

ПОЛУПРОВОДНИКОВОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**SEMICONDUCTOR MATERIALS SCIENCE**

УДК 620.3:661.18.05

**СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ЦИТРАТА НАТРИЯ ПРИ
ПОЛУЧЕНИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА МЕТОДОМ
ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

*Мукимов Комил Мукимович**, д.ф.-м.н., профессор Центра развития нанотехнологий НУУз, академик АН РУз. Ташкент, Узбекистан. e-mail: kmukimov@mail.ru.

Шарипов Шамил Мухамединович, старший научный сотрудник Центра развития нанотехнологий НУУз, Ташкент, Узбекистан.

Асиров Талъат Сайдахметович, старший научный сотрудник Центра развития нанотехнологий НУУз, Ташкент, Узбекистан.

Бахриддинов Аслиддин Хусниддинович, магистр Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан.

Аннотация. Приведены результаты синтеза коллоидных наночастиц серебра методом химического восстановления аскорбиновой кислотой в присутствии цитрата натрия. Применение аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя позволяет осуществлять синтез наночастиц при комнатной температуре. Это дает возможность изучать механизмы стабилизирующего действия цитрата натрия в процессе получения наночастиц.

Ключевые слова: наночастица, серебро, цитрат натрия, аскорбиновая кислота, метод химического восстановления, коллоидный раствор

**STABILIZING ACTION OF SODIUM CITRATE WHEN
RECEIVING SILVER NANOPARTICLES BY THE
METHOD OF CHEMICAL RESTORATION**

*Mukimov Komil Mukimovich**, Dr. of Phys.-Math. Sc., Professor of Center of Nanotechnology Development of NUUZ, Academician of SARUZ., Tashkent, Uzbekistan. e-mail: kmukimov@mail.ru

Sharipov Shamil Mukhamedinovich, Senior Researcher of Center of Nanotechnology Development of NUUZ, Tashkent, Uzbekistan.

Asilov Tal'at Saidakhmetovich, Senior Researcher of Center of Nanotechnology Development of NUUZ, Tashkent, Uzbekistan.

Bakhriddinov Asliddin Khusniddinovich, Master Student of National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek. Tashkent, Uzbekistan.

Abstract. *The results of the synthesis of colloidal silver nanoparticles by the method of chemical reduction by ascorbic acid in the presence of sodium citrate are presented. The use of ascorbic acid as a reducing agent allows the synthesis of nanoparticles at room temperature. This makes it possible to study the mechanisms of the stabilizing effect of sodium citrate in the process of obtaining nanoparticles.*

Keywords: *nanoparticle, silver, sodium citrate, ascorbic acid, method chemical reduction, colloidal solute*

1. Введение

Наночастицы благородных металлов (в основном серебра и золота) являются объектами интенсивных исследований, благодаря их большому потенциалу практического применения в самых различных областях (электронике, химии, биологии, медицине) [1,2]. В частности, токопроводящие чернила на основе наночастиц серебра перспективны для 3D-печати печатных плат и миниатюрных антенн в изделиях микроэлектроники. Самым простым и наиболее часто используемым методом получения наночастиц благородных металлов (в виде коллоидных растворов) является метод химического восстановления из водных растворов солей металлов с применением различных восстановителей.

При этом в связи с перспективами широкого применения наночастиц все более важным становится их получение с применением экологически безопасных и биологически совместимых реагентов. В частности, привлекательными являются такие реагенты как глюкоза и аскорбиновая кислота, используемые как восстановители.

Основной проблемой в технологии получения наночастиц металлов методом химического восстановления является предотвращение агрегации наночастиц с целью получения наночастиц с малыми размерами и узким распределением по размерам. Эта проблема решается путем применения в технологическом процессе различных стабилизаторов.

Одним из часто используемых стабилизаторов является цитрат натрия. С его помощью также можно получать наночастицы серебра в водных растворах, не прибегая к использованию каких-либо восстановителей. При нагреве реакционной среды (обычно до 90°C) цитрат натрия сам является восстановителем ионов серебра [3]. При использовании других восстановителей реакционную среду, за редкими исключениями, также нагревают (например, для получения наночастиц серебра с помощью глюкозы). Поэтому содержание цитрата натрия в реакционной среде влияет на скорость восстановления, а также на процессы нуклеации и роста наночастиц. Это затрудняет определение стабилизирующей роли цитрата натрия для получения наилучшего стабилизирующего эффекта. Чтобы изучить стабилизирующее действие цитрата натрия при получении наночастиц серебра нужно создать условия, при которых цитрат натрия не вносит вклада в процесс восстановления. В [4] это было реализовано получением наночастиц серебра при комнатной температуре путем γ -радиолитического восстановления ионов серебра в водном растворе перхлората серебра. Применение аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя позволяет также получать наночастицы серебра в водном растворе нитрата серебра при комнатной температуре [5]. Это может быть использовано для изучения стабилизирующего действия цитрата натрия при получении наночастиц серебра методом химического восстановления.

2. Методика исследования

Как известно, концентрация цитрата натрия, присутствующего в реакционной среде, в которой происходит образование наночастиц, оказывает сильное влияние на размер наночастиц и их распределение по размеру [4]. При этом стадии процесса стабилизации и явления, происходящие на этих стадиях (в частности, образование комплексов при взаимодействии ионов серебра с ионами растворенного цитрата натрия), остаются неясными. В связи с этим ставилась задача установить возможность экспериментально наблюдать влияние продолжительности технологической стадии, предшествующей введению аскорбиновой кислоты в раствор нитрата серебра с цитратом натрия, на процесс в целом. Для этого были получены коллоидные растворы наночастиц серебра двумя путями.

Первый коллоидный раствор был получен следующим образом. В водный раствор нитрата серебра AgNO_3 с концентрацией 0,01 моль/л при интенсивном перемешивании добавили по каплям 1%-ный водный раствор цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в соотношении 25:1, и продолжили перемешивание в течение 10 мин. Затем, в полученный раствор нитрата серебра с цитратом натрия при интенсивном перемешивании добавили водный раствор аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ с концентрацией 0,0005 моль/л в соотношении раствора нитрата серебра к раствору аскорбиновой кислоты 6:1 и продолжили перемешивание в течение 10 мин. Характерная окраска, которую приобрел раствор, свидетельствовала об образовании наночастиц серебра.

Второй коллоидный раствор был получен следующим образом. Сначала приготовили аналогичный раствор нитрата серебра с цитратом натрия. Этот раствор выдержали в течение 5 суток и только после этого в него добавили раствор аскорбиновой кислоты с указанной выше концентрацией. Так как введение аскорбиновой кислоты при этом привело к слабому окрашиванию раствора, было добавлено дополнительное количество раствора аскорбиновой кислоты, при которой после 10 мин перемешивания раствор приобрел такую же окраску, как и для образца № 1. В результате соотношение раствора нитрата серебра к раствору аскорбиновой кислоты составило 1,2:1.

Для сравнения был получен раствор коллоидных наночастиц серебра без применения цитрата натрия. Для его получения в раствор нитрата серебра при интенсивном перемешивании по каплям добавили раствор аскорбиновой кислоты в соотношении раствора нитрата серебра к раствору аскорбиновой кислоты 15:1, и продолжили перемешивание в течение 10 мин. При введении больших количеств аскорбиновой кислоты сколько-либо стабильных наночастиц серебра получить не удастся. Например, при соотношении раствора нитрата серебра к раствору аскорбиновой кислоты 3:1 уже через сутки в растворе образуется осадок.

Все процедуры по получению наночастиц осуществлялись при комнатной температуре. Для приготовления растворов применялась деионизированная вода, удельная электропроводность которой равна 0.1 МОм/м.

Состояние полученных наночастиц контролировалось по спектрам оптической плотности их коллоидных растворов. Спектры измерялись на установке для измерения спектров оптического поглощения на основе двойного монохроматора ДМР-4 в диапазоне 360÷600 нм через сутки после их приготовления. Для проведения измерений оптической плотности коллоидные растворы помещались в кварцевые кюветы с плоскопараллельными стенками толщиной 5 мм.

3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 показаны спектры оптической плотности коллоидных растворов наночастиц серебра, полученных описанными выше способами. На этом же рисунке для сравнения показан спектр оптической плотности коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного с применением аскорбиновой кислоты без применения цитрата натрия.

Сравнение спектров 1 и 2 (рис.1) демонстрирует стабилизирующую роль цитрата натрия. При его отсутствии происходит сильная агрегация наночастиц, что приводит к широкому распределению наночастиц по размеру. Цвет коллоидного раствора серый. После синтеза наблюдается дальнейшая агрегация наночастиц с выпадением через некоторое время осадка. Цитрат натрия предотвращает сильную агрегацию наночастиц. Основная доля наночастиц имеет малые размеры порядка $20 \div 30$ нм.

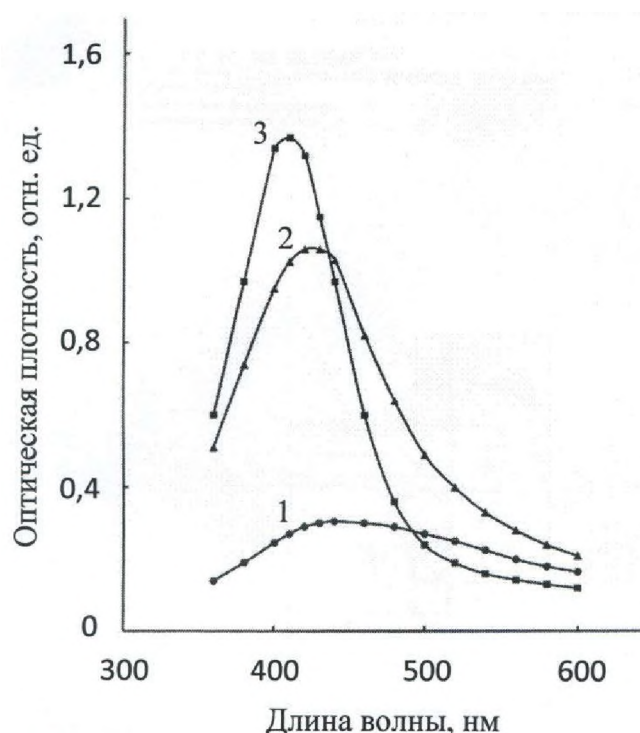


Рис. 1. Спектры оптической плотности коллоидных растворов наночастиц Ag, полученных без применения $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (1), с применением $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ и введением $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ в раствор AgNO_3 с $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ сразу после его приготовления (2) и через пять суток (3)

Из сравнения спектров 2 и 3 (рис.1) следует, что стабилизирующее действие цитрата натрия зависит от времени взаимодействия цитрата натрия с нитратом серебра до введения аскорбиновой кислоты. Увеличение этого времени приводит к уменьшению агрегирования наночастиц и уменьшению их размера (основная полоса в спектре становится уже, а ее максимум сдвигается в сторону меньших длин волн). Характерным является то, что введение аскорбиновой кислоты в раствор нитрата серебра с цитратом натрия не сразу после приготовления этого раствора, а с временной выдержкой приводит к замедлению скорости восстановления. Требуется введение дополнительного количества аскорбиновой кислоты, чтобы обеспечить ту же скорость восстановления. И при этом наночастицы в меньшей степени агрегируются, в противоположность тому, что при увеличении количества

вводимой аскорбиновой кислоты в раствор нитрата серебра с цитратом натрия сразу после его приготовления агрегация наночастиц возрастает.

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению процессов получения наночастиц серебра, механизмы их образования остаются во многом невыясненными. В [4] предложены два альтернативных механизма роста наночастиц серебра: механизм агрегации первоначально образовавшихся кластеров ионов металла в более крупные наночастицы и механизм восстановления ионов серебра на поверхности кластеров. Наночастицы серебра, образовавшиеся по второму механизму, не склонны к агрегации, имеют сферическую форму и узкое распределение по размеру. По-видимому, преобладание первого или второго из указанных механизмов образования наночастиц серебра при их получении с помощью аскорбиновой кислоты зависит от времени выдержки раствора нитрата серебра и цитрата натрия до введения аскорбиновой кислоты.

4. Заключение

Получение наночастиц серебра с помощью аскорбиновой кислоты в присутствии цитрата натрия при комнатной температуре может использоваться для выяснения механизмов стабилизации наночастиц серебра цитратом натрия.

Литература

1. V.V.Klimov. *Nanoplazmonika* [Nanoplasmonics]. 2009, Moscow, *Fizmatlit Publ.*
2. J. Natsuki, T. Natsuki, Y. Hashimoto. *International Journal of Material Science and Applications*. 2015, 4, 325.
3. Sileikaite, J.Puiso, I.Prosycevas, S. Tamulevicius. *Materials Science*. 2009. *Medziagotira*. 15, 21.
4. Henglen, M. Giersig. *J. Phys. Chem. B*. 1999, 103, 9533.
5. K.M. Mukimov, Sh.M. Sharipov, T.S. Asilov. *Doklady AN RUz* [Reports of the Academy of Sciences RUz]. 2015, 6, 19.

The text of the article was translated by Editorial Team of journal of “Semiconductor Physics and Microelectronics”. For more information contact: ispm_uz@mail.ru

1. Introduction

Noble metal nanoparticles (mainly silver and gold) are the objects of intensive research, due to their great potential for practical application in various fields (electronics, chemistry, biology, medicine) [1,2]. In particular, conductive ink based on silver nanoparticles is promising for 3D printing of printed circuit boards and miniature antennas in microelectronic products. The simplest and most frequently used method for producing noble metal nanoparticles (in the form of colloidal solutions) is the method of chemical reduction from aqueous solutions of metal salts using various reducing agents.

Moreover, in connection with the prospects for widespread use of nanoparticles, their preparation using environmentally friendly and biologically compatible reagents becomes increasingly important. In particular, reagents such as glucose and ascorbic acid used as reducing agents are attractive.

The main problem in the technology for producing metal nanoparticles by chemical reduction is the prevention of aggregation of nanoparticles in order to obtain nanoparticles with small sizes and a narrow size distribution. This problem is solved by using various stabilizers in the process.

One commonly used stabilizer is sodium citrate. It can also be used to obtain silver nanoparticles in aqueous solutions without resorting to the use of any reducing agents. When the reaction medium is heated (usually up to 90°C), sodium citrate itself is a reducing agent of silver ions [3]. Using other reducing agents, the reaction medium, with rare exceptions, is also heated (for example, to obtain silver nanoparticles using glucose). Therefore, the content of sodium citrate in the reaction medium affects the rate of reduction, as well as the processes of nucleation and growth of nanoparticles. This makes it difficult to determine the stabilizing role of sodium citrate to obtain the best stabilizing effect. To study the stabilizing effect of sodium citrate in the production of silver nanoparticles, it is necessary to create conditions under which sodium citrate does not contribute to the recovery process. In [4], this was achieved by producing silver nanoparticles at room temperature by γ -radiolytic reduction of silver ions in an aqueous solution of silver perchlorate. The use of ascorbic acid as a reducing agent also makes it possible to obtain silver nanoparticles in an aqueous solution of silver nitrate at room temperature [5]. This can be used to study the stabilizing effect of sodium citrate in the preparation of silver nanoparticles by chemical reduction.

2. Research methodology

As is known, the concentration of sodium citrate present in the reaction medium in which the formation of nanoparticles occurs has a strong effect on the size of nanoparticles and their size distribution [4]. In this case, the stages of the stabilization process and the phenomena occurring at these stages (in particular, the formation of complexes during the interaction of silver ions with ions of dissolved sodium citrate) remain unclear. In this regard, the task was to establish the possibility of experimentally observing the effect of the duration of the technological stage preceding the introduction of ascorbic acid into a solution of silver nitrate with sodium citrate on the whole process. For this, colloidal solutions of silver nanoparticles were obtained in two ways.

The first colloidal solution was prepared as follows. A 0.01% aqueous solution of sodium citrate $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ was added dropwise to the aqueous solution of silver nitrate AgNO_3 with a concentration of 0.01 mol / L with vigorous stirring at a ratio of 25: 1, and stirring was continued for 10 min. Then, an aqueous solution of ascorbic acid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ with a concentration of 0.0005 mol/L in the ratio of silver nitrate to solution of ascorbic acid 6: 1 was added to the resulting solution of silver nitrate with sodium citrate with vigorous stirring and stirring was continued for 10 min. The characteristic color acquired by the solution indicated the formation of silver nanoparticles.

A second colloidal solution was prepared as follows. First prepared a similar solution of silver nitrate with sodium citrate. This solution was kept for 5 days and only after that was it added to it a solution of ascorbic acid with the concentration indicated above. Since the introduction of ascorbic acid in this case led to a weak staining of the solution, an additional amount of ascorbic acid solution was added, in which after 10 minutes of stirring the solution acquired the same color as for sample No. 1. As a result, the ratio of silver nitrate solution to ascorbic acid solution amounted to 1.2: 1.

For comparison, a solution of colloidal silver nanoparticles without sodium citrate was obtained. To obtain it, a solution of ascorbic acid in a ratio of a solution of silver nitrate to a solution of ascorbic acid of 15: 1 was added dropwise to a solution of silver nitrate with vigorous stirring, and stirring was continued for 10 min. With the introduction of large quantities of ascorbic acid, any stable silver nanoparticles cannot be obtained. For example, when the ratio of the solution of silver nitrate to the solution of ascorbic acid is 3: 1, a precipitate forms in the solution within a day.

All procedures for obtaining nanoparticles were carried out at room temperature. For the preparation of solutions, deionized water was used, whose specific conductivity is $0.1 \text{ M}\Omega / \text{m}$.

The state of the obtained nanoparticles was monitored by the optical density spectra of their colloidal solutions. The spectra were measured on a setup for measuring optical absorption spectra based on a DMR-4 double monochromator in the range 360–600 nm a day after their preparation. For optical density measurements, colloidal solutions were placed in quartz cuvettes with plane-parallel walls 5 mm thick.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the optical density spectra of colloidal solutions of silver nanoparticles obtained by the methods described above. For comparison, the optical density spectrum of a colloidal solution of silver nanoparticles obtained using ascorbic acid without sodium citrate is shown for comparison.

A comparison of spectra 1 and 2 (Fig. 1) demonstrates the stabilizing role of sodium citrate. In its absence, a strong aggregation of nanoparticles occurs, which leads to a wide size distribution of nanoparticles. The color of the colloidal solution is gray. After synthesis, further aggregation of nanoparticles with precipitation after some time is observed. Sodium citrate prevents the strong aggregation of nanoparticles. The main fraction of nanoparticles has small sizes of the order of 20–30 nm.

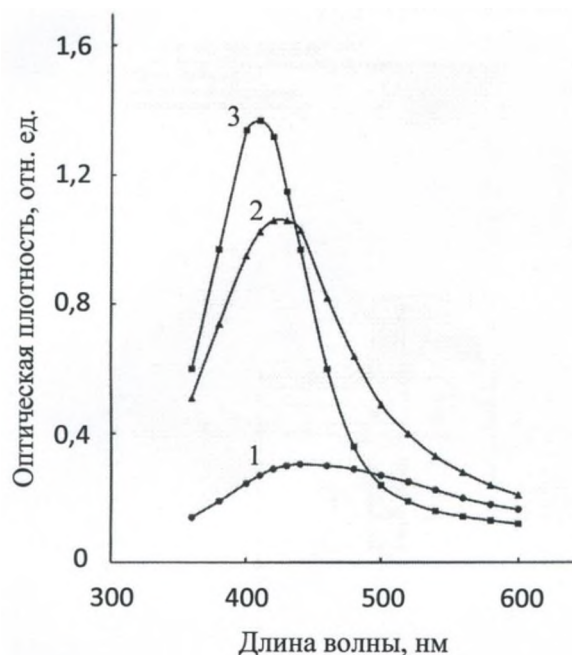


Fig. 1. Optical density spectra of colloidal solutions of Ag nanoparticles obtained without $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (1), using $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ and introducing $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ into an AgNO_3 solution with $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ immediately after its preparation (2) and five days later (3)

From a comparison of spectra 2 and 3 (Fig. 1), it follows that the stabilizing effect of sodium citrate depends on the time of interaction of sodium citrate with silver nitrate before the administration of ascorbic acid. An increase in this time leads to a decrease in the aggregation of nanoparticles and a decrease in their size (the main band in the spectrum becomes narrower, and its maximum shifts toward shorter wavelengths). It is characteristic that the introduction of ascorbic acid into a solution of silver nitrate with sodium citrate does not immediately after the preparation of this solution, but with a temporary exposure leads to a slowdown in the recovery rate. An additional amount of ascorbic acid is required to provide the same recovery rate. And in this case, nanoparticles are less aggregated, in contrast to the fact that with an increase in the amount of ascorbic acid introduced into a solution of silver nitrate with sodium citrate, immediately after its preparation, the aggregation of nanoparticles increases.

Despite the large number of works devoted to the study of processes for producing silver nanoparticles, the mechanisms of their formation remain largely unexplained. In [4], two alternative mechanisms for the growth of silver nanoparticles were proposed: the mechanism of aggregation of initially formed metal ion clusters into larger nanoparticles and the mechanism of reduction of silver ions on the surface of clusters. Silver nanoparticles formed by the second mechanism are not prone to aggregation, have a spherical shape and a narrow size distribution. Apparently, the predominance of the first or second of these mechanisms of the formation of silver nanoparticles when they are obtained using ascorbic acid depends on the exposure time of a solution of silver nitrate and sodium citrate before the introduction of ascorbic acid.

4. Conclusion

The preparation of silver nanoparticles using ascorbic acid in the presence of sodium citrate at room temperature can be used to elucidate the stabilization mechanisms of silver nanoparticles with sodium citrate.