

О. В. Михайлов, Ю. Н. Осин, А. В. Кондаков

СЕМ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ «ПЕРЕОСАЖДЕНИЯ» ЭЛЕМЕНТНОГО СЕРЕБРА В ЖЕЛАТИНОВОЙ МАТРИЦЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ЕГО ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ НЕЕ В ВИДЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

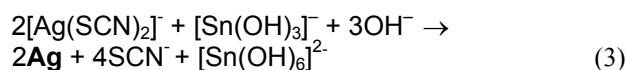
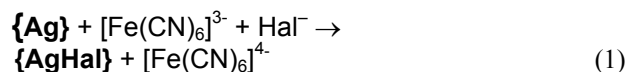
Ключевые слова: наночастицы, SEM, элементное серебро, желатин-иммобилизованная матрица.

Методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (SEM) осуществлено электронно-микроскопическое исследование порошков элементного серебра, выделенного из серебросодержащих желатин-иммобилизованных матричных имплантатов, полученных в результате «переосаждения» первоначально содержащегося в них элементного серебра путем его окисления в галогенид серебра и восстановления его в щелочной среде дихлоридом олова(II) в присутствии тиоцианата калия KSCN. Показано, что многие из выделенных из этих имплантатов частиц элементного серебра имеют линейные размеры порядка 100 нм.

Keywords: nanoparticles, SEM, elemental silver, gelatin-immobilized matrix.

By scanning electron microscopy with high resolution (SEM), electron-microscopic research of porous of elemental silver isolated from silver-containing gelatin-immobilized matrix implants obtained as a result of "re-precipitation" of initial contained in them elemental silver by its oxidation to silver halogenide and reduction it in alkaline medium with tin(II) dichloride at the presence of potassium thiocyanate KSCN. It has been found that many of particles of elemental silver isolated from these implants, have linear sizes about 100 nm.

В предыдущих работах [1-3] нами было обнаружено образование новой фазы элементного серебра в желатиновой матрице путем своеобразного «переосаждения» предварительно иммобилизованного в тонком слое данного биополимера элементного серебра, на первой стадии которого оно трансформировалось в галогенид серебра AgHal ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) путем обработки водным раствором, содержащим гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и соответствующий галогенид калия или натрия, на второй – восстановлению этого галогенида водно-щелочным раствором, содержащим дихлорид олова SnCl_2 , N,N'-этилендиаминтетраацетат натрия и какое-либо вещество, способное образовывать достаточно прочный комплекс с Ag(I) по брутто-реакциям (например тиоцианат калия KSCN). Протекающие при этом реакции могут быть описаны совокупностью брутто-уравнений (1-3) (жирным шрифтом в фигурных скобках {.....} выделены желатин-иммобилизованные химические вещества)



Характерной особенностью указанного выше процесса «переосаждения» является изменение цвета тонкого желатинового слоя с иммобилизованным веществом с первоначального серо-черного на коричневый, темно-коричневый или кирпично-красный (в зависимости от природы Hal и комплексобразующего вещества). Рентгенодифракционный анализ, проведенный в работах [2,3], показал, что иммобилизованное вещество состоит почти исключительно из элементного серебра и олицетворяет собой его новую, ранее неизвестную в физикохимии данного

элемента фазу; в этих же работах было высказана и теоретически обоснована гипотеза о том, что эта самая фаза представляет собой совокупность наночастиц элементного серебра. Однако *прямых экспериментальных данных*, подтверждающих эту гипотезу, в цитируемых работах представлено не было, и вопрос о том, действительно ли частицы элементного серебра этой новой фазы являются наноразмерными хотя бы по одному из двух показателей (по линейному размеру, определяемому по минимальному диаметру сферы, в которую может быть «вложена» эта частица, и ее толщине), пока что остался открытым. Достаточно надежный ответ на этот вопрос может быть получен путем проведения электронно-микроскопического исследования твердой фазы иммобилизованного вещества, изолированных из соответствующих желатин-иммобилизованных матриц, в варианте сканирующей электронной микроскопии (SEM) высокого разрешения; изложению результатов такого исследования и посвящено данное сообщение.

Исходным материалом для получения серебросодержащих желатин-иммобилизованных матричных имплантатов (далее **Ag-GIM**) служила рентгенотехническая пленка РТ-1 производства ОАО «Тасма-Холдинг» (Казань). Образцы этой пленки размером $20 \times 30 \text{ см}^2$ экспонировали рентгеновским излучением с дозой облучения в диапазоне 0.1 – 1.0 Рентген согласно [4], после чего подвергали стандартной обработке, как описывалось в [5]. По завершении ее полученные образцы с **Ag-GIM** выдерживали в водном растворе, содержащем гексацианоферрат(III) калия 50.0 г/л, хлорид, бромид или иодид калия (10-100) г/л, триоксокарбонат(IV) натрия 60.0 г/л в течение 5 мин при 20°C, промывали в проточной воде 2 мин, выдерживали в водном растворе, содержащем хлорид олова(II) 50.0 г/л, N,N'-этилендиаминтетраацетат натрия 35.0 г/л, гидроксид калия 50.0 г/л и тиоцианат калия 20.0 г/л в течение 1 мин при 20°C, после чего промывали проточной водой 15 мин и высушивали 2-3 час при комнатной температуре. Все

используемые нами в работе химикаты имели квалификацию «хч» или «чда»; все указанные выше растворы готовились на дистиллированной воде. Изоляцию иммобилизованного вещества из полученных серебросодержащих желатин-иммобилизованных матричных имплантатов осуществляли посредством воздействия на них водных растворов трипсина, разрушающих полимерный носитель иммобилизованной матрицы и последующего отделения твердой фазы от маточного раствора согласно методике [6]. Элементный микрозондовый анализ проводился на рабочей станции высокого разрешения AURIGA совмещенной с EDS детектором компании OXFORD Instrumets X-MAXS. Исследуемые образцы предварительно помещались в камеру высоковакуумной установки для нанесения проводящего слоя 15 нм, затем помещались в камеру электронного микроскопа. Данные этого анализа свидетельствуют о том, что выделенное из GIM вещество представляет собой элементное серебро с небольшой примесью Sn и Fe (что вполне естественно, если учесть, что оба этих элемента присутствуют в химических соединениях, участвующих в упомянутом выше процессе «пересадки»).

Выделенные таким образом из Ag-GIM образцы порошков с элементным серебром далее были подвергнуты электронно-микроскопическому исследованию методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (SEM). Исследования проводились на рабочей станции AURIGA Cross-Beam компании CARL ZEISS, совмещенной с ионной колонной COBRA в режиме детектирования вторичных электронов (Inlens detector). Исследование проводилось при ускоряющем напряжении 5 кВ и рабочем отрезке 2–5 мм, что позволяет получить оптимальную сохранность образца от воздействия электронов и наилучший контраст при данном режиме детектирования.

SEM-фотоснимки частиц, содержащихся в вышеуказанных порошках, представлены на Рис. 1. Как можно видеть, на них достаточно отчетливо проявляются частицы серебра, линейный размер которых варьируется в основном в диапазоне 80-120 нм, что позволяет в соответствии с принятыми нормативами [7-9] однозначно отнести их к объектам наноразмерного масштаба. Форма их сколько-нибудь отчетливо не выражена, что, впрочем, вполне естественно для по-

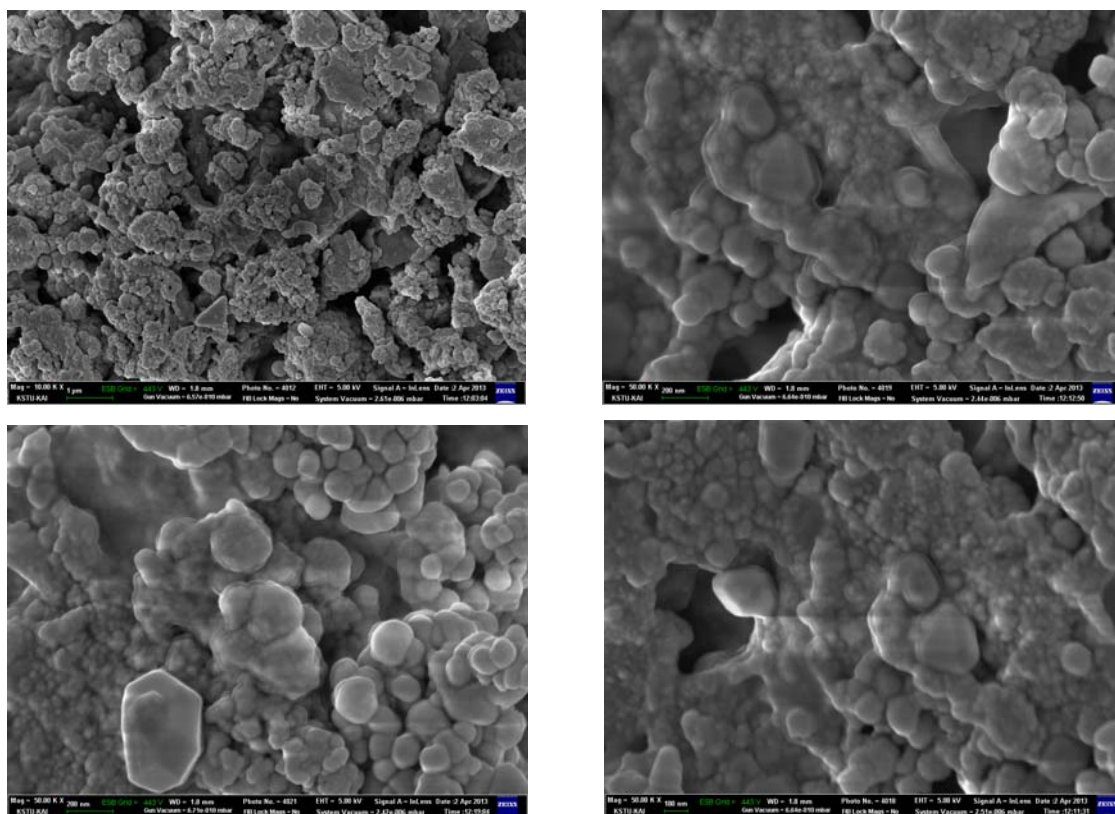


Рис. 1 - SEM частиц элементного серебра, содержащихся в порошке, выделенном из Ag-GIM после процедуры «пересадки» при различном увеличении

добных объектов. В связи с этим интересно то обстоятельство, что агрегация наночастиц полученной нами новой фазы элементного серебра выражена не особенно сильно, и это несмотря на высокую (и хорошо известную) склонность наночастиц вообще и серебра в частности к формированию более крупных их конгломератов...

Литература

1. О.В. Михайлов, А.В. Кондаков, Р.И. Крикуненко, *Вестник Казанского Технологического Университета*, 11, 2, 26-31 (2008)

2. О.В. Михайлов, А.В. Кондаков, Н.И. Наумкина, Т.З. Лыгина, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **11**, 2, 39-46 (2008)
3. О.В. Михайлов, Н.И. Наумкина, А.В. Кондаков, Т.З. Лыгина, *Ж. общ. химии*, **78**, 9, 1417-1421 (2008)
4. ОСТ 6-17-54-80 «Материалы фотографические черные на прозрачной основе. Метод рентгеносенситометрического испытания рентгенографических и флюорографических пленок». – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1980.
5. О.В. Михайлов, А.В. Кондаков, Р.И. Крикуненко, *Химия высоких энергий*, **39**, 4, 373-378 (2005)
6. O.V. Mikhailov, *Indian J. Chem.*, **30A**, 3, 252-254 (1991)
7. Р.С. Сайфуллин, А.Р. Сайфуллин, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **11**, 1, 5-19 (2008)
8. В.Я. Шевченко, *Российские нанотехнологии*, **3**, 11/12, 36-44 (2008)
9. O.V. Mikhailov, *Inorg. Chim. Acta*, **394**, 1, 664-684 (2013)

© **О. В. Михайлов** – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, ovm@kstu.ru; **Ю. Н. Осин** – дир. междисциплинарного Центра аналитической микроскопии КПФУ, yury.osin@gmail.com; **А. В. Кондаков** – канд. хим. наук, доц. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ.