

УДК 676.084.2+546.57

DOI: 10.37482/0536-1036-2021-6-184-195

## СИНТЕЗ КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

**В.А. Плахин, аспирант;** *ResearcherID:* [AAH-6544-2020](https://orcid.org/0000-0001-9143-1663),

*ORCID:* <https://orcid.org/0000-0001-9143-1663>

**Ю.Г. Хабаров, д-р хим. наук, проф.;** *ResearcherID:* [P-1802-2015](https://orcid.org/0000-0001-8392-0985),

*ORCID:* <https://orcid.org/0000-0001-8392-0985>

**В.А. Вешняков, канд. хим. наук;** *ResearcherID:* [E-3882-2017](https://orcid.org/0000-0002-8278-5053),

*ORCID:* <https://orcid.org/0000-0002-8278-5053>

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; e-mail: v.plahin@narfu.ru, khabarov.yu@mail.ru, viacheslav.veshnyakov@mail.ru

**Оригинальная статья** / Поступила в редакцию 01.10.20 / Принята к печати 13.12.20

**Аннотация.** Коллоидные растворы серебра могут быть использованы как катализаторы при проведении различных химических превращений органических веществ и для решения проблем утилизации токсичных соединений, а также в качестве антибактериальных средств, при изготовлении смазочных и светопоглощающих материалов, покрытий, датчиков, проводящих паст, высокоэффективных электродных материалов. Цель работы – исследование синтеза коллоидного серебра с использованием в качестве стабилизатора раствора лигносульфонатов. Коллоидное серебро синтезировали после проводимой при 100 °С окислительно-восстановительной реакции катионов Ag(I) с глюкозой в присутствии лигносульфонатов в щелочной среде, которая обеспечивается добавкой аммиачной воды. Для контроля синтеза коллоидного серебра использована электронная спектроскопия. После проведения реакции раствор окрашивается в темно-коричневый цвет, а на электронных спектрах появляется интенсивная полоса поглощения с максимумом в области 400 нм. Изучено влияние расхода реагентов и продолжительности синтеза. Установлено, что оптимальный расход реагентов при синтезе коллоидного серебра следующий: 2,5...5 г глюкозы / г Ag, 0,3...1 г лигносульфонатов / г Ag и 3...5 г NH<sub>3</sub> / г Ag. Продолжительность синтеза – 2...5 мин. Образующийся коллоидный раствор серебра устойчив в течение нескольких месяцев. Отмечено, что при его хранении происходит частичное расслоение без выделения осадка. Экспериментально показано сопровождение расслоения перераспределением частиц коллоидного серебра. С помощью электронной спектроскопии выявлено отсутствие в верхнем слое частиц коллоидного серебра. Изучена кинетика реакции в экспериментах, проведенных в термостатируемых условиях при температурах от 50 до 100 °С. Кинетическая зависимость описывается уравнением первого порядка на начальном этапе реакции, длительность которого зависит от температуры. Продолжительность активного участка кинетической кривой составляет 15...90 % от общего времени реакции. Доказано, что на активном участке логарифм константы скорости линейно зависит от обратной термодинамической температуры (коэффициент парной корреляции – 0,9887). Энергия активации составила 47 кДж/моль.

**Для цитирования:** Плахин В.А., Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А. Синтез коллоидного серебра с использованием лигносульфонатов // Изв. вузов. Лесн. журн. 2021. № 6. С. 184–195. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-6-184-195

*Ключевые слова:* коллоидное серебро, лигносульфонаты, реакция восстановления, коллоидные растворы, глюкоза.

## SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER USING LIGNOSULFONATES

**Vadim A. Plakhin**, Postgraduate Student; ResearcherID: [AAH-6544-2020](https://orcid.org/0000-0001-9143-1663),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9143-1663>

**Yuriy G. Khabarov**, Doctor of Chemistry, Prof.; ResearcherID: [P-1802-2015](https://orcid.org/0000-0001-8392-0985),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8392-0985>

**Viacheslav A. Veshnyakov**, Candidate of Chemistry; ResearcherID: [E-3882-2017](https://orcid.org/0000-0002-8278-5053),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8278-5053>

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; e-mail: v.plahin@narfu.ru, khabarov.yu@mail.ru, viacheslav.veshnyakov@mail.ru

**Original article** / Received on October 1, 2020 / Accepted on December 13, 2020

**Abstract.** Colloidal silver solutions can be used as catalysts for carrying out various chemical transformations of organic substances and solving the problems of disposal of toxic compounds, as well as antibacterial agents for combating pathogenic microflora, in the manufacture of lubricants and light-absorbing materials, coatings, sensors, conductive pastes, and high-performance electrode materials. The research purpose is to study the synthesis of colloidal silver using a solution of technical lignosulfonates (LST) as a stabilizer. Colloidal silver was synthesized as a result of the reduction-oxidation (redox) reaction of Ag(I) cations with glucose at 100 °C in the presence of lignosulfonates. The reaction was carried out in an alkaline medium, which is provided by the addition of ammonia water. Electronic spectroscopy was used to control the synthesis of colloidal silver. After the reaction, the solution turned dark brown and an intense absorption band with a maximum at 400 nm appeared on the electron spectra. The effects of reagent consumption and synthesis duration were studied. It was found that the optimal reagent consumption in the colloidal silver synthesis is as follows: 2.5–5 g glucose / g Ag, 0.3–1 g LST / g Ag, and 3–5 g NH<sub>3</sub> / g Ag. The synthesis duration is 2–5 min. The resulting colloidal silver solution is stable for several months. Partial stratification without precipitation is observed during the solution storage. It is shown experimentally that the stratification is followed by a redistribution of colloidal silver particles. Electron spectroscopy confirmed the absence of colloidal silver particles in the upper layer. The reaction kinetics has been studied in experiments carried out under thermostatically controlled conditions at temperatures from 50 to 100 °C. The kinetic dependence is described by a first-order equation at the initial stage of the reaction, the duration of which depends on the temperature. The duration of the active part of the kinetic curves is 15–90 % of the total reaction time. The logarithm of the rate constant on the active section was proved to depend linearly on the reverse thermodynamic temperature (pair correlation coefficient is 0.9887). The activation energy was 47 kJ/mol.

**For citation:** Plakhin V.A., Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A. Synthesis of Colloidal Silver Using Lignosulfonates. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2021, no. 6, pp. 184–195. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-6-184-195

**Keywords:** nanosilver, lignosulfonates, reduction reaction, colloidal solutions, glucose.

### Введение

Коллоидные растворы благородных металлов обладают каталитическими и биоцидными свойствами. Известно использование их в качестве катализаторов для проведения различных превращений органических соединений, а также для борьбы с патогенной микрофлорой [16, 17]. Кроме того, наносеребро перспективно при изготовлении смазочных и светопоглощающих материалов, покрытий, датчиков, проводящих паст, высокоэффективных электродных материалов и т. д. [13]. Для стабилизации частиц наносеребра используют различные соединения, в т. ч. и высокомолекулярные (поливинилпирролидон, поливиниловый спирт и др.). Из всех видов лигнинов только лигносульфонаты являются водорастворимыми в широком диапазоне pH, т. к. их макромолекулы содержат гидрофильные  $\text{SO}_3\text{H}$ -группы. Технические лигнины, в т. ч. и лигносульфонаты, – это недорогие, нетоксичные, биоразлагаемые и биосовместимые продукты, образующиеся в результате химической и биохимической переработки растительной биомассы. Их выпуск как коммерческого продукта не превышает 2 % от общего количества получаемых при химической переработке растительной биомассы технических лигнинов. Лигносульфонаты используют в качестве диспергаторов и добавок для бетона, пылеподавляющих средств, флокулянтов, добавок в свинцово-кислотных аккумуляторных батареях, компонентов композитов и ионообменных смол, в медицине и косметологии [11].

Основным методом синтеза коллоидного серебра является восстановление катионов  $\text{Ag(I)}$  с помощью различных восстановителей. Примеры работ, в которых описаны результаты синтеза коллоидного серебра, приведены в табл. 1.

Таблица 1

#### Основные методы синтеза коллоидных растворов серебра с помощью реакции восстановления

Краткое описание	Источник
Синтез проводят в течение 60 с в микроволновой печи путем восстановления $\text{Ag(I)}$ с помощью D-глюкозы. Для стабилизации золя используют водные дисперсии крахмала. Средний размер наночастиц серебра – 5,9 нм	[14]
Однородные сферические наночастицы серебра со средним диаметром 50 нм получают путем восстановления нитрата серебра глюкозой при температуре 50...70 °С. В качестве стабилизатора применяют поливинилпирролидон	[6]
Синтез золя серебра основан на восстановлении катионов $\text{Ag(I)}$ D-глюкозой при использовании полиэтиленгликоля как стабилизатора. В зависимости от времени перемешивания при 45 °С (3, 6, 24 и 48 ч) получают наночастицы серебра сферической формы со средним диаметром 10, 11, 15 и 25 нм соответственно	[15]
Золь сферических наночастиц серебра размером 20 нм получают, используя в качестве восстановителей борогидрид натрия, этиловый спирт и аскорбиновую кислоту, а в качестве стабилизатора – лигносульфонаты. Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч. При этом образуются коллоидные системы, стабильные в течение 6 мес.	[3]

Окончание табл. 1

Краткое описание	Источник
Пасту, содержащую наночастицы серебра, получают под действием ультразвука, восстанавливая ионы серебра борогидридом натрия в присутствии высокомолекулярных стабилизаторов, состоящих из сульфированных лигносульфонатов и крахмала. Для очистки смесь обрабатывают ферментом, разлагающим лигнин, а для гидролиза крахмала до D-глюкозы – серной кислотой	[5]
Коллоидные системы, содержащие наночастицы серебра с преимущественно сферической формой, получают, выдерживая раствор лигносульфонатов и соли серебра в течение 7 сут	[12]
В качестве восстановителя для получения стабильных коллоидов наночастиц серебра со средним размером 41 нм использовали лигносульфонаты. Продолжительность реакции при комнатной температуре достигает 10 сут	[10]
Гидрогель, содержащий высокостабильные и однородно диспергированные наночастицы серебра сферической формы с диаметром около 10 нм, получают восстановлением ионов серебра борогидридом натрия в водной дисперсии микрогидрогеля сульфированных лигносульфонатов	[18]
Композитные системы с широким диапазоном диаметров частиц (от 35 нм до 6000 нм), состоящие из наночастиц серебра, осажденных на органически модифицированном диоксиде кремния, получают смешением растворенного в органическом растворителе (1,4-диоксан, ацетон или N, N-диметилформамид) диоксида кремния с лигносульфонатами и аммиачным раствором нитрата серебра	[9]
Наночастицы серебра сферической формы со средним диаметром 10 нм получают из нитрата серебра, используя в качестве восстановителя смесь, состоящую из 50 % альгиновой кислоты и 50 % лигносульфонатов. Синтез проводят при перемешивании в течение 72 ч	[4]
Стабильный коллоидный раствор серебра, полученный по окислительно-восстановительной реакции катионов серебра с катионами Fe(II), обладает магнитной активностью. В качестве стабилизатора использованы лигносульфонаты. Размер выделенных частиц Ag@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> достигает 5 мкм. При хранении со временем происходит пептизация коллоидных частиц	[1]
Гидрогель, содержащий наночастицы серебра со средним диаметром 20 нм, получают, используя в качестве стабилизатора аминированные лигносульфонаты	[8]
Стабильные коллоиды серебра с диаметром частиц преимущественно 5–30 нм получают, используя декстрин в качестве восстанавливающего и стабилизирующего агента. Продолжительность реакции при комнатной температуре достигает 7 сут	[7]

Цель исследования – разработка быстрого метода синтеза коллоидного раствора серебра за счет окислительно-восстановительной реакции катионов Ag(I) с глюкозой в присутствии лигносульфонатов в водно-аммиачной среде.

### Объекты и методы исследования

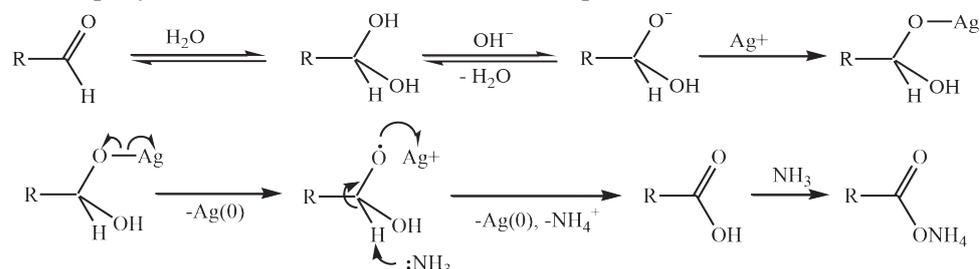
**Реактивы и материалы.** В экспериментах использованы нитрат серебра (ч.д.а), D-глюкоза (ч.д.а), 14 %-й водный раствор аммиака (ос.ч.), технические лигносульфонаты натрия марки Т (ЛСТ) от сульфитной варки еловой древесины.

**Методика синтеза коллоидного раствора серебра.** В мерной пробирке вместимостью 25 мл смешивали растворы глюкозы (18 мг/мл), ЛСТ (20 мг/мл) и нитрата серебра (10,8 мг Ag/мл). Затем для подщелачивания в пробирку приливали водный 14 %-й раствор аммиака и нагревали ее на кипящей водяной бане в течение заданного времени. После чего реакцию смесь охлаждали, объем раствора довели до 25 мл дистиллированной водой.

**Методика определения оптической плотности и регистрации электронных спектров.** Оптическую плотность измеряли на фотометре КФК-3 в кювете с толщиной рабочего слоя 10 мм при длине волны 400 нм. Регистрацию электронных спектров производили на спектрофотометре Shimadzu UV-1650PC в области длин волн 360...700 нм, используя кварцевые кюветы с толщиной рабочего слоя 10 мм, относительно дистиллированной воды. Перед определением оптической плотности и регистрацией спектров исходные растворы разбавляли в 50 раз.

### Результаты исследования и их обсуждение

Образование частиц коллоидного серебра происходит в результате окислительно-восстановительных превращений и дальнейшей агрегации атомов серебра в наноразмерные частицы. В зависимости от восстановителя редокс-реакция протекает по различным механизмам [2]. Например, в работе [18] предполагается, что механизм восстановления Ag(I) глюкозой в щелочной среде осуществляется через гидратацию альдегидной группы с образованием геминального диола, который в дальнейшем ионизируется в щелочной среде и вступает в реакцию с катионами серебра. Далее в серебряном производном происходят внутримолекулярный перенос электрона с атома кислорода на катион серебра и отщепление протона от атома углерода с образованием карбоксильной группы. Так как среда проведения редокс-реакции щелочная, то в конечном итоге продуктом является аммониевая соль карбоновой кислоты:



Кроме того, процесс, по-видимому, может проходить через стадию енолизации молекулы глюкозы с последующим взаимодействием аминоккомплекса Ag(I) с  $\pi$ -электронами ендиола и переносом электрона на катион серебра.

Из литературы известен способ получения раствора коллоидного серебра с использованием глюкозы в качестве восстановителя, реакция проходит в нейтральной среде [14]. При попытке воспроизвести результаты этих исследований

мы обнаружили, что в условиях синтеза затрачивается только незначительная часть катионов серебра. Нами предложен метод, в котором катионы серебра используются полностью. Он заключается в термической обработке водно-аммиачного раствора, содержащего катионы серебра, глюкозу и лигносульфонаты.

Для оценки воспроизводимости были проведены синтезы (повторность – 3), представленные в табл. 2 данные свидетельствуют о хорошей воспроизводимости результатов получения растворов коллоидного серебра.

Таблица 2

#### Воспроизводимость результатов синтеза растворов коллоидного серебра

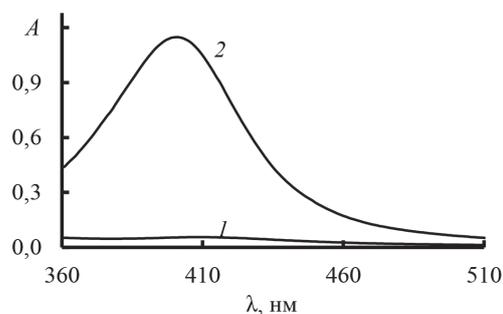
$\tau$ , мин	Объем растворов, мл		Оптическая плотность при 400 нм				Коэффициент вариации, %
	Глюкоза	AgNO <sub>3</sub>	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_{\text{ср}}$	
2	5	1	1,885	1,799	1,887	1,857	2,7
5			1,901	1,902	1,866	1,890	1,1
2		0,5	0,958	0,955	0,953	0,955	0,3
		3	1	1,878	1,874	1,862	1,871

Примечание: Объем раствора (мл): ЛСТ – 1, аммиачная вода – 0,5;  $\tau$  – продолжительность синтеза.

Контроль образования коллоидного серебра проводили по величине оптической плотности раствора при длине волны 400 нм. Из электронных спектров, показанных на рис. 1, следует, что спектр щелочного раствора ЛСТ представляет собой ниспадающую линию, а на спектре щелочного раствора коллоидного серебра наблюдается интенсивный максимум поглощения при 400 нм. Этот спектр (кривая 2) аналогичен электронным спектрам коллоидного серебра, приведенным в [4, 19].

Рис. 1. Электронные спектры щелочного раствора ЛСТ (1) и синтезированного раствора коллоидного серебра (2). Концентрации в фотометрируемых растворах: 3,5 мг Ag/л и 6,4 мг ЛСТ/л

Fig. 1. Electronic spectra of the LST alkaline solution (1) and the synthesized colloidal silver solution (2). Concentrations in the photometric solutions: 3.5 mg Ag/L and 6.4 mg LST/L



При разработке метода синтеза изучено влияние продолжительности процесса и расхода реагентов на образование коллоидного серебра.

*Влияние продолжительности синтеза.* Синтез проводили при следующих расходах растворов реагентов: 5 мл раствора глюкозы, 1 мл раствора ЛСТ, 1 мл раствора нитрата серебра и 1,5 мл аммиачной воды. Через заданные промежутки времени в мерную колбу вместимостью 25 мл отбирали 0,2 мл реакционной смеси, объем раствора доводили до метки дистиллированной водой и регистрировали электронные спектры. Результаты приведены на рис. 2 в виде зависимости оптической плотности при 400 нм от продолжительности синтеза. Как видно, через 1 мин происходит быстрое увеличение оптической плотно-

сти до предельного значения, которое в дальнейшем практически не меняется. Первоначальный период незначительного увеличения оптической плотности обусловлен тем, что за это время реакционная смесь нагревается до 100 °С.

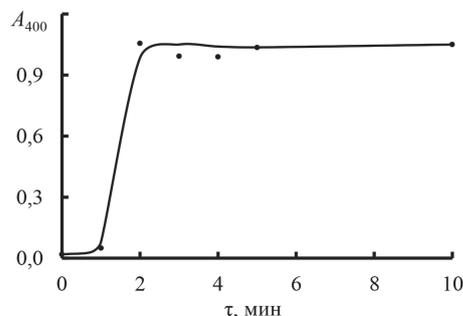
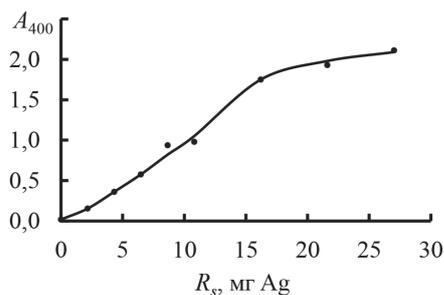


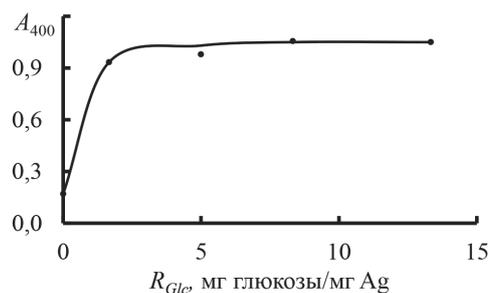
Рис. 2. Влияние продолжительности синтеза на оптическую плотность раствора коллоидного серебра при 400 нм

Fig. 2. Influence of the reaction duration ( $\tau$ ) on the absorbance of the colloidal silver solution at 400 nm

*Влияние расхода нитрата серебра.* Синтез проводили на кипящей водяной бане в течение 2 мин при постоянных расходах растворов глюкозы (5 мл), ЛСТ (1 мл), аммиачной воды (1,5 мл). Объем раствора  $\text{AgNO}_3$  изменяли от 0 до 2 мл. Полученные результаты приведены на рис. 3, а. При небольших расходах оптическая плотность при 400 нм линейно увеличивается, при расходе серебра более 15 мг рост  $A_{400}$  замедляется.



а



б

Рис. 3. Влияние расхода серебра ( $R_s$ , а) и глюкозы ( $R_{Glc}$ , б) на оптическую плотность раствора коллоидного серебра при 400 нм

Fig. 3. Influence of the consumptions of silver ( $R_s$ , а) and glucose ( $R_{Glc}$ , б) on the absorbance of the colloidal silver solution at 400 nm

*Влияние расхода глюкозы.* Синтез проводили на кипящей водяной бане в течение 2 мин при постоянных расходах растворов  $\text{AgNO}_3$  (1 мл), ЛСТ (1 мл), аммиачной воды (1,5 мл). Объем раствора глюкозы изменяли от 0 до 8 мл. Результаты показаны на рис. 3, б. Как видно из рисунка, для синтеза коллоидного серебра достаточен расход 2 мг глюкозы / мг Ag, что примерно соответствует мольному соотношению 1:1.

*Влияние расхода лигносульфонатов.* В отличие от других видов технических лигнинов в молекулах лигносульфонатов имеются алифатические сульфогруппы, благодаря которым лигносульфоновые кислоты проявляют сильные кислотные свойства и являются растворимыми в водной среде в широком диапазоне pH. Кроме того, увеличивается полярность макромолекул и повышается их поверхностная активность. Стабилизация коллоидных растворов серебра, скорее всего, во многом определяется именно ей. Влияние расхода лигносульфонатов оценено в экспериментах, в которых изменяли расход ЛСТ. Синтез

проводили на кипящей водяной бане в течение 2 мин при постоянных расходах растворов глюкозы (3 мл),  $\text{AgNO}_3$  (1 мл), аммиачной воды (1,5 мл). Объем раствора ЛСТ изменяли от 0 до 1,5 мл. Полученные данные представлены на рис. 4, а, при этом значения оптических плотностей приведены за вычетом собственного поглощения ЛСТ. Как и в опытах с различными расходами глюкозы, зависимость оптической плотности  $A_{400}$  от расхода ЛСТ аналогична зависимости, приведенной на рис. 3, б: после быстрого роста оптическая плотность выходит на плато. Без добавления ЛСТ окислительно-восстановительная реакция приводит к выделению серебра в виде серебряного зеркала. Оказалось, что при малом расходе ЛСТ (0,37 мг ЛСТ/мг Ag) образуется неустойчивая серо-коричневая коллоидная система, которая расслаивается с выделением темно-серого осадка. Расход ЛСТ на синтез коллоидного раствора серебра должен быть не менее 0,5 мг ЛСТ/мг Ag.

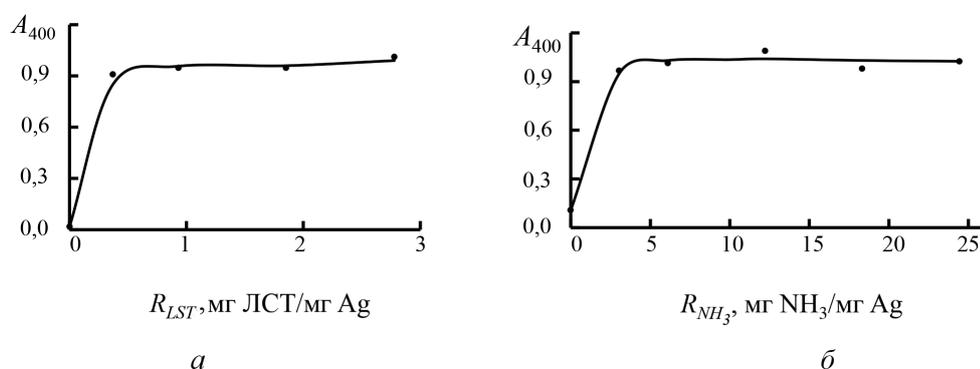


Рис. 4. Влияние расхода ЛСТ ( $R_{LST}$ , а) и аммиачной воды ( $R_{NH_3}$ , б) на оптическую плотность раствора коллоидного серебра при 400 нм

Fig. 4. Influence of the consumptions of LST ( $R_{LST}$ , а) and ammonia water ( $R_{NH_3}$ , б) on the absorbance of the colloidal silver solution at 400 nm

*Влияние расхода аммиачной воды.* Синтез проводили на кипящей водяной бане в течение 2 мин при постоянных расходах растворов глюкозы (3 мл),  $\text{AgNO}_3$  (1 мл), ЛСТ (1 мл). Объем аммиачной воды изменяли от 0 до 2 мл. Результаты приведены на рис. 4, б. Как в опытах с различными расходами глюкозы, после быстрого роста оптической плотности зависимость выходит на плато. Оптимальный расход аммиачной воды на синтез коллоидного раствора серебра составляет 3...5 мг  $\text{NH}_3$ /мг Ag.

В большинстве случаев образуются стабильные в течение длительного времени растворы, окрашенные в желто-коричневый цвет. При их хранении не выделяется осадок, а происходит частичное расслоение коллоидного раствора с образованием светлого верхнего и темного нижнего слоев. Для изучения данного процесса был проведен опыт, в ходе которого синтезированные растворы хранили в течение месяца, периодически измеряя объем нижнего слоя (рис. 5). Повторность опыта – 2, средний коэффициент вариации – 1,0 %. После завершения опыта записаны электронные спектры верхнего и нижнего слоев (рис. 6). Оказалось, что на спектре верхнего слоя отсутствует полоса поглощения при 400 нм, что свидетельствует о перераспределении дисперсных наночастиц серебра по высоте золь без осаждения в виде крупнодисперсного осадка.

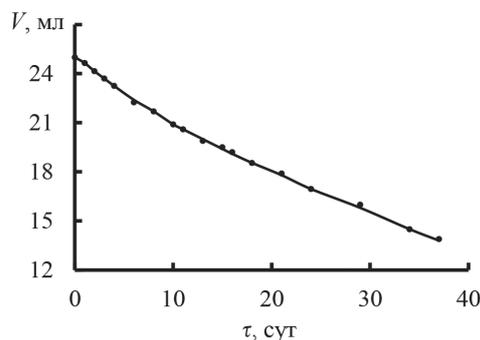


Рис. 5. Зависимость объема нижнего слоя раствора коллоидного серебра от продолжительности хранения

Fig. 5. Dependence of the volume of the lower layer of the colloidal silver solution on the storage duration

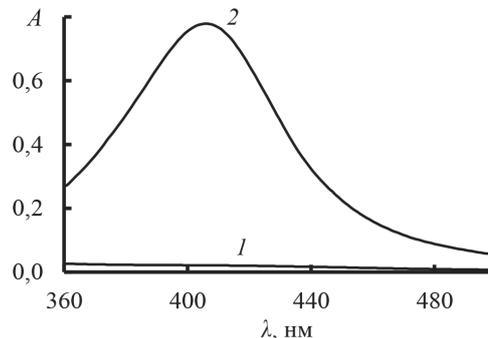


Рис. 6. Электронные спектры верхнего (1) и нижнего (2) слоев раствора коллоидного серебра

Fig. 6. Electronic spectra of the upper (1) and lower (2) layers of the colloidal silver solution

Протекающие химические процессы можно представить в виде последовательных реакций восстановления катионов серебра и формирования частиц металлического серебра. Общий итог определяется соотношением скоростей реакций этих стадий. Для изучения кинетики фотометрической реакции были проведены эксперименты в термостатируемых условиях при температурах от 50 до 100 °С. В зависимости от температуры продолжительность реакции составляла 15...120 мин. Результаты, представленные на рис. 7, свидетельствуют о значительном влиянии температуры на скорость процесса.

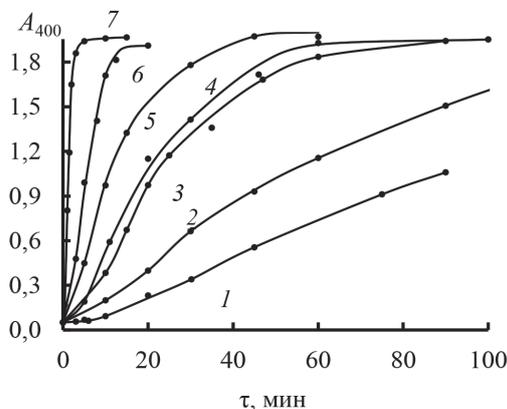


Рис. 7. Изменение оптической плотности раствора при 400 нм с течением реакции при различных температурах: 50 (1); 55 (2); 60 (3); 65 (4); 70 (5); 80 (6); 100 °С (7)

Fig. 7. Change in absorbance of the solution at 400 nm with the course of reaction at different temperatures: 50 (1); 55 (2); 60 (3); 65 (4); 70 (5); 80 (6); 100 °С (7)

Чтобы обработать кинетические данные, оптические плотности растворов пересчитаны в концентрации катионов серебра. Для этого проведена серия опытов с осуществлением изменения концентрации серебра. Повторность каждого опыта равнялась 2. Фотометрическая реакция хорошо воспроизводится, коэффициент вариации составил 0,9 %. Уравнение градуировочной зависимости представляет собой полином первого порядка:  $C_{Ag(I)} = 0,1213A_{400} + 0,0453$ , коэффициент парной корреляции  $R^2 = 0,9955$ . На основе полученных зависимостей были построены полулогарифмические анаморфозы ( $\ln C_{Ag(I)} = at + b$ ), коэффициенты уравнений которых приведены в табл. 3. Значения коэффициента

парной корреляции свидетельствуют о линейной зависимости. Линейность соблюдается не на всем временном диапазоне и зависит от температуры (табл. 3).

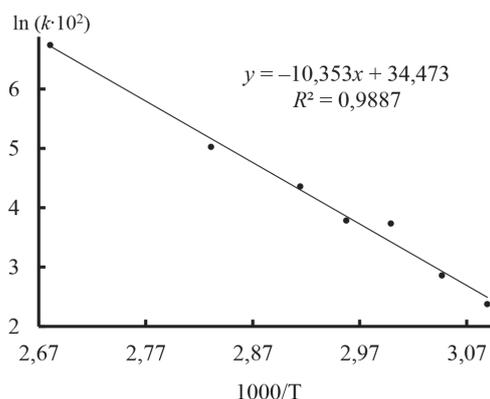
Таблица 3

**Результаты определения кинетических параметров реакции образования коллоидного серебра при различных температурах**

Температура проведения реакции, К	Коэффициенты уравнения		$R^2$	Продолжительность, мин	
	$a$	$b$		реакции	линейного участка полулогарифмической анаморфозы
324	-0,11	17,76	0,998	90	90
328	-0,17	17,47	0,990	120	60
333	-0,42	17,73	0,985	90	25
338	-0,44	17,42	0,975	100	30
343	-0,78	17,31	0,995	60	15
353	-1,52	17,32	0,991	20	10
373	-8,45	19,49	0,997	15	2

Рис. 8. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной термодинамической температуры

Fig. 8. Dependence of the logarithm of the reaction rate constant on the reverse thermodynamic temperature



Для определения энергии активации построена зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной термодинамической температуры (рис. 8). Зависимость хорошо описывается полиномом первой степени  $\ln(k \cdot 10^2) = -10,353[C_{Ag(I)}] + 34,473$ ;  $R^2 = 0,99$ . Энергия активации составила 47 кДж/моль.

### Заключение

Таким образом, разработан быстрый метод синтеза коллоидного раствора серебра за счет окислительно-восстановительной реакции  $Ag(I)$  с глюкозой в водно-аммиачной среде. В качестве высокомолекулярного стабилизатора коллоидного раствора серебра использованы лигносульфонаты. Определены оптимальные расходы реагентов при синтезе коллоидного серебра: 2,5...5 г глюкозы, 0,3...1 г ЛСТ и 3...5 г  $NH_3$  / г  $Ag$ . Продолжительность синтеза – 2...5 мин. Образующиеся коллоидные растворы являются стабильными в течение нескольких месяцев. Наблюдается частичное перераспределение дисперсных наночастиц серебра по высоте золь без осаждения в виде крупнодисперсного

осадка. Кинетика реакции образования коллоидного серебра изучена при температурах 50...100 °С. Кинетическая зависимость описывается уравнением первого порядка на начальном этапе реакции, продолжительность которого зависит от температуры и составляет 15...90 % от общего времени реакции. Энергия активации реакции образования коллоидного серебра – 47 кДж/моль.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Плахин В.А., Вешняков В.А., Хабаров Ю.Г., Чухчин Д.Г. Свойства продуктов взаимодействия катионов железа(II) с аммиаком серебра в присутствии лигносульфонатов // Физикохимия растительных полимеров: материалы VIII междунар. конф. Архангельск: САФУ. 2019. С. 114–117. Plakhin V.A., Veshnyakov V.A., Khabarov Yu.G., Chukhchin D.G. Properties of the Products of Interaction of Iron(II) Cations with Silver Ammonia in the Presence of Lignosulfonates. Proceedings of the VIII International Conference “Physicochemistry of Plant Polymers”. Arkhangelsk, NArFU, 2019, pp. 114–117.
2. Benet W.E., Lewis G.S., Yang L.Z., Hughes D.E.P. The Mechanism of the Reaction of the Tollens Reagent. *Journal of Chemical Research*, 2011, vol. 35, no. 12, pp. 675–677. DOI: <https://doi.org/10.3184/174751911X13206824040536>
3. Chen L., Xiang Y. *Preparation Method for Lignosulfonate Nano-Silver Colloid*. Patent CN no. CN 102489716 B, 2012.
4. Dumitriu R.P., Niță L.E., Sacarescu L., Vasilescu D.S. Preparation of Silver Nanoparticle Dispersion by a Green Synthesis Method. *University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series B: Chemistry and Materials Science*, 2015, vol. 77, iss. 2, pp. 81–90.
5. Jiang M., Liu J., Zhu C. *A Kind of Preparation Method of High-Purity Nano Silver Paste*. Patent CN no. CN 108620604 A, 2018.
6. Kheybari S., Samadi N., Hosseini S.V., Fazeli A., Fazeli M.R. Synthesis and Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction Method. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2010, vol. 18, iss. 3, pp. 168–172.
7. Konował E., Sybis M., Modrzejewska-Sikorska A., Milczarek G. Synthesis of Dextrin-Stabilized Colloidal Silver Nanoparticles and Their Application as Modifiers of Cement Mortar. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 104, pp. 165–172. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.011>
8. Li M., Jiang X., Wang D., Xu Z., Yang M. In situ Reduction of Silver Nanoparticles in the Lignin Based Hydrogel for Enhanced Antibacterial Application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, vol. 177, pp. 370–376. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.02.029>
9. Milczarek G., Motylenko M., Modrzejewska-Sikorska A., Klapiszewski Ł., Wysokowski M., Bazhenov V.V., Piasecki A., Konował E., Ehrlich H., Jesionowski T. Deposition of Silver Nanoparticles on Organically-Modified Silica in the Presence of Lignosulfonate. *RSC Advances*, 2014, vol. 4, no. 94, pp. 52476–52484. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA08418G>
10. Milczarek G., Rebis T., Fabianska J. One-Step Synthesis of Lignosulfonate-Stabilized Silver Nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, vol. 105, pp. 335–341. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.01.010>
11. Mimini V., Kabrelian V., Fackler K., Hettegger H., Potthast A., Rosenau T. Lignin-Based Foams as Insulation Materials: A Review. *Holzforschung*, 2018, vol. 73, iss. 1, pp. 117–130. DOI: <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0111>
12. Modrzejewska-Sikorska A., Konował E., Cichy A., Nowicki M., Jesionowski T., Milczarek G. The Effect of Silver Salts and Lignosulfonates in the Synthesis of Lignosulfonate-Stabilized Silver Nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, vol. 240, pp. 80–86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.065>

13. Natsuki J., Natsuki T., Hashimoto Y. A Review of Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Properties and Applications. *International Journal of Materials Science and Applications*, 2015, vol. 4, iss. 5, pp. 325–332. DOI: <https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20150405.17>
14. Raveendran P., Fu J., Wallen S.L. A Simple and “Green” Method for the Synthesis of Au, Ag, and Au-Ag Alloy Nanoparticles. *Green Chemistry*, 2006, vol. 8, iss. 1, pp. 34–38. DOI: <https://doi.org/10.1039/B512540E>
15. Shameli K., Bin Ahmad M., Jazayeri S.D., Sedaghat S., Shabanzadeh P., Jahangirian H., Mahdavi M., Abdollahi Y. Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method. *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, vol. 13, iss. 6, pp. 6639–6650. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms13066639>
16. Sybis M., Konowal E., Modrzejewska-Sikorska A. Bakteriobójcza aktywność koloidów srebra stabilizowanych hydrolizatami skrobiowymi oraz ich wpływ na wytrzymałość zapraw cementowych. *Acta Scientiarum Polonorum Architectura*, 2017, vol. 16, no. 4, pp. 37–46. DOI: <https://doi.org/10.22630/ASPA.2017.16.4.04>
17. Wang Y., Li Z., Yang D., Qiu X., Xie Y., Zhang X. Microwave-Mediated Fabrication of Silver Nanoparticles Incorporated Lignin-Based Composites with Enhanced Antibacterial Activity via Electrostatic Capture Effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, vol. 583, pp. 80–88. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.027>
18. Xiang Y., Xu W., Zhan Y., Xia X., Xiong Y., Xiong Y., Chen L. Preparation of Modified Sodium Lignosulfonate Hydrogel–Silver Nanocomposites. *Polymer Composites*, 2013, vol. 34, iss. 6, pp. 860–866. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.22490>
19. Xue Y., Qiu X., Liu Z., Li Y. Facile and Efficient Synthesis of Silver Nanoparticles Based on Biorefinery Wood Lignin and Its Application as the Optical Sensor. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, vol. 6, iss. 6, pp. 7695–7703. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00578>