыми оптическими свойствами. Например, композитные материалы на основе трековых мембран (ТМ) могут выполнять не только первоначальную функцию мембран — разделение, но и дополнительные функции — аналитическое детектирование, избирательную селективность к молекулам, содержащим аффинные к серебру группы, антибактериальность [19]. ТМ с НЧ металлов, обладающих поверхностным плазмонным резонансом, можно рассматривать как субстраты для проведения высокочувствительного анализа на основе явления гигантского комбинационного рассеяния света [23–27]. В работе [28] выявлены определенные недостатки процедуры нанесения НЧ из коллоидного раствора, полученного электроискровым методом, на поверхность полимерной мембраны. Поэтому представляется важным найти пути как повышения скорости осаждения НЧ на поверхность, так и получения более высоких степеней ее заполнения. Увеличение концентрации коллоидного раствора НЧ серебра могло бы интенсифицировать процесс их иммобилизации, а использование положительно заряженных НЧ позволит упростить процедуру модификации поверхности мембраны.

Целью данной работы являлось получение коллоидных растворов НЧ серебра электроискровым методом с использованием разных модификаторов, их исследование и иммобилизация на ТМ для создания композитных ТМ, отвечающих условиям возникновения эффекта ГКР при взаимодействии со светом. В качестве модификаторов, обеспечивающих отрицательный заряд НЧ, использовали карбонат- и цитрат-ионы, обладающие хорошим средством к серебру. В качестве модификатора, придающего положительный заряд НЧ, использовали полиэлектролит — разветвленный полиэтиленimin (ПЭИ) с высокой молекулярной массой. Особенностью этого модификатора является большое количество аминогрупп, способных связаться с серебром и обеспечить высокий заряд поверхности. Целенаправленный контроль состава примесей в исходной деионизированной воде и иммобилизация методом фильтрации позволят регулировать степень заполнения НЧ поверхности ТМ, что повысит интенсивность взаимодействия наноструктурированного слоя со светом и, как результат, увеличит коэффициент усиления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе использовали следующие реагенты в качестве добавок, вводимых при синтезе коллоидных растворов НЧ серебра: карбонат калия (K_2CO_3 , >99%, Sigma-Aldrich), цитрат на-

трия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, 98%, PanReac), (“х. ч.”), ПЭИ разветвленный ($M_r = 60000$, 50%-ный водный раствор, Acros). Растворы готовились с использованием деионизированной (ДИ) воды с удельной проводимостью 4.0 ± 2.0 мкСм/см при 22°C (Milli-Q, Millipore). Коллоидный раствор НЧ серебра без введения добавок получали с использованием деминерализованной воды (ДМ) с удельной проводимостью 13.8 ± 0.1 мкСм/см при 22°C .

Трековые мембраны. Использовали ТМ из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Толщина мембраны составляла 19 мкм, плотность пор — 2.7×10^8 см $^{-2}$, номинальный диаметр пор — 0.3 мкм. ТМ изготовлены в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований. Технология изготовления описана в [29]. Электроповерхностные свойства ПЭТФ ТМ хорошо известны: благодаря карбоксильным группам на поверхности мембраны приобретают отрицательный электрический заряд в щелочных и нейтральных средах [19].

Синтез коллоидного раствора НЧ серебра. Коллоидный раствор серебра получали методом импульсного электрического разряда между серебряными электродами, погруженными в воду или водный раствор модификаторов. Принцип действия установки для генерации разрядов в жидкой среде описан в [18], исследование НЧ, получаемых в иммобилизованном состоянии и в растворе, описано в работах [19, 28]. Установка электроискрового синтеза позволяет получить до 5 л коллоидного серебра за 10 мин. Скорость потока воды, подаваемой с помощью насоса, составляла 0.5 л/мин, расстояние между электродами — 100 мкм. Износ электродов при этом был незначительный.

На основе анализа литературных данных в качестве модификаторов были выбраны частицы, наиболее часто упоминаемые и обеспечивающие стабильный отрицательный заряд — цитрат- и карбонат-ионы. ПЭИ был выбран исходя из предположения, что получаемые НЧ будут иметь положительный заряд, а сформированная полимерная оболочка будет защищать от окисления. Благодаря наличию функциональных азотсодержащих групп и положительному поверхностному заряду ПЭИ может способствовать закреплению НЧ серебра на поверхности мембраны без ее предварительной модификации. Концентрация растворов цитрата натрия и ПЭИ составляла 0.1 г/л, карбоната калия — 0.05 г/л.

Иммобилизация НЧ на поверхность ТМ. Поверхность ТМ предварительно промывали этанолом и ДИ-водой, а затем модифицировали 0.1%-ным раствором ПЭИ в течение 2 ч при постоянном качании с частотой ~ 80 мин $^{-1}$ на шейкере (Promax 1020, Heidolph). Далее мембрану отмывали 5 мин ДИ-водой при перемешивании с той же частотой на шейкере. Иммобилизацию осуществляли в динамиче-

ском режиме, помещая образец ТМ с эффективным диаметром 45 мм и площадью 12.56 см 2 в ячейку с рабочим объемом 50 мл (Amicon stirred cell, Merck Millipore) и фильтровали 50 мл коллоидного раствора НЧ серебра при перепаде давления ~ 40 кПа.

Методы исследования. Контроль осаждения НЧ серебра на ТМ проводили спектрофотометрически, используя двухлучевой спектрофотометр (Evolution 600, Thermo Scientific). Снимали спектры коллоидных растворов после фильтрации относительно ДИ-воды. Измерения проводили при комнатной температуре, длине оптического пути 1 см, ширине щели 2 нм. Зета-потенциал НЧ серебра *in situ* измеряли методом лазерного доплеровского микроэлектрофореза (Zetasizer Nano ZSP, Malvern). Для измерения использовали U-образную кювету со встроенными золотыми электродами. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) осуществляли на микроскопе HITACHI SU 8020 с холодным полевым катодом. Для улучшения разрешения и контраста изображений на образцы напыляли слой платино-палладиевого сплава толщиной 5 нм. Геометрические параметры (диаметр, форму) НЧ изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Talos F200i S/TEM. В качестве несущей подложки использовали стандартные сетки для ПЭМ с тонкой пленкой аморфного углерода (SPI supplies). Для осаждения наночастиц сетку погружали в раствор, доставали и высушивали. При помощи программы JMicroVision 1.3.4 на основе микрофотографий были рассчитаны размеры НЧ, которые были рассортированы по n фракциям. Среднеквадратичный разброс S диаметров частиц по микрофотографиям, полученным с помощью ПЭМ, вычисляли по формуле

$$S^2 = \frac{\sum_{i=0}^n p_i (d_{cp} - d_i)^2}{100}, \quad (1)$$

где p_i — процент частиц с диаметром d_i .

Спектроскопию гигантского комбинационного рассеяния света проводили на спектрометре R-532 (EnSpectr). Длина волны возбуждающего лазера составляла 532 нм. В качестве тестового вещества использовали 4-аминотиофенол (4-АТФ) в концентрации 10^{-5} г/мл (раствор в этаноле). Для проведения анализа на исследуемый образец мембраны диаметром 6 мм наносили каплю объемом 2 мкл, высушивали и проводили измерение. Относительный коэффициент усиления (КУ) рассчитывали по отношению между интенсивностями рамановских линий 4-АТФ на коммерческих подложках EnSpectr SERS 532 (с известным коэффициентом усиления 7×10^6) и на полученных в результате иммобилизации серебра мембранах. Спектры в обоих случаях записывали в одинаковых условиях.

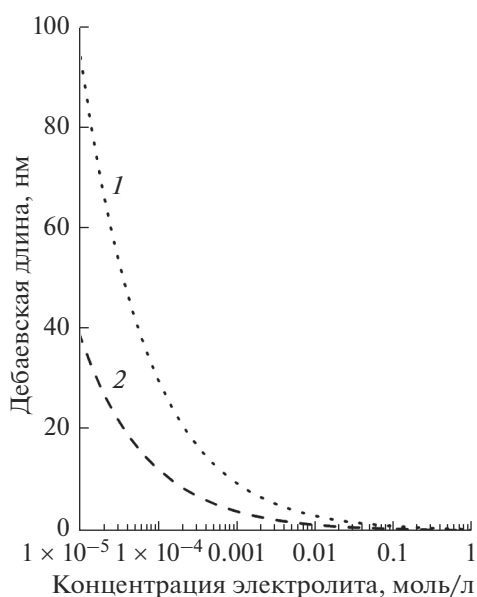


Рис. 1. Зависимости дебаевской длины от концентрации электролита для электролитов 1-1 (1), 1-3 (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез коллоидных растворов НЧ серебра электроискровым методом. Ионный состав реакционной среды, в которой происходит электроискровой синтез, должен удовлетворять двум условиям: формирование стабилизирующего двойного электрического слоя вокруг наночастиц и протекание искрового электрического разряда между электродами.

Концентрация электролита должна быть, с одной стороны, достаточно высокой, чтобы обеспечить наночастицы шубой из адсорбированных ионов, и, с другой стороны, достаточно низкой, чтобы ДЭС не стал слишком тонким [30]. Одним из параметров, позволяющих оценить толщину ДЭС, является дебаевская длина (k^{-1}), характеризующая диффузный слой противоионов. Эта величина является функцией концентрации n_0 и валентности z ионов электролита [31]:

$$k^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{(n_1 z_1^2 + n_2 z_2^2) e^2 n_0}}, \quad (2)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость жидкости, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, z_1 и z_2 — валентность ионов, n_1 и n_2 — количество ионов в молекуле с зарядами z_1 и z_2 соответственно, e — заряд электрона, n_0 — концентрация электролита.

На рис. 1 представлены зависимости дебаевской длины от концентрации электролита для электролитов 1-1 и 1-3, рассчитанные по формуле (2) (при $T = 295$ К). Видно, что дебаевская длина резко увеличивается при понижении концентрации

электролита. В работе [30] рассчитано, что при концентрации 0.01 моль/л потенциальный барьер на границе двух близкорасположенных серебряных мицелл с диаметром 30 нм незначителен ($0 < U_{\max} < 10 k_B T$). Эта ситуация описывается авторами как метастабильное состояние коллоидного раствора — состояние, при котором в растворе наряду с индивидуальными НЧ присутствуют агрегаты малой кратности. Растворы НЧ в метастабильном состоянии более интенсивно взаимодействуют со светом, что приводит к увеличению эффекта ГКР света. Одновременно с этим существенно сокращается время жизни коллоидного раствора. При понижении концентрации электролита до 0.005 моль/л потенциальный барьер вырастает многократно ($60 < U_{\max} < 70 k_B T$), НЧ находятся преимущественно в индивидуальном состоянии. Более низкие концентрации в работе не изучены.

Отталкиваясь от приведенных выше значений и учитывая особенности электроискрового синтеза (необходимость поддержания искрового электрического разряда), были выбраны следующие концентрации используемых электролитов. Для раствора карбоната калия и цитрата натрия использовали концентрации 3.6×10^{-4} моль/л (0.05 г/л) и 3.9×10^{-4} моль/л (0.1 г/л) соответственно. Рассчитанные дебаевские длины составили ~11 и ~6 нм соответственно. Предполагаем, что НЧ в цитратной оболочке будут эффективнее в получении сигнала ГКР света. Уменьшение толщины ДЭС может повлиять на плотность укладки НЧ серебра на поверхности мембраны после иммобилизации [32].

В случае ПЭИ обоснование концентрации раствора можно сделать, отталкиваясь от его проводимости. Судя по рН, предполагаем, что эта проводимость обусловлена в основном ОН-ионами. Используя электропроводность раствора ПЭИ, учитывая электропроводность ДИ-воды и предельную эквивалентную электропроводность ОН-ионов (1.99×10^{-2} См м²/моль [33]), находим, что их концентрация в растворе должна быть 2.5×10^{-4} моль/л.

Таким образом, во всех трех модификаторах молярная концентрация электролитов сопоставима и имеет порядок 10^{-4} моль/л. В табл. 1 представлены значения рН и удельной проводимости (при температуре 22°C растворов модификаторов, а также синтезированных коллоидных растворов НЧ).

Синтез НЧ в ДИ-воде оказался невозможным. В ДИ-воде, по сравнению с ДМ-водой, недостаточно ионов, способных образовать стабильную заряженную оболочку НЧ. После получения НЧ серебра в растворах наблюдали рост удельной электрической проводимости для большинства образцов, что можно объяснить электрохимическими реакциями, протекающими при искровом разряде, насыщающими раствор ионами. Наибольший рост электропроводности обнаружили для растворов НЧ, полученных с использованием

Таблица 1. Характеристики растворов модификаторов и синтезированных коллоидных растворов НЧ

Среда/модификатор	рН раствора модификатора	Удельная электропроводность раствора модификатора, мкСм/см	рН коллоидного раствора НЧ	Удельная электропроводность коллоидного раствора НЧ, мкСм/см
ДИ-вода/–	6.8 ± 0.3	4.0 ± 2.0	–	–
ДМ-вода/–	6.9 ± 0.1	13.8 ± 0.1	7.9 ± 0.1	19.5 ± 0.1
ДИ-вода/ K_2CO_3	9.3 ± 0.1	19.9 ± 0.1	8.1 ± 0.1	151.9 ± 0.9
ДИ-вода/ $Na_3C_6H_5O_7$	6.5 ± 0.1	27.0 ± 0.2	7.8 ± 0.4	45.1 ± 0.3
ДИ-вода/ПЭИ	9.9 ± 0.1	54.7 ± 0.3	7.9 ± 0.1	24.1 ± 0.1

карбоната калия. Данный факт может быть связан с высокой растворимостью углекислого газа в растворах, содержащих карбонат-ионы [34]. Одновременно с ростом электропроводности произошло существенное снижение рН. Следовательно, наблюдаемые изменения могут быть объяснены отчасти ростом концентраций бикарбонат-ионов и ионов H_3O^+ .

В системе ДИ-вода/ПЭИ рН и удельная электрическая проводимость уменьшаются, что можно объяснить механизмом формирования ионной оболочки вокруг НЧ. Уменьшение концентрации OH^- -ионов по сравнению с исходным раствором связано с их включением в состав ДЭС. Подвижность OH^- -ионов намного выше подвижности ПЭИ, поэтому они быстрее адсорбируются на металлическом ядре за счет нескомпенсированного положительного заряда поверхности. Следующим закрепляется ПЭИ, формируя потенциалопределяющий слой. Также возможна реализация механизма донорно-акцепторного взаимодействия амино-групп ПЭИ и серебра напрямую.

Исследование стабильности НЧ серебра. Стабильность НЧ серебра исследовали двумя методами: с помощью спектроскопии оптического поглощения и путем измерения дзета-потенциала. В спектрах поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях оптического диапазона наибольший интерес представляет пик вблизи 400 нм, соответствующий характеристической полосе поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Интенсивность этого пика позволяет оценить относительное количество частиц в растворе, а положение максимума говорит об их размере. Асимметрия и появление дополнительных пиков свидетельствуют о присутствии агломератов в значительном количестве. Гипсохромный сдвиг максимума полосы ППР означает уменьшение размеров НЧ, батохромный – увеличение. Из вышесказанного следует, что по спектрам оптического поглощения можно охарактеризовать получаемые растворы, а также оценить, какое влияние оказывают на них различные модификаторы. Еще одной характеристикой, позволяющей оценить стабилизирующее действие

модификаторов, является дзета-потенциал. Его абсолютная величина характеризует стабильность НЧ. Коллоидные растворы с ζ -потенциалом, находящимся в диапазоне ± 0 –10 мВ, классифицируются как крайне нестабильные, ± 10 –20 мВ – относительно стабильные, ± 20 –30 мВ – умеренно стабильные, $> |\pm 30|$ мВ – высокостабильные [20, 35].

На рис. 2 представлены спектры поглощения полученных коллоидных растворов НЧ серебра, синтезированных в разных средах. Согласно рис. 2, интенсивность полосы ППР НЧ серебра, полученных с использованием модификаторов, превосходит поглощение НЧ, синтезированных из ДМ-воды. Уширение и наличие плеча для спектров НЧ с модификаторами указывает на большую полидисперсность и агломерацию коллоидных растворов НЧ серебра по сравнению с образцом без добавок.

Для исследования стабильности растворов во времени получали спектры поглощения спустя месяц их хранения без доступа света (рис. 3). Обнаружено, что модификаторы придают НЧ большую устойчивость по сравнению с НЧ, полученными с использованием ДМ-воды. В спектрах (а) и (в) наблюдается снижение интенсивности полосы ППР, что свидетельствует об уменьшении концентрации НЧ серебра со временем. С НЧ могли произойти два процесса – растворение и/или седиментация. Отсутствие плеча или пика в длинноволновой области говорит об отсутствии большого количества агломератов. В спектрах (б) и (г) значительных изменений не наблюдается. Наилучшей стабильностью обладает раствор, полученный с использованием карбоната калия, соответствующие спектры практически идентичны. В спектре (г) наблюдается батохромное смещение полосы ППР. Данный факт может быть связан с увеличением диаметров частиц (например, за счет продолжающегося восстановления серебра на поверхности металла).

Измеренные средние значения дзета-потенциала (табл. 2) для НЧ, полученных с использованием растворов модификаторов, лежат в диапазоне ± 42 –47 мВ, что позволяет отнести их к высоко-

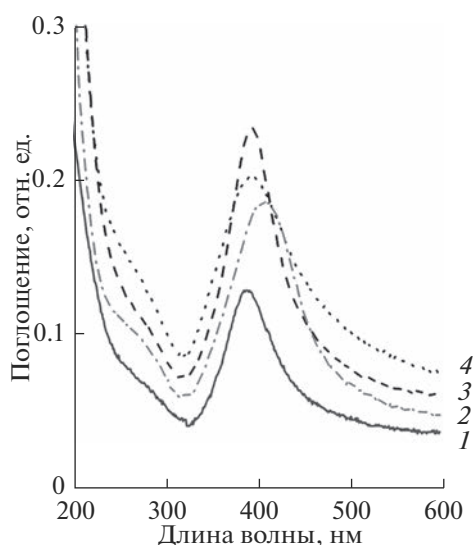


Рис. 2. Спектры поглощения коллоидных растворов НЧ серебра, полученных в разных реакционных средах: 1 – ДМ-вода, 2 – раствор K_2CO_3 , 3 – раствор ПЭИ, 4 – раствор $Na_3C_6H_5O_7$ (спектры измерены сразу после синтеза).

стабильным согласно классификации в работах [20, 35].

Значения дзета-потенциала для наночастиц, полученных в ДМ-воде, примерно в 2 раза ниже, что говорит об их меньшей устойчивости. При использовании ПЭИ в качестве модифицирующей добавки поверхность НЧ приобретает характерный положительный заряд, что может ускорить процесс их иммобилизации на ТМ.

ПЭМ. Для определения формы и диаметров полученных наночастиц использовали ПЭМ (рис. 4). По микрофотографиям можно сделать вывод, что НЧ, полученные в ДМ-воде (рис. 4а) и растворе карбоната калия (рис. 4б), обладают высокой полидисперсностью и частично агрегированы. В первом случае средний диаметр составил 43 нм со среднеквадратичным разбросом 11 нм, во втором – 35 и 5 нм соответственно. Наночастицы, полученные в растворе цитрата натрия (рис. 4в), имеют узкое распределение по диаметрам и в меньшей степени агрегированы, обладают сферической формой, средний диаметр составил 23 нм со среднеквадратичным разбросом 2 нм. Микрофотографии частиц, полученных в растворе ПЭИ (рис. 4г), принципиально отличаются от остальных. Большая часть НЧ находится в виде цепочечных агрегатов, что может быть объяснено применением полимера со значительной молекулярной массой. Более контрастные области соответствуют кристаллическому серебру, менее контрастные, вероятно, относятся к ПЭИ. Определение среднего диаметра не представляется возможным, т.к. границы НЧ достоверно не различимы.

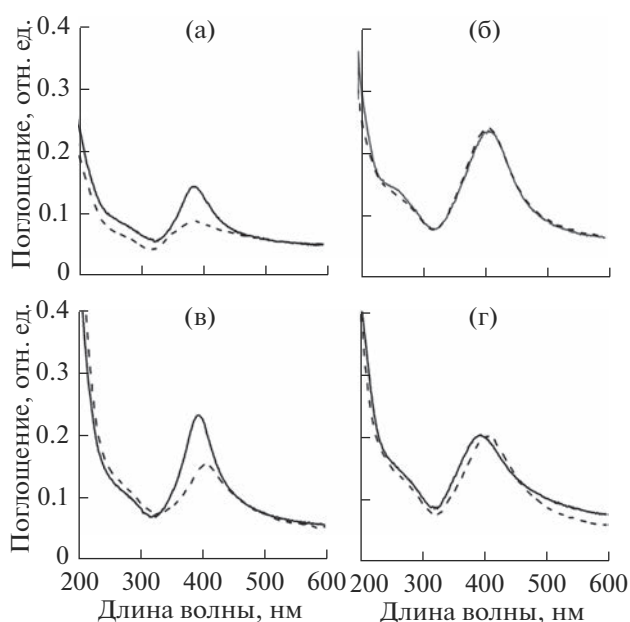


Рис. 3. Спектры поглощения коллоидных растворов НЧ серебра, полученных в разных средах: а – ДМ-вода, б – раствор K_2CO_3 , в – раствор ПЭИ, г – раствор $Na_3C_6H_5O_7$ (сплошная линия – спектр получен в день синтеза, прерывистая линия – спектр получен спустя 1 мес. хранения).

тографии частиц, полученных в растворе ПЭИ (рис. 4г), принципиально отличаются от остальных. Большая часть НЧ находится в виде цепочечных агрегатов, что может быть объяснено применением полимера со значительной молекулярной массой. Более контрастные области соответствуют кристаллическому серебру, менее контрастные, вероятно, относятся к ПЭИ. Определение среднего диаметра не представляется возможным, т.к. границы НЧ достоверно не различимы.

Иммобилизация НЧ серебра на поверхность ТМ

Иммобилизация отрицательно заряженных НЧ. В предыдущей статье [28] для иммобилизации применяли метод выдерживания ТМ, модифицированных с помощью ПЭИ, в коллоидных растворах НЧ серебра, что требовало от 12 до 48 ч для полного осаждения НЧ из раствора. При этом могла наблюдаться дестабилизация раствора, а

Таблица 2. Средние значения дзета-потенциала полученных НЧ серебра

Среда/модификатор	Обозначение НЧ	ζ -потенциал НЧ, мВ
ДМ-вода/–	Ag-ДМ	-24 ± 7
ДИ-вода/ K_2CO_3	Ag- K_2CO_3	-47 ± 14
ДИ-вода/ $Na_3C_6H_5O_7$	Ag- $Na_3C_6H_5O_7$	-42 ± 6
ДИ-вода/ПЭИ	Ag-ПЭИ	$+44 \pm 3$

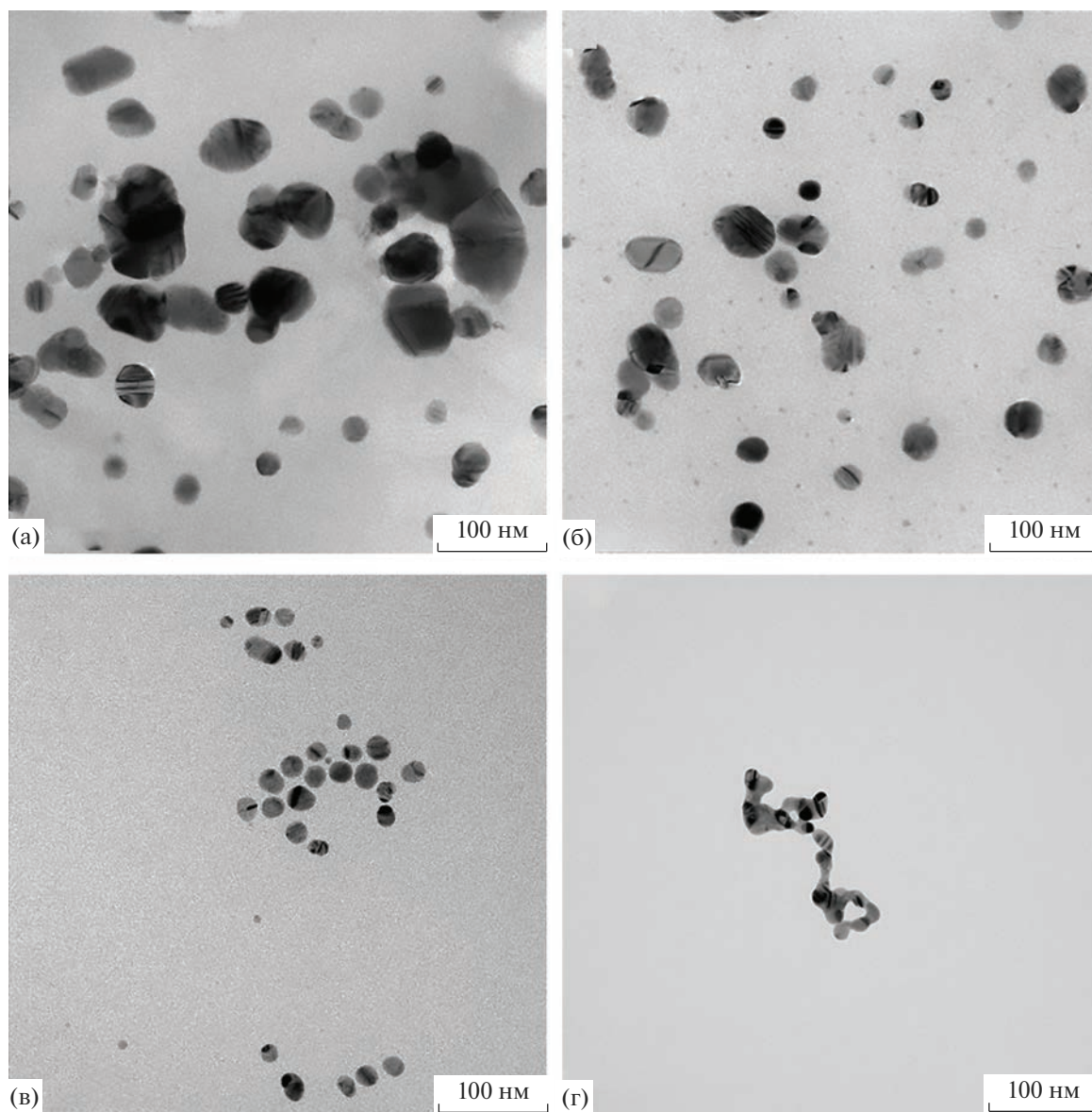


Рис. 4. ПЭМ-снимки НЧ серебра: Ag-ДМ (а), Ag- K_2CO_3 (б), Ag- $Na_3C_6H_5O_7$ (в), Ag-ПЭИ (г).

также сложно было контролировать степень и равномерность заполнения поверхности мембран. В данной работе для иммобилизации использовали фильтрацию коллоидного раствора НЧ серебра через мембрану, модифицированную ПЭИ. Известно, что скорость протекания суспензии через мембрану с диаметром пор, существенно превышающим размер НЧ, влияет на эффективность их удерживания [36]. Базируясь на простой модели процесса и на экспериментальных данных, для осаждения частиц на мембранах с диаметром пор 0.3 мкм мы выбрали перепад давления ~ 0.4 кПа [19]. Это обеспечивало достаточную эффективность сбора частиц на мембране и приемлемую скорость процедуры. Общая схема процесса мо-

дификации поверхности мембраны и иммобилизации НЧ представлена на рис. 5.

Для электростатической иммобилизации отрицательно заряженных НЧ серебра на отрицательно заряженную поверхность мембраны необходима ее предварительная модификация с помощью ПЭИ, обеспечивающая изменение знака заряда [28]. Также в механизм удерживания НЧ поверхностью возможен вклад донорно-акцепторного взаимодействия за счет аминогрупп ПЭИ.

Полученные наноструктурированные слои на композитных ТМ исследовали методами РЭМ и спектроскопии ГКР света. На рис. 6 представлены микрофотографии поверхности исходной ТМ (рис. 6а), а также поверхности с иммобилизованны-

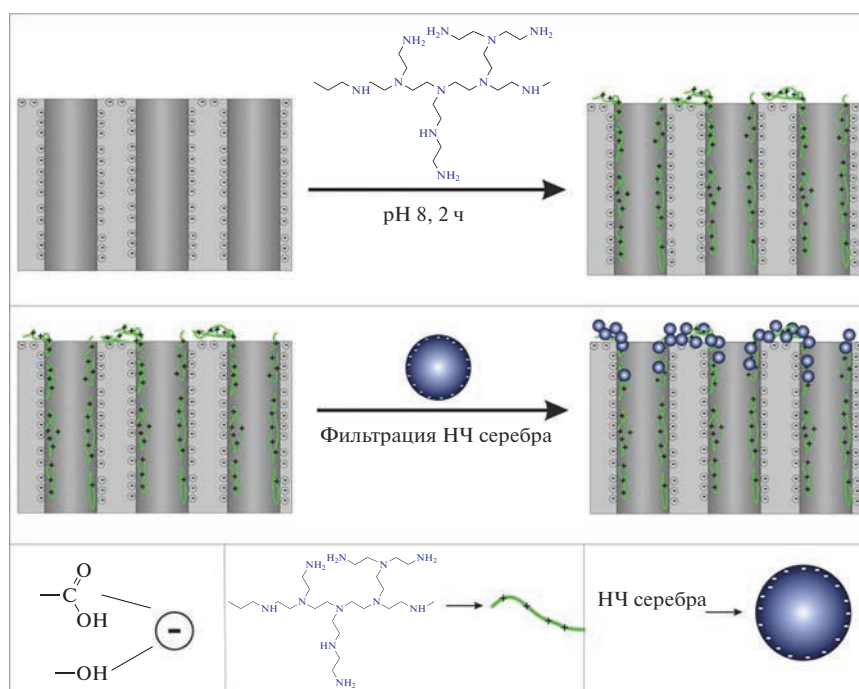


Рис. 5. Схема иммобилизации отрицательно заряженных НЧ серебра на поверхность ТМ, модифицированной ПЭИ.

ми НЧ серебра, полученными в ДМ-воде (рис. 6б), растворах карбоната калия (рис. 6в) и цитрата натрия (рис. 6г).

НЧ серебра, полученные с использованием карбонат- и цитрат-ионов, образуют сплошной слой на поверхности ТМ. НЧ серебра, полученные в ДМ-воде, образуют островковое покрытие. По приблизительным оценкам, диаметр НЧ составляет в среднем 20 нм с вкраплением частиц, достигающих 50 нм. Точно определить размеры НЧ затруднительно из-за плотного слоя. Эти значения сопоставимы с результатам, полученными с помощью ПЭМ.

НЧ серебра, содержащиеся во всех рассмотренных образцах, полностью сорбировались на ТМ из фильтруемого объема раствора. Степень заполнения поверхности возрастает в ряду ТМ–Ag–ДМ, ТМ–Ag– K_2CO_3 , ТМ–Ag– $Na_3C_6H_5O_7$. На оптических спектрах интенсивности полосы ППР для коллоидных растворов НЧ с карбонат-ионами и цитрат-ионами сопоставимы, а для раствора на основе ДМ-воды значительно ниже (в ~ 2 раза). То, что интенсивность поглощения коррелирует с концентрацией наночастиц, объясняет наименьшее количество НЧ Ag, синтезированных в ДМ-воде, на поверхности ТМ. Для образцов с карбонат-ионами и цитрат-ионами заполнение поверхности более 100% (идет образование нескольких слоев). Причем в последнем случае НЧ на поверхности больше (отсутствуют пробелы и не видна поверхность ТМ). Меньшая толщина ДЭС в растворах с модификаторами упрощает доступ мицеллы к по-

верхности мембраны, на которой уже находятся НЧ серебра.

Иммобилизация положительно заряженных НЧ. С целью уменьшения количества этапов иммобилизации исследовали возможность синтеза положительно заряженных НЧ. Для этого в качестве реакционной среды использовали раствор ПЭИ. Полученные таким методом частицы имеют средний дзета-потенциал, равный +44 мВ, что обуславливает возможность их электростатического притяжения к поверхности отрицательно заряженной мембраны. На рис. 7 показана схема процесса иммобилизации.

Для иммобилизации положительно заряженные НЧ фильтровали через немодифицированную ТМ. По спектрам оптического поглощения наблюдали меньшую степень адсорбции из коллоидного раствора по сравнению с отрицательно заряженными частицами. Полученные композиционные мембраны были исследованы с помощью РЭМ (рис. 8).

Судя по микрофотографиям, поверхность мембраны покрыта в гораздо меньшей степени, чем ТМ с отрицательно заряженными наночастицами (см. выше). На поверхности встречаются как индивидуальные сферические НЧ, так и цепочечные агломераты, образовавшие ветвистую структуру. Такую низкую степень адсорбции можно объяснить тем, что количество глобул разветвленного ПЭИ в растворе больше количества НЧ серебра и

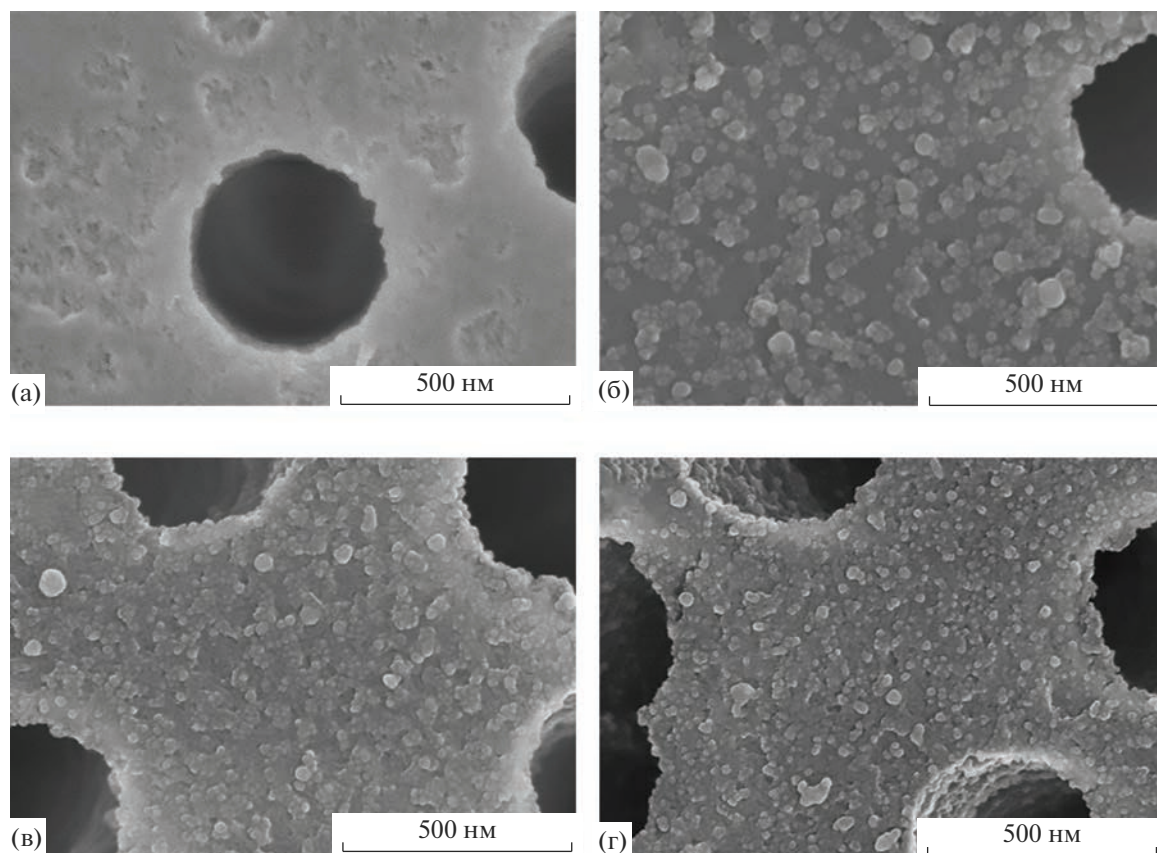


Рис. 6. РЭМ-снимки поверхности ТМ: исходная ТМ (а), ТМ–Ag–ДМ (б), ТМ–Ag–K₂CO₃ (в), ТМ–Ag–Na₃C₆H₅O₇ (г).

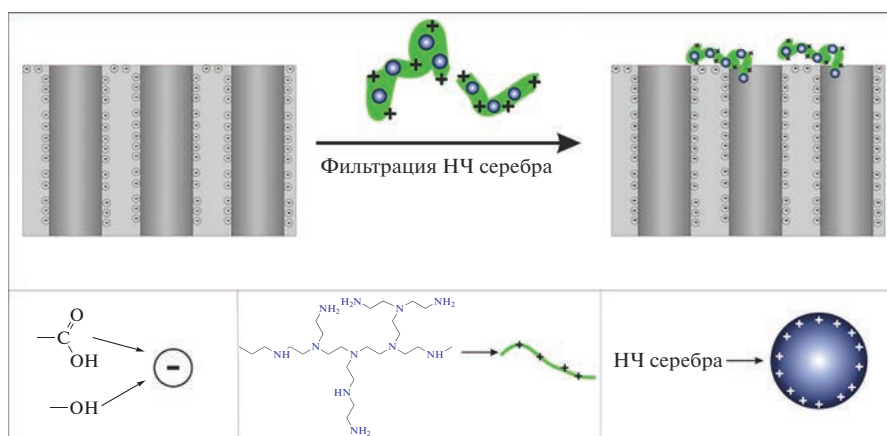


Рис. 7. Схема иммобилизации положительно заряженных НЧ серебра на поверхность ТМ.

они могут конкурировать с серебром за адсорбцию на поверхности мембраны.

Полученные наноструктуры серебра на поверхности ТМ были проанализированы методом спектроскопии КР света на наличие эффекта ГКР света по отношению к тестовому соединению 4-АТФ (рис. 9). На мембранах с частицами, модифицированными с помощью ПЭИ, эффекта ГКР света

не наблюдали, что можно объяснить тем, что удаленное расположение НЧ на этих образцах не соответствует условиям возникновения эффекта ГКР света. Также возможен эффект экранирования молекул 4-АТФ толстым слоем ПЭИ от поверхности НЧ серебра.

На полученных спектрах ГКР света наблюдается исчезновение полос, соответствующих коле-

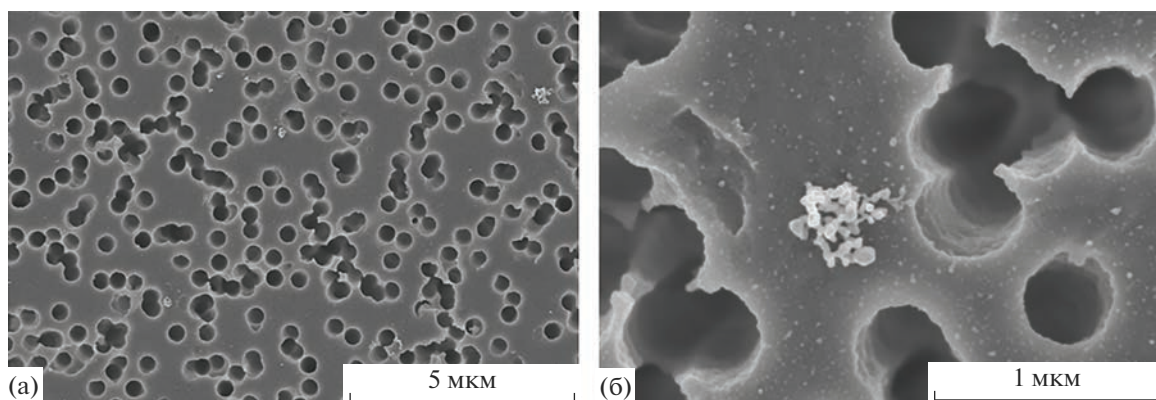


Рис. 8. РЭМ-снимки поверхности ТМ с иммобилизованными НЧ серебра, синтезированными в растворе ПЭИ.

баниям связей в ПЭТФ, и появление новых полос, характерных для тестового вещества. Эффект исчезновения КР-полос ПЭТФ скорее всего вызван сжатием электромагнитного поля в сформированной поверхностной плазмон-поляритонной волне, возникающей на границе раздела металлические наночастицы/воздух. Для расчета КУ была выбрана полоса при 1430 см^{-1} в связи с тем, что она не перекрывается с полосами полимера. Относительная интенсивность этой полосы возрастает последовательно в ряду ТМ–Ag–ДМ,

ТМ–Ag– K_2CO_3 , ТМ–Ag– $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, что коррелирует со степенью заполнения поверхности по данным РЭМ.

Более плотное заполнение поверхности мембраны НЧ обеспечивает высокий КУ. По полученным данным рассчитаны относительные КУ, равные 3×10^5 , 5×10^5 , 2×10^6 для ТМ–Ag–ДМ, ТМ–Ag– K_2CO_3 , ТМ–Ag– $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены коллоидные растворы НЧ серебра электроискровым методом с использованием различных модификаторов. Все используемые модификаторы улучшили стабильность раствора по сравнению с НЧ, полученными в ДМ-воде. Эффективность стабилизирующих добавок для выбранных концентраций возрастает в ряду: ПЭИ, цитрат-, карбонат-ионы, что было подтверждено данными спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях, а также измерением дзета-потенциала. Обнаружена корреляция между значениями дзета-потенциала и среднего диаметра НЧ, полученного с помощью ПЭМ: при возрастании абсолютного значения потенциала диаметр уменьшается.

Для иммобилизации полученных НЧ серебра на ТМ использовали два подхода, основанных на электростатическом притяжении. В первом из них применяли отрицательно заряженные частицы и модифицированную полиэлектролитом мембрану, а во втором — положительно заряженные наночастицы и исходную мембрану. Обнаружено, что наночастицы с ПЭИ адсорбировались незначительно и не формировали наноструктурированный слой, отвечающий условиям возникновения эффекта ГКСР света.

Наивысшая степень заполнения поверхности НЧ и усиление комбинационного рассеяния света (по отношению к 4-АТФ) обеспечиваются цитратной оболочкой. Относительные КУ для ТМ с

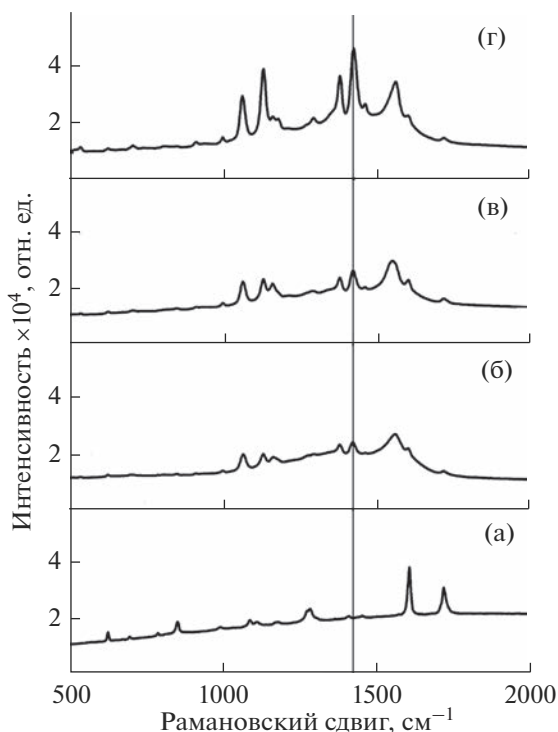


Рис. 9. Спектр КР света ПЭТФ ТМ (а) и спектры ГКСР света ТМ–Ag–ДМ (б), ТМ–Ag– K_2CO_3 (в), ТМ–Ag– $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (г).

иммобилизованными НЧ, синтезированными в ДМ-воде, растворах карбонат- и цитрат-ионов, равны 3×10^5 , 5×10^5 , 2×10^6 соответственно.

Таким образом, целенаправленный контроль состава примесей в исходной ДИ-воде и иммобилизация НЧ методом фильтрации позволили регулировать степень заполнения поверхности ТМ. Наибольшее сечение взаимодействия полученного наноструктурированного слоя со светом достигается при стабилизации наночастиц цитрат- и карбонат-ионами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Treshchalov A. et al.* Stabilizer-Free Silver Nanoparticles as Efficient Catalysts for Electrochemical Reduction of Oxygen // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 491. P. 358–366.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.053>
2. *Shin K.S., Kim J.H., Kim I.H., Kim K.* Poly(ethylenimine)-Stabilized Hollow Gold-Silver Bimetallic Nanoparticles: Fabrication and Catalytic Application // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. № 3. P. 906–910.
<https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.3.906>
3. *Fang Y., Zhang B., Hong L., Yao D., Xie Z., Jiang Y.* Improvement of Photocatalytic Activity of Silver Nanoparticles by Radio Frequency Oxygen Plasma Irradiation // *Nanotechnology.* 2015. V. 26. № 29. P. 295204.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/29/295204>
4. *Vanaja M. et al.* Degradation of Methylene Blue Using Biologically Synthesized Silver Nanoparticles // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2014. V. 2014. P. 742346.
<https://doi.org/10.1155/2014/742346>
5. *Kreibig U., Genzel L.* Optical Absorption of Small Metallic Particles // *Surf. Sci.* 1985. V. 156. Part 2. P. 678–700.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90239-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90239-0)
6. *Pryshchepa O., Pomastowski P., Buszewski B.* Silver Nanoparticles: Synthesis, Investigation Techniques, and Properties // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 284. P. 102246.
<https://doi.org/10.1016/J.CIS.2020.102246>
7. *Evanoff D.D., Chumanov G.* Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays // *Chem. Phys. Chem.* 2005. V. 6. № 7. P. 1221–1231.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200500113>
8. *Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R.* Surface Modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic-Inorganic Nanocomposites – A Review // *Prog. Polym. Sci.* 2013. V. 38. № 8. P. 1232–1261.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003>
9. *Niemeyer C.M.* Nanoparticles, Proteins, and Nucleic Acids: Biotechnology Meets Materials Science // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. № 22. P. 4128–4158.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011119\)40:22<4128::aid-anie4128>3.0.co;2-s](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011119)40:22<4128::aid-anie4128>3.0.co;2-s)
10. *Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* Получение и применение химически модифицированных наночастиц благородных металлов (Обзор) // *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. № 9. С. 1219–1240.
<https://doi.org/10.1134/s0044461818090013>
11. *Терентьева Е.А., Аяри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Применение наночастиц серебра в спектрофотометрии // *Журн. анал. химии.* 2017. Т. 72. № 11. С. 978–999.
<https://doi.org/10.7868/S0044450217110020>
12. *Badawy A.M. el, Luxton T.P., Silva R.G., Scheckel K.G., Suidan M.T., Tolaymat T.M.* Impact of Environmental Conditions (pH, Ionic Strength, and Electrolyte Type) on the Surface Charge and Aggregation of Silver Nanoparticles Suspensions // *Environ Sci. Technol.* 2010. V. 44. № 4. P. 1260–1266.
<https://doi.org/10.1021/es902240k>
13. *Piccapietra F., Sigg L., Behra R.* Colloidal Stability of Carbonate-Coated Silver Nanoparticles in Synthetic and Natural Freshwater // *Environ Sci. Technol.* 2012. V. 46. № 2. P. 818–825.
<https://doi.org/10.1021/es202843h>
14. *Абхалимов Е.В., Ершов В.А., Ершов Б.Г.* Водный раствор коллоидного серебра, стабилизированный карбонат-ионами // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. № 6. С. 700–704.
<https://doi.org/10.7868/s0023291217060027>
15. *Дементьева О.В., Мальковский А.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М.* Сравнительное исследование свойств гидрозолей серебра, полученных цитратным и цитрат-сульфатными методами // *Коллоид. журн.* 2008. Т. 70. № 5. С. 607–619.
16. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 3. С. 242–269.
17. *Tien D.C., Tseng K.H., Liao C.Y., Tsung T.T.* Colloidal Silver Fabrication Using the Spark Discharge System and Its Antimicrobial Effect on *Staphylococcus Aureus* // *Med. Eng. Phys.* 2008. V. 30. № 8. P. 948–952.
<https://doi.org/10.1016/j.medengphy.2007.10.007>
18. *Остроухов Н.Н., Тянгинский А.Ю., Слепцов В.В., Церулев М.В.* Электроразрядная технология получения, диагностика и биологическое применение гидрозолей металлов с частицами нанометрового размера // *Физика и химия обраб. материалов.* 2013. № 1. С. 77–82.
19. *Криставчук О.В.* Трековые мембраны, модифицированные наночастицами серебра: дис. ... канд. хим. наук. 2022. М. 2012. 130 с.
20. *Bhattacharjee S.* DLS and Zeta Potential – What They Are and What They Are Not? // *J. Controlled Release.* 2016. V. 235. P. 337–351.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
21. *Chen L.C., Tien D.C., Thai N. van, Ashraf S.* Study of Ag and Au Nanoparticles Synthesized by Arc Discharge in Deionized Water // *J. Nanomater.* 2010. V. 2010. P. 634757.
<https://doi.org/10.1155/2010/634757>
22. *Tseng K.H., Liao C.Y., Tien D.C.* Silver Carbonate and Stability in Colloidal Silver: A by-Product of the Electric Spark Discharge Method // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 493. № 1–2. P. 438–440.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.121>
23. *Laserna J.J., Campiglia A.D., Winefordner J.D.* Surface-Enhanced Raman Spectrometry on a Silver-Coated

- Filter Paper Substrate // *Anal. Chim. Acta*. 1988. V. 208. P. 21–30.
24. *Muniz-Miranda M., Neto N., Sbrana G.* Surface Studies by SERS and SEM Techniques on Filters Coated with Colloidal Silver // *J. Mol. Struct.* 1997. V. 410–411. P. 205–208.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(97\)00013-6](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00013-6)
 25. *Lin C.C., Lin C.Y., Kao C.J., Hung C.H.* High Efficiency SERS Detection of Clinical Microorganism by Ag-NPs-Decorated Filter Membrane and Pattern Recognition Techniques // *Sens. Actuators, B*. 2017. V. 241. P. 513–521.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.183>
 26. *Taurozzi J.S., Tarabara V.V.* Silver Nanoparticle Arrays on Track Etch Membrane Support as Flow-through Optical Sensors for Water Quality Control // *Environ. Eng. Sci.* 2007. V. 24. № 1. P. 122–134.
<https://doi.org/10.1089/ees.2007.24.122>
 27. *Wigginton K.R., Vikesland P.J.* Gold-Coated Polycarbonate Membrane Filter for Pathogen Concentration and SERS-Based Detection // *Analyst*. 2010. V. 135. P. 1320–1326.
<https://doi.org/10.1039/b919270k>
 28. *Криставчук О.В., Никифоров И.В., Кукушкин В.И., Нечаев А.Н., Апель П.Ю.* Иммунизация наночастиц серебра, полученных электроискровым методом, на поверхности трековых мембран // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. № 5. С. 596–605.
<https://doi.org/10.7868/s0023291217050093>
 29. *Флеров Г.Н., Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кузнецов В.И., Оганесян Р.Ц.* Использование ускорителей тяжелых ионов для изготовления ядерных мембран // *Атомная энергия*. 1989. Т. 67. № 4. С. 274–279.
 30. *Meyer M., Le Ru E.C., Etchegoin P.G.* Self-Limiting Aggregation Leads to Long-Lived Metastable Clusters in Colloidal Solutions // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 6040–6047.
<https://doi.org/10.1021/jp055866b>
 31. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 352 с.
 32. *Bukar N., Zhao S.S., Charbonneau D.M., Charbonneau D.M., Pelletier J.N., Masson J.-F.* Influence of the Debye Length on the Interaction of a Small Molecule-Modified Au Nanoparticle with a Surface-bound Bioreceptor // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 38. P. 4947–4950.
 33. *Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия, 1981. 488 с.*
 34. *Borhani T.N.G., Azarpour A., Akbari V., Alwi S.R.W., Manan Z.A.* CO₂ Capture with Potassium Carbonate Solutions: A State-of-the-Art Review // *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 2015. V. 41. P. 142–162.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.026>
 35. *Чиганова Г.А.* Получение дисперсных систем с фрактальными агрегатами наночастиц серебра // *Журн. Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. 2008. Т. 2. № 1. С. 155–161.
 36. *Lee H., Segets D., Süß S., Peukert W., Chen S.C., Pui D.Y.H.* Effects of Filter Structure, Flow Velocity, Particle Concentration and Fouling on the Retention Efficiency of Ultrafiltration for sub-20 nm Gold Nanoparticles // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 241. P. 116689.
<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.116689>