

УДК 546.57:661.857:544.77

DOI: 10.15372/ChUR2024600

EDN: JGOJJU

Использование карбоксилатов в качестве прекурсоров в полиольном синтезе нанопорошков серебра

А. И. ТИТКОВ, О. А. ЛОГУТЕНКО, Т. А. БОРИСЕНКО, А. М. ВОРОБЬЁВ, Ю. М. ЮХИН, Н. З. ЛЯХОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: ologutenko@solid.nsc.ru*

(Поступила 26.04.2024; после доработки 21.06.2024; принята к печати 30.08.2024)

Аннотация

Данная работа посвящена разработке простого метода синтеза микро- и наночастиц серебра, которые могут быть использованы для создания электропроводящих композиций, в том числе паст, чернил и адгезивов. Для достижения поставленной задачи исследован процесс восстановления алкилкарбоксилатов серебра (АКС) с различной длиной и структурой метиленовой цепи этилен- и пропиленгликолем. Показана возможность получения моодисперсных наночастиц серебра без использования полимеров в качестве дисперсантов и стабилизаторов. Полученные частицы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Установлено, что полное восстановление неразветвленных короткоцепочечных АКС проходит при более низкой температуре (100–130 °С), чем длинноцепочечных (130–170 °С). Частицы, синтезированные в этих условиях, характеризуются сферической формой, а их средний размер уменьшается от 70 до 16 нм с ростом длины метиленовой цепи. В случае разветвленной структуры АКС процесс восстановления полиолами начинается при более низких температурах и сопровождается образованием более крупных частиц серебра размером от 150 до 450 нм. Показано, что характеристики частиц, полученных восстановлением линейных АКС, практически не зависят от условий синтеза, тогда как в случае их разветвленных аналогов температура, время синтеза и природа полиола оказывают влияние на размер образующихся частиц. На основании полученных данных предложен механизм образования наночастиц серебра. Частицы серебра, синтезированные по разработанной методике, могут найти применение в качестве металлических наполнителей в составах чернил и паст для 2D- и 3D-печати в процессе изготовления функциональных компонентов и устройств, в электропроводящих адгезивных компаундах, а также в полимерных композитах, в медицине и биологии.

Ключевые слова: нанопорошки серебра, карбоксилаты, полиолы, восстановление

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы серебра привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам (оптическим, биологическим и каталитическим), которые существенно отличаются от свойств массивного металла. Кроме того, с развитием цифровых технологий наночастицы металлов, таких как серебро, золото, медь, никель, алюминий и цинк, стали активно применять для приготовления чернил

и паст для 2D- и 3D-печати электропроводящих элементов печатной электроники, в частности антенн и микроэлектродов [1, 2].

Одним из способов получения нанопорошков различных металлов является метод восстановления их органических или неорганических солей в среде высококипящей органической жидкости. Обычно в таких процессах в качестве восстановительной среды используются алифатические полиолы – глицерин, этиленгликоль, три- и тетраэтиленгликоли [3–6]. Следует от-

метить, что сам полиол (высокомолекулярный спирт) действует не только как восстановитель для получения наночастиц металлов, но также и как стабилизатор, ограничивающий рост частиц и препятствующий их агрегации. Полиольный процесс в настоящее время широко известен и используется для получения большого разнообразия металлических наночастиц, поскольку он обладает такими преимуществами, как низкая стоимость, простота и возможность его масштабирования для промышленного применения.

Ранее нами было установлено [7–9], что при синтезе наночастиц металлов в качестве прекурсоров целесообразно использовать соли карбоновых кислот, которые проявляют себя как эффективные стабилизаторы наночастиц и при определенных условиях способствуют их анизотропному росту без участия темплатов или полимеров, например, поливинилпирролидона (ПВП). Необходимо отметить, что ПВП наиболее часто используется в качестве стабилизатора в полиольном методе, поскольку он обладает высокой адсорбционной способностью, благодаря чему получают разнообразные по форме и размеру металлические наночастицы [10]. Однако высокая температура разложения полимеров ограничивает их широкое применение для стабилизации частиц, которые, например, планируются в дальнейшем использовать в производстве электропроводящих композиций. Вместе с тем наночастицы, стабилизированные алкилкарбоксилатами (АКС), сплавляются при более низких температурах, что позволяет их использовать в составах проводящих чернил и паст для печати на термочувствительных полимерных подложках. Показано также, что соли карбоновых кислот могут проявлять себя как эффективные стабилизаторы, способствуя анизотропному росту частиц. Так, в результате селективной адсорбции длинноцепочечных карбоксилат-ионов на определенных гранях кристалла Со полиольным методом были получены нанопроволоки кобальта [11].

Очевидно, что, как и в случае термического разложения АКС [12], длина метиленовой цепи карбоновой кислоты и особенно ее структура могут существенным образом влиять на процесс восстановления ионов серебра в жидких средах, на образование зародышей, рост наночастиц и в итоге на их характеристики. Однако в случае восстановления полиолами эти эффекты изучены недостаточно. В данной работе представлены результаты исследования процесса восстановления АКС полиолами (этиленгликолем и пропи-

ленгликолем). Изучено влияние длины и структуры углеводородной цепи карбоновой кислоты на размер и морфологические характеристики частиц нанопорошков, полученных при различных температурах и времени восстановления.

Цель исследования – разработка простого и экологически безопасного метода получения микро- и наночастиц серебра, которые могут быть использованы для разработки электропроводящих материалов, в том числе паст, чернил и адгезивов.

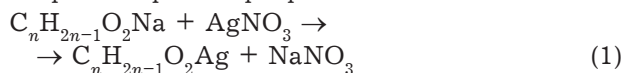
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали нитрат серебра (AgNO_3 , 99.9 %, СоюзХимПром, Россия), натрий гидроксид (NaOH , квалификация “х. ч.”), этиленгликоль ($\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, 99.9 %, Химмед, Россия), 1,2-пропиленгликоль ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, ≥ 99.5 %, Химмед, Россия), этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95 %, Химмед, Россия), а также кислоты: пропионовую ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, > 99.5 %, BASF, Германия); масляную ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COOH}$) и капроновую ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$) квалификаций “ч.”, стеариновую ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) квалификации “ч. д. а.” (Реахим, Россия); каприловую ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{COOH}$, 99 %), каприновую ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$, 99 %), лауриновую ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, 99 %), 2-этилгексановую ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$, 99 %) и 2-бутилоктановую ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, 96 %) (Sigma-Aldrich, США). Растворы готовили, используя дистиллированную воду.

Методики исследования

Синтез карбоксилатов серебра проводили в результате обменной реакции между натриевой солью соответствующей кислоты и водным раствором нитрата серебра:



Карбоновую кислоту нагревали до ~ 70 °С, добавляли к ней при перемешивании стехиометрическое количество гидроксида натрия и постепенно раствор нитрата серебра. Смесь перемешивали в течение 30 мин, затем осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили на воздухе.

Восстановление порошков АКС осуществляли при 80–170 °С в течение различных промежутков времени. Смесь нагревали при перемешивании до предварительно выбранной температуры и выдерживали в этих условиях до

завершения процесса восстановления. Полученный порошок отделяли от растворителя, промывали этиловым спиртом и сушили на воздухе. Время, необходимое для полного восстановления ионов металлов, определяли экспериментально на основании рентгенофазового и химического анализов полученных продуктов.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов осаждения проводили с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) в режиме: CuK_α -излучение, одномерный детектор Lynx-Eye с никелевым фильтром, шаг 0.02° , время накопления в точке 35.4 с. Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли с использованием электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм. Гистограммы распределения частиц по размерам были получены путем анализа микроснимков при выборке, содержащей более 200 частиц. Средний размер частиц серебра определяли с помощью программы ImageJ (ImageJ 1.53k). Исследование образцов методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии (СЭМ) осуществляли с применением сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400 N (Hitachi, Япония). Дериватографический

анализ образцов проводили в токе азота на синхронном термоанализаторе 449 F/1/1 JUPITER (Netzsch, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановление солей серебра с анионами линейных монокарбоновых кислот

Влияние длины алкильной цепи АКС на морфологию и свойства наночастиц Ag изучены на примере его солей: пропионата, бутирата, капроната, каприлата, каприната, лаурата и стеарата серебра. Синтезированные по реакции 1 АКС исследованы методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. СЭМ-изображения поверхности образцов представлены на рис. 1. Видно, что бутират, капронат, каприлат и стеарат серебра – это игольчатые кристаллы длиной 5–30, 3–15, 1–5 и 0.5–2 мкм соответственно и толщиной 0.05–0.20 мкм. Согласно проведенному исследованию, можно утверждать, что увеличение числа атомов углерода в метиленовой цепи от C4 до C18 приводит к уменьшению длины кристаллов карбоксилата серебра и увеличению их толщины.

Особенность дифрактограмм микрокристаллов полученных АКС заключается в наличии интенсивных рефлексов (001) в области малых

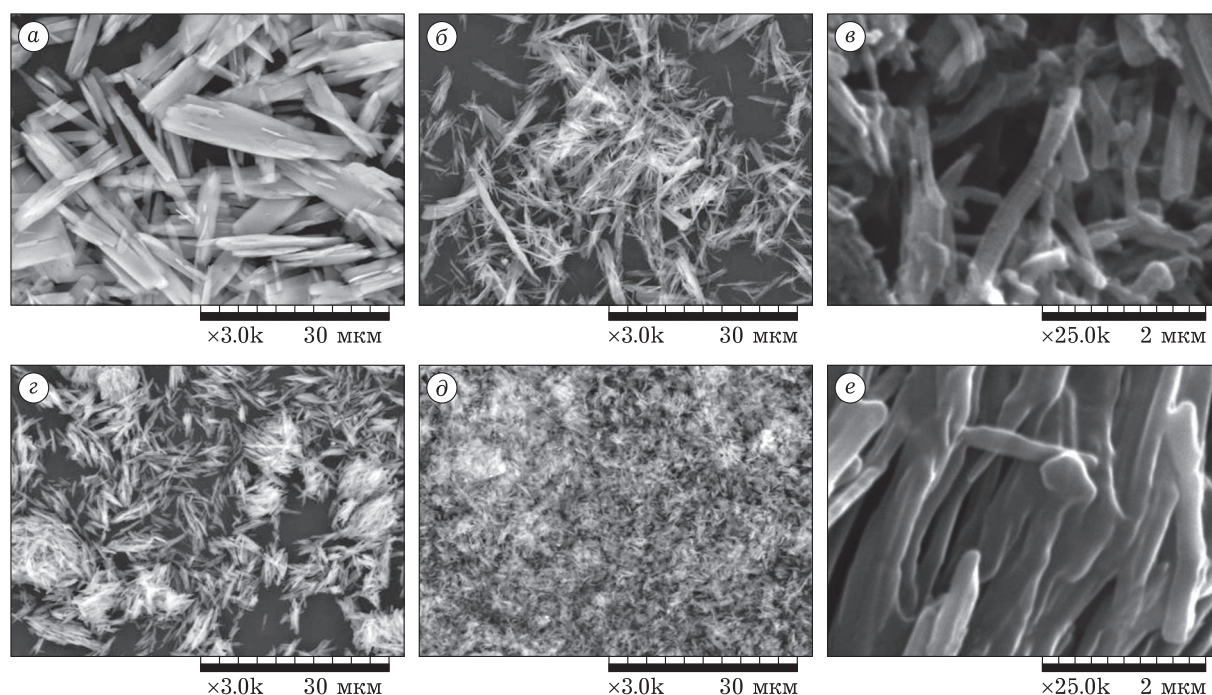
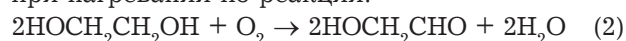


Рис. 1. СЭМ-изображения порошков бутирата (а), капроната (б), 2-этилгексаноата (в), каприлата (г), стеарата (д) и 2-бутилоктаноата (е) серебра.

углов ($3\text{--}15^\circ$) по 2θ , что характерно для соединений, имеющих слоистую структуру. Рентгенограммы некоторых АКС приведены на рис. 2 в качестве примера. Следует отметить, что подобные морфологические и дифракционные особенности характерны для АКС и наблюдались ранее для пропионата, лаурата, миристата, пальмитата и стеарата серебра [12, 13]. В этих работах показано, что кристаллическая структура АКС состоит из упорядоченных слоев, в которой два слоя, образованных ионами серебра, разделены двумя слоями метиленовых цепей. Авторами [8] также показано, что полученные карбоксилаты серебра в процессе нагревания претерпевают ряд фазовых превращений, количество которых увеличивается с ростом длины метиленовой цепи. Превращения завершаются полным разрушением кристаллической структуры с образованием наноразмерных частиц серебра в интервале температур $250\text{--}270^\circ\text{C}$. В отличие от термического разложения АКС на воздухе их восстановление в полиолах происходит при более низких температурах.

Процесс восстановления проводили при $100\text{--}170^\circ\text{C}$, при массовом соотношении соли серебра и этиленгликоля, равном $(1 : 5)\text{--}(1 : 10)$, и времени перемешивания 30 мин. Стоит отметить, что согласно литературным данным [3], восстановление ионов серебра этиленгликолем обусловлено, главным образом, присутствием гликолевого альдегида, образующегося в результате окисления этиленгликоля кислородом воздуха при нагревании по реакции:



В этом случае реакцию восстановления ионов серебра можно представить в следующем виде:

$$\text{HOCH}_2\text{CHO} + 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{HOCH}_2\text{COOH} + 2\text{H}^+ \quad (3)$$

В [14] показано, что гликолевый альдегид в заметных количествах образуется при $140\text{--}150^\circ\text{C}$, в то время как при более низких температурах, согласно нашим данным [15], восстановителем может быть сам полиол.

На рис. 3 приведены ПЭМ-изображения порошков металлического серебра, полученных восстановлением АКС этиленгликолем. Видно, что частицы имеют почти сферическую форму, а их средний размер составляет 73.3 ± 40.9 нм (бутират), 48.0 ± 14.3 нм (капронат), 44.7 ± 9.0 нм (каприлат) и 16.5 ± 8.2 нм (стеарат). Таким образом, с ростом длины метиленовой цепи карбоновой кислоты размер серебряных частиц уменьшается.

На рентгенограммах полученных порошков (рис. 4, а) фиксируются лишь пики, соответ-

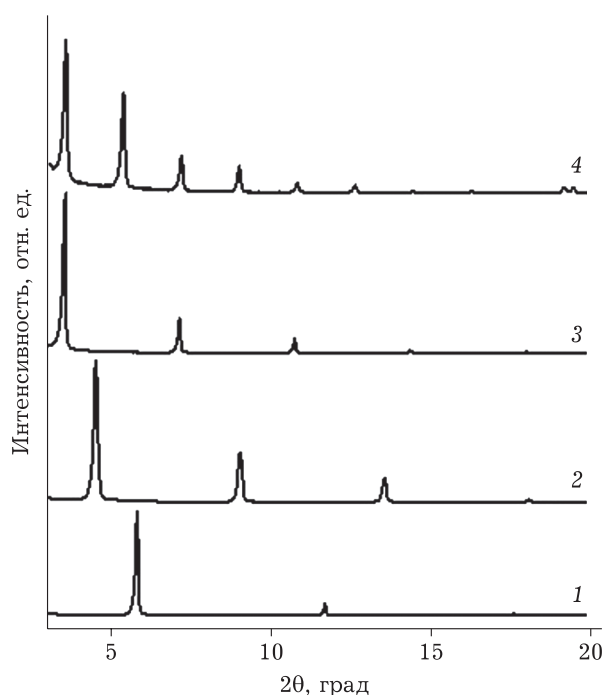


Рис. 2. Рентгенограммы порошков бутирата (1), капроната (2), каприлата (3) и стеарата (4) серебра.

ствующие металлическому серебру, которые становятся более широкими с ростом длины метиленовой цепи карбоновой кислоты, что свидетельствует об уменьшении размера кристаллитов. Увеличение длины алкильной цепи с 3 до 18 атомов углерода сопровождается уменьшением размеров частиц от 73 до 8 нм (см. рис. 4, б). Такую зависимость можно объяснить тем, что более длинная цепь АКС стерически препятствует росту частиц и их склонности к агрегации. Полученные частицы являются поликристаллическими, их размер, а также размер кристаллитов снижается с увеличением длины углеводородной цепи АКС.

Сравнение продуктов восстановления линейных и разветвленных карбоксилатов серебра

На примере каприлата (C_8), лаурата (C_{12}) и их изомеров: 2-этилгексаноата (C_8) и 2-бутилгексаноата (C_{12}) серебра, проведено сравнение влияния длины и строения алкильной цепи АКС на процесс формирования и свойства наночастиц серебра, полученных полиольным методом в различных условиях. Данные СЭМ показывают (см. рис. 1), что исходные микрокристаллы, независимо от длины и структуры карбоновой кислоты, имеют игольчатую форму, а их длина уменьшается при замене линейных АКС на их разветвлен-

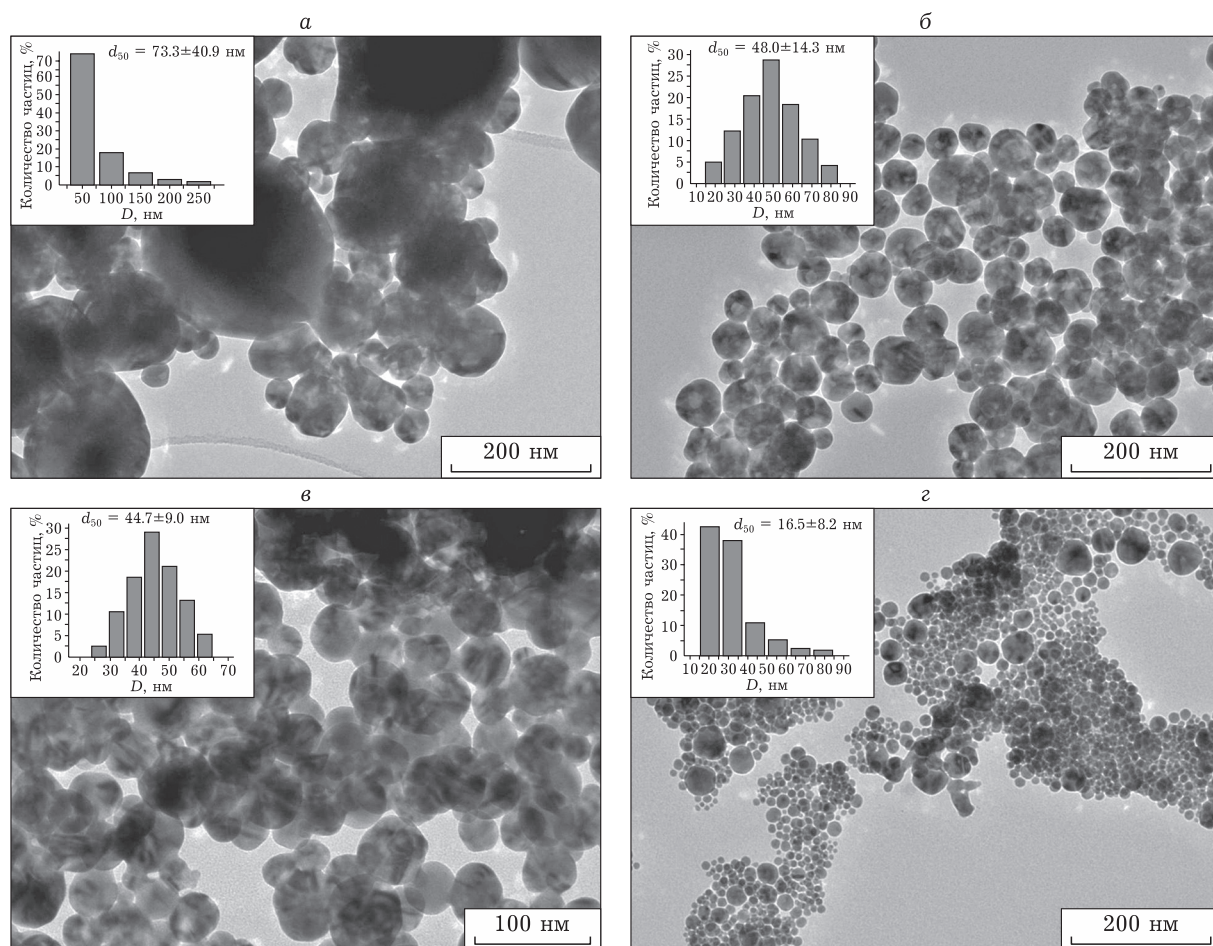


Рис. 3. ПЭМ-изображения порошков металлического серебра, полученных в результате восстановления бутирата (а), капроната (б), каприлата (в) и стеарата (г) серебра в этиленгликоле. На врезках приведены гистограммы распределения частиц по размерам. Здесь и на рис. 5: D – диаметр, d_{50} – средний размер частиц.

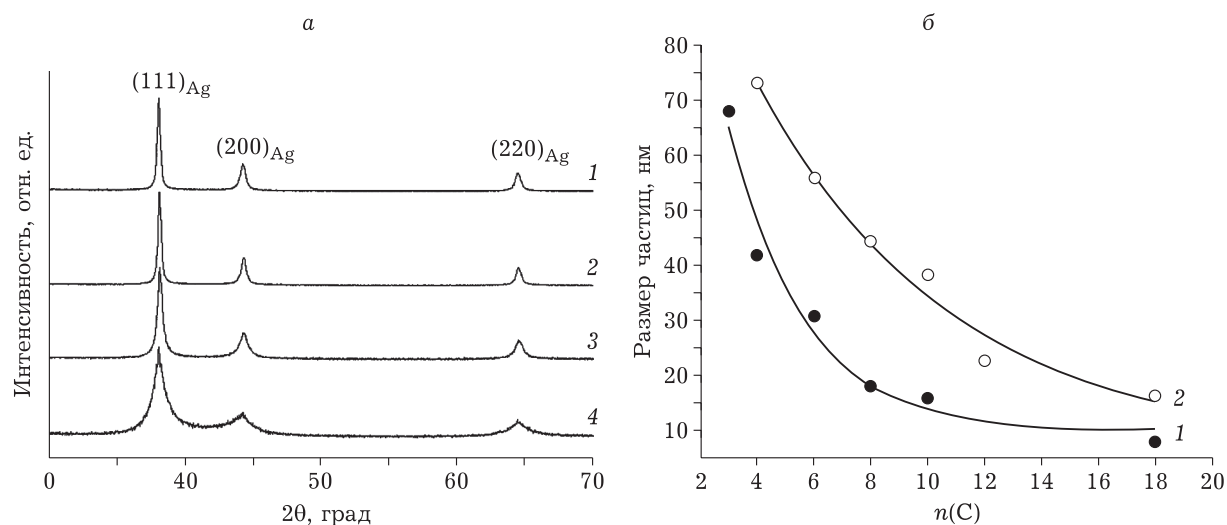


Рис. 4. а – Рентгенограммы порошков, полученных в результате восстановления бутирата (1), капроната (2), каприлата (3), стеарата (4) серебра этиленгликолем; б – зависимость среднего размера частиц (1) и блоков когерентного рассеяния (2) от длины алкильной цепи ($n(C)$) карбоновой кислоты по данным ПЭМ (1) и РФА (2).

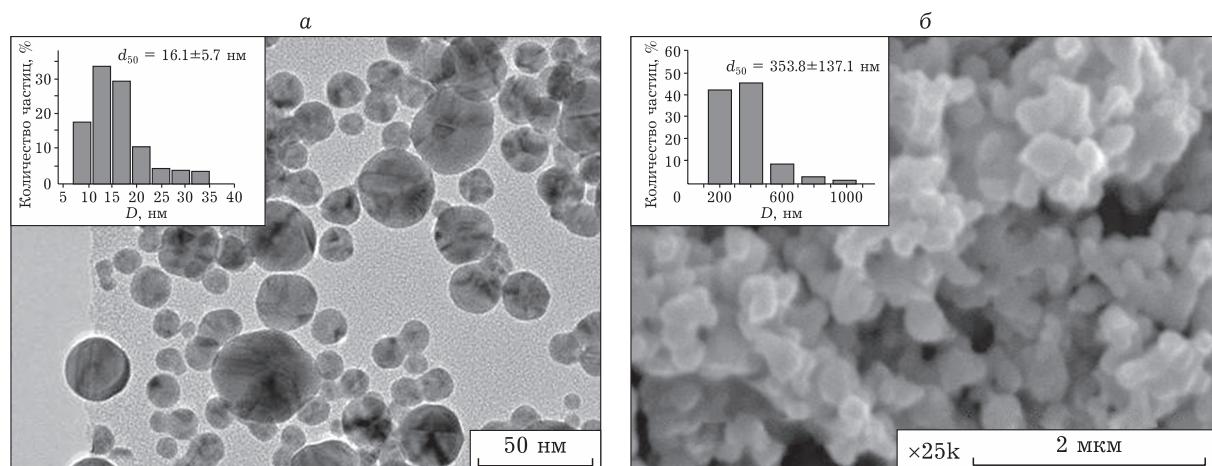


Рис. 5. Электронные изображения и гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам (на врезках), полученных восстановлением алкилкарбоксилатов серебра: лаурата серебра при 150 °C (а); 2-бутилоктаноата серебра при 110 °C этиленгликолем (б). Массовое соотношение Ag/полиол = 1 : 20. Обозн. см. рис. 3.

ные изомеры в среднем от 1–10 до 0.3–3.0 мкм соответственно. На рентгенограммах разветвленных АКС, как и в случае их линейных аналогов, присутствует набор четко выраженных дифракционных пиков в области малых углов (3–15°) по 2 θ , характерных для соединений, имеющих слоистую структуру. Методом ДСК установлено, что термическое разложение синтезированных АКС на воздухе начинается при температуре ~210 °C, а основная потеря массы с образованием наночастиц серебра происходит в диапазоне от 240 до 250 °C. Данные ДСК также показывают, что процесс термического разложения лаурата и 2-бутилоктаноата серебра (C₁₂), по сравнению с термическим поведением АКС с более короткой цепью (C₈), характеризуется большим количеством фазовых переходов.

Влияние температуры на восстановление линейных и разветвленных АКС в этиленгликоле исследовали при 80–110 °C и при массовом соотношении соли серебра и этиленгликоля 1 : 20. Установлено, что при 80 °C восстановления каприлата и лаурата серебра не происходит, а при 100 °C реакция протекает очень медленно. При 120 °C полное восстановление АКС проходит за 30 мин с образованием частиц серебра сферической формы размером 41.1 ± 11.9 (каприлат) и 21.1 ± 8.1 нм (лаурат). Повышение температуры синтеза до 150 °C не влияет на форму частиц (рис. 5, а) и лишь незначительно меняет их средний размер (38.3 ± 14.3 и 16.1 ± 5.7 нм соответственно). В отличие от линейных АКС, их разветвленные изомеры начинают восстанавливаться при 80 °C и даже ниже. Уже при 100 °C 2-бутилоктаноат серебра восстанавливается пол-

ностью с образованием частиц серебра размером 226 ± 70 нм, а повышение температуры до 110 °C приводит к увеличению их размера и степени полидисперсности (см. рис. 5, б). Полученные результаты позволяют заключить, что образцы, полученные при восстановлении разветвленных АКС этиленгликолем, характеризуются высокой степенью полидисперсности и гораздо более крупным размером частиц (по сравнению с линейными аналогами), который увеличивается с ростом температуры.

Для изучения влияния природы полиола на размер и морфологию наночастиц проведены эксперименты по восстановлению АКС пропиленгликолем в аналогичных условиях. Результаты исследований показали, что замена этиленгликоля на пропиленгликоль не оказывает существенного влияния на процесс восстановления линейных АКС, размер частиц серебра и их морфология практически не меняются. В отличие от каприлата и лаурата серебра процесс восстановления их разветвленных изомеров в пропиленгликоле проходит при более низкой температуре. Так, 2-бутилоктаноат серебра полностью восстанавливается в пропиленгликоле уже при 80 °C с образованием частиц металлического серебра размером 149 ± 69 нм, а при 100 и 110 °C образуются частицы большего размера – 168.3 ± 41 и 220 ± 51 нм соответственно. Восстановление 2-этилгексаноата в пропиленгликоле при 80, 100 и 110 °C приводит к образованию частиц размером 230 ± 52 , 240 ± 65 и 249 ± 0.59 нм соответственно. Таким образом, частицы серебра, полученные восстановлением разветвленных АКС в пропиленгликоле более однородны

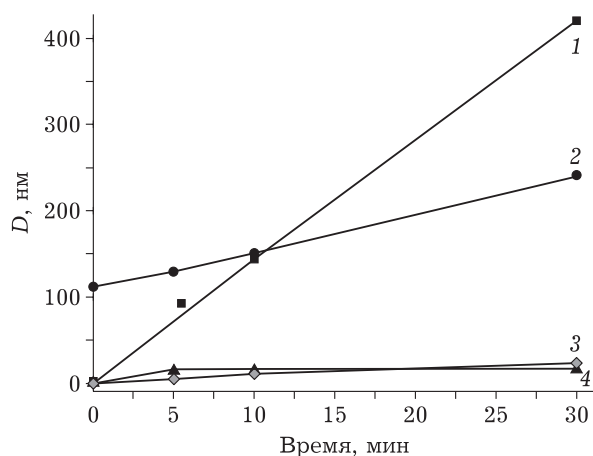


Рис. 6. Средний размер частиц серебра в зависимости от времени восстановления 2-этилгексаноата серебра в этиленгликоле ЭГ (1) и пропиленгликоле ПГ (2) при 80 °C; каприлата серебра в ЭГ (3) и ПГ (4) при 110 °C. Массовое соотношение Ag/полиол = 1 : 20.

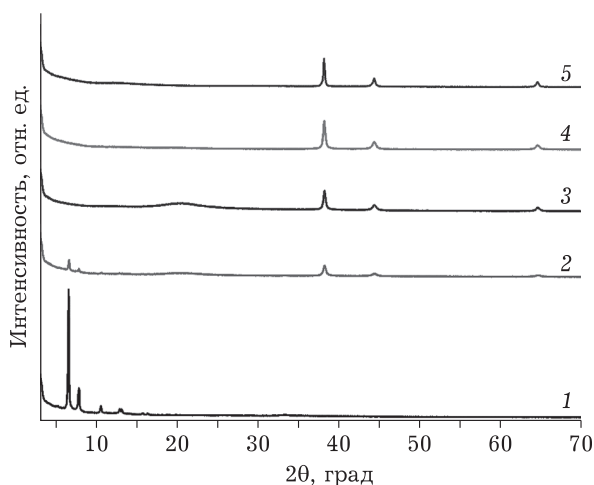


Рис. 7. Дифрактограммы 2-этилгексаноата серебра (1) и продуктов его восстановления в пропиленгликоле при 80 °C в течение 1 (2), 5 (3), 10 (4) и 30 (5) мин. Массовое соотношение Ag/полиол = 1 : 20.

по размерам, чем в этиленгликоле. При этом в обоих полиолах с ростом температуры размер частиц практически не меняется.

Изучено также влияние продолжительности синтеза на полноту протекания реакции восстановления и на размер полученных частиц серебра (рис. 6, 7). Так, при восстановлении каприлата и лаурата серебра в этиленгликоле при 110 и 120 °C соответственно образование наночастиц начинается через 5 мин, а через 30 мин рефлексы исходного АКС полностью исчезают, и на рентгенограмме присутствуют лишь пики металлического серебра. В итоге время, необходимое для полного восстановления линейных АКС, составило ~30 мин. При этом размер частиц серебра практически не зависит от времени восстановления (см. рис. 6, кривые 3, 4). Влияние типа полиола и времени восстановления разветвленных АКС на размер образующихся частиц серебра рассмотрено на примере 2-этилгексаноата серебра (см. рис. 6, кривые 1, 2). Видно, что при замене этиленгликоля на пропиленгликоль скорость восстановления 2-этилгексаноата серебра увеличивается, а сам процесс начинается при более низкой температуре, чем в этиленгликоле, поэтому при 80 °C уже в начальный момент реакции часть прекурсора восстановлена до металлического серебра с размером частиц ~120 нм (см. рис. 6, кривая 2). Также отмечено, что с увеличением времени восстановления размер частиц растет, хотя и не так быстро, как при проведении синтеза в этиленгликоле. Через 5 мин синтеза на дифрактограмме в области ма-

лых углов (3–15° по 2θ) рефлексы карбоксилата серебра полностью исчезают и наблюдаются лишь пики индивидуальной фазы металлического серебра (см. рис. 7, кривая 3). На полное восстановление 2-этилгексаноата при 80 °C в этиленгликоле требуется 30 мин, и, согласно данным СЭМ, образуются наночастицы размером ~420 нм.

Таким образом, установлено, что по сравнению с линейными АКС процесс восстановления их разветвленных изомеров в полиолах проходит с более высокой скоростью и начинается при более низких температурах. При этом восстановление в пропиленгликоле протекает намного легче, чем в этиленгликоле. Характеристики частиц из восстановленных линейных АКС практически не зависят от типа полиола и времени их синтеза, тогда как в случае их разветвленных изомеров происходит рост размера частиц с увеличением времени синтеза. Кроме того, частицы, полученные в пропиленгликоле, менее агрегированы, в результате чего их размеры меньше по сравнению с частицами, полученными в этиленгликоле.

Результаты проведенного исследования показывают, что морфология и размер частиц, полученных восстановлением твердых АКС с прямой алкильной цепью (каприлат и лаурат) слабо зависят от условий синтеза (тип полиола, температура, массовое соотношение соли серебра и полиола, время) в исследуемом диапазоне его параметров. Напротив, при восстановлении разветвленных изомеров (2-этилгексаноата и 2-бу-

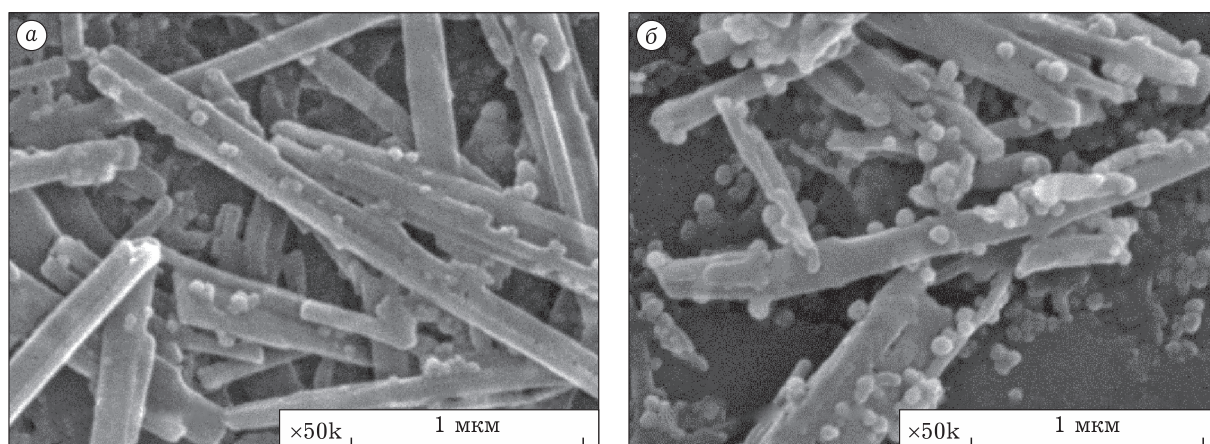


Рис. 8. СЭМ-изображения частиц, полученных восстановлением каприлата серебра этиленгликолем (ЭГ). Массовое соотношение $\text{Ag}/\text{ЭГ} = 1 : 20$, температура 110°C , время восстановления 15 (а) и 30 (б) мин.

тилоктаноата серебра) температура восстановления оказывает существенное влияние на свойства образующихся частиц, и с ее повышением средний размер частиц серебра увеличивается, что характерно для процессов получения наночастиц в растворах. Кроме того, процесс восстановления разветвленных АКС в полиолах проходит с более высокой скоростью, при более низких температурах и зависит от типа полиола.

Слабовыраженная температурная зависимость свойств наночастиц серебра, полученных из линейных АКС, свидетельствует о том, что процесс их восстановления полиолами сопровождается не только жидкофазными, но и твердофазными химическими реакциями. В этом случае реакция восстановления и рост наночастиц протекают как в растворе, так и на поверхности кристаллов карбоксилата серебра, в результате чего исходные микрокристаллы разрушаются. О подобных процессах, проходящих при термическом и фотохимическом разложении АКС с различной длиной цепи карбоновой кислоты, приводящих к образованию металлических наночастиц сообщалось в [12]. Авторы показали, что наночастицы серебра размером 1–2 нм сначала образуются в матрице кристаллов соли, а затем растут за счет коагуляции. Наши данные также свидетельствуют о том, что в начальный момент времени на кристаллах прекурсора образуются зародыши наночастиц серебра (рис. 8). Таким образом, в системе конкурируют два процесса: рост наночастиц в растворе и на поверхности кристаллов карбоксилата, при этом свойства формирующихся частиц зависят от того, какой процесс доминирует. Последнее, очевидно, зависит от растворимости твердых прекурсоров. Ранее

нами показано [16], что растворимость линейных АКС в этиленгликоле и пропиленгликоле значительно ниже, чем разветвленных. Так, растворимость каприлата и лаурата в этиленгликоле при 30°C составляет 70.20 и 3.38 мг/мл соответственно, а 2-этилгексаноата и 2-бутилоктаноата – 308.05 и 125.84 мг/мл соответственно. Следовательно, можно предположить, что при восстановлении линейных соединений, когда их содержание в виде дисперсной фазы в полиоле достаточно высоко, процесс образования частиц на поверхности кристаллов соли доминирует. В случае разветвленных АКС, процесс восстановления и рост частиц, по-видимому, происходят и на поверхности кристаллов исходной соли, и в растворе, однако доминирующими являются процессы, происходящие в растворе, поэтому повышение температуры приводит к увеличению среднего размера частиц серебра.

Необходимо отметить, что химическое восстановление водных растворов нитрата серебра – наиболее распространенный метод получения Ag-наночастиц. Существенный недостаток этого подхода заключается в невозможности получения высоких концентраций наночастиц серебра в конечных растворах из-за склонности их к агрегации. Чтобы предотвратить агрегацию, используют различные ПАВ и стабилизаторы, которые загрязняют поверхность наночастиц [17]. Таким образом, метод химического восстановления зачастую отличается низким выходом конечного продукта, использованием токсичных или дорогих реагентов, что существенно затрудняет масштабирование процесса. К основным преимуществам метода, предложенного в данной работе, можно отнести его простоту, использова-

ние карбоксилата в качестве стабилизатора, получение агрегативно-устойчивых наночастиц серебра, применение в синтезе малотоксичных химических веществ и возможность получения наночастиц в больших количествах. Следует также заметить, что синтезированные восстановлением АКС наночастицы хорошо диспергируются в органических растворителях, что позволяет использовать их для приготовления стабильных коллоидных растворов, в частности, в составе электропроводящих чернил, клеев и паст для печатной электроники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение свойств наночастиц серебра, полученных восстановлением из линейных и разветвленных АКС в этиленгликоле и пропиленгликоле. Показано, что восстановление линейных карбоксилатов протекает в интервале температур 110–120 °С и приводит к образованию сферических частиц серебра, средний размер которых уменьшается с ростом длины метиленовой цепи от 70 до 16 нм. Исследована зависимость структурных характеристик наночастиц серебра от температуры, продолжительности восстановления и от массового соотношения прекурсора и полиола. Обнаружено, что в температурном диапазоне 110–150 °С характеристики образующихся частиц практически не зависят от упомянутых выше параметров синтеза. Это объясняется тем, что при восстановлении линейных АКС доминирующим является процесс образования частиц на поверхности кристаллов соли и в ее матрице с постепенным ее разрушением, а не в растворе.

В случае разветвленной структуры процесс восстановления АКС начинается при ~80 °С и ниже, в результате образуются частицы серебра неправильной формы со средним размером 150–450 нм.

Таким образом, структура прекурсора карбоксилатов серебра влияет как на температуру разложения, так и на размер образующихся частиц серебра. В отличие от АКС с разветвленной цепью, размер частиц, полученных из линейных аналогов АКС, практически не меняется со временем, температурой и типом полиола. Такое различие в поведении может быть связано с лучшей растворимостью АКС с разветвленной цепью в полиолах по сравнению с растворимостью их линейных изомеров. Поэтому в случае неразветвленных АКС возможные способы

регулирования размера частиц и распределения по размерам достаточно просты и могут быть реализованы путем изменения длины метиленовой цепи. В случае АКС с разветвленной цепью это можно сделать, изменив температуру. Частицы серебра, полученные восстановлением линейных АКС как в этиленгликоле, так и в пропиленгликоле, можно рекомендовать в качестве металлических наполнителей для приготовления чернил для 2D- и 3D-печати, а частицы, полученные из разветвленных АКС – для приготовления электропроводящих паст.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 122032900069-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ankireddy K., Vunnam S., Kellar J., Cross W. Highly conductive short chain carboxylic acid encapsulated silver nanoparticle based inks for direct write technology applications // *J. Mater. Chem. C*. 2013. Vol. 1, No. 3. P. 572–579.
- 2 Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S. Metal-based inkjet inks for printed electronics // *Open Appl. Phys. J.* 2011. Vol. 4. P. 19–36.
- 3 Fievet F., Lagier J. P., Figlarz M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process // *MRS Bull.* 1989. Vol. 14, No. 12. P. 29–34.
- 4 Ducamp-Sanguesa C., Herrera-Urbina R., Figlarz M. Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape // *J. Solid State Chem.* 1992. Vol. 100, No. 2. P. 272–280.
- 5 Orel Z. C., Matijević E., Goia D. V. Conversion of uniform colloidal Cu₂O spheres to copper in polyols // *J. Mater. Res.* 2003. Vol. 18, No. 4. P. 1017–1022.
- 6 Fievet F., Ammar-Merah S., Brayner R., Chau F., Giraud M., Mammeri F., Peron J., Piquemal J.-Y., Sicard L., Viau G. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47, No. 14. P. 5187–5233.
- 7 Юхин Ю. М., Титков А. И., Логутенко О. А., Мищенко К. В., Ляхов Н. З. Экстракты как прекурсоры для получения металлических порошков и покрытий экстракционно-пиролитическим методом // *Журн. общ. химии*. 2017. Т. 87, № 12. С. 2057–2062.
- 8 Юхин Ю. М., Титков А. И., Кулмухамедов Г. К., Ляхов Н. З. Наноматериалы и нанотехнология получение наночастиц серебра восстановлением его карбоксилатов этиленгликолем // *Хим. технология*. 2015. Т. 15, № 6. С. 349–355.
- 9 Юхин Ю. М., Логутенко О. А., Титков А. И., Ляхов Н. З. Применение экстракции в процессах получения нано- и микрочастиц металлов // *Хим. технология*. 2016. Т. 17, № 7. С. 314–321.
- 10 Wang Y., Zheng Y., Huang C. Z., Xia Y. Synthesis of Ag nanocubes 18–32 nm in edge length: the effects of polyol on reduction kinetics, size control, and reproducibility // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, No. 5. P. 1941–1951.
- 11 Soulantica K., Blon T., Chaudret B., Lacroix L.-M., Viau G., Ott F. From soft chemistry to 2D and 3D nanowire arrays

- with hard magnetic properties and permanent magnet applications // *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications* / M. Vázquez (Ed.). 2nd ed. Cambridge: Elsevier, 2020. P. 185–219. (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials).
- 12 Bokhonov B. B., Sharafutdinov M. R., Whitcomb D. R., Burleva L. P. *In situ* self-assembly of silver nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118, No. 22. P. 11980–11989.
- 13 Lee S. J., Han S. W., Choi H. J., Kim K. Structure and thermal behavior of a layered silver carboxylate // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106, No. 11. P. 2892–2900.
- 14 Skrabalak S. E., Wiley B. J., Kim M., Formo E. V., Xia Y. On the polyol synthesis of silver nanostructures: glycolaldehyde as a reducing agent // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, No. 7. P. 2077–2081.
- 15 Титков А. И., Герасимов Е. Ю., Шашков М. В., Логутенко О. А., Булина Н. В., Юхин Ю. М., Ляхов Н. З. Особенности полиольного синтеза наночастиц серебра с использованием твердых карбоксилатов в качестве прекурсоров // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78, № 4. С. 490–500.
- 16 Titkov A. I., Borisenko T. A., Logutenko O. A., Vorobyev A. M., Gerasimov E. Yu., Shashkov M. V. Tailoring morphology and size of silver nanoparticles prepared by polyol method by changing the structure of silver carboxylate precursor // *ChemistrySelect*. 2023. Vol. 8, No. 47. Art. e202303693.
- 17 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.