

08

Слабоупорядоченный наноструктурированный бисиликат серебра и его коллоидные растворы: получение и свойства

© М.В. Байдакова,¹ Н.А. Германов,² С.Н. Голяндин,^{1,2} М.Е. Компан,¹ С.В. Мочалов,² А.В. Нащекин,¹ В.Н. Неведомский,^{1,3} С.А. Пульнев,² М.К. Рабчинский,¹ В.П. Улин,¹ Н.В. Улин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² ООО „Нанометалл“,
194100 Санкт-Петербург, Россия

³ СПбГЭТУ „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина)
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: baidakova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 октября 2018 г.

В окончательной редакции 24 октября 2018 г.

Принято к публикации 24 октября 2018 г.

Показано, что взаимодействие катионов серебра в щелочных водных растворах с различного рода силикатами, независимо от их химического и агрегатного состояния, ведет к образованию исключительно бисиликатной формы серебряной соли. Разработаны методики получения нестехиометрического слабоупорядоченного наноструктурированного бисиликата серебра $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$, способного к образованию водных коллоидных растворов. Изучено строение мицелл коллоидных частиц и показана зависимость проницаемости кремнекислотной оболочки наноразмерного солевого ядра мицеллы от уровня pH-среды. Выявлена высокая каталитическая активность коллоидного бисиликата серебра в процессах фотостимулированного окисления широкого круга веществ, что показано на примере таких устойчивых в водных растворах соединений, как органические красители и комплексный ферроцианид-ион: $Fe(CN)_6^{4-}$.

DOI: 10.21883/JTF.2019.06.47644.372-18

Введение

Известно несколько силикатных солей серебра, стехиометрическое соотношение Ag/Si в которых изменяется в диапазоне от 1 до 5: $Ag_2Si_2O_5$, Ag_2SiO_3 [1,2], $Ag_{10}Si_4O_{13}$ [3], $Ag_6Si_2O_7$ и $Ag_{18}(SiO_4)_2(Si_4O_{13})$ [4,5], Ag_4SiO_4 [6], Ag_5SiO_4 [7]. В первых посвященных им работах кристаллы силикатов серебра получались путем гетерофазного замещения катионов щелочных или щелочноземельных металлов в соответствующих силикатах катионами серебра, поступающими из расплава $AgNO_3$ [1,2]. В дальнейшем использование автоклавов высокого давления позволило перейти к синтезу силикатных солей серебра непосредственно из окислов. Основную трудность для формирования таких соединений представляет низкая термическая стабильность окиси серебра (Ag_2O), делающая возможным твердофазный синтез силикатов только в атмосфере кислорода под давлением, измеряемым в зависимости от температуры реакции сотнями и тысячами атмосфер.

Как ни странно, в литературе до недавнего времени не было описано получение силиката серебра наиболее очевидным и простым способом обменной реакции в водном растворе между соответствующими солями. В работе [8] бисиликат серебра в виде микрокристаллов моноклинной модификации был получен добавлением раствора Na_2SiO_3 к раствору $AgNO_3$. В этой и последующей работах [9], была продемонстрирована высокая

каталитическая активность $Ag_6Si_2O_7$, в частности, в процессах фотоиндуцированного разложения различных органических соединений. Значительное ускорение фотокатализа на $Ag_6Si_2O_7$ по сравнению с известными серебродержащими полупроводниковыми катализаторами Ag_2O и Ag_3PO_4 объясняется авторами более эффективным разделением фотогенерируемых носителей заряда в кристаллах бисиликата благодаря присутствию в них полярного кристаллографического направления и наличия трех различных видов координации атомов серебра в решетке с атомами кислорода, отвечающих дискретным уровням электронов в зоне проводимости.

Нами образование оранжевой силикатной соли серебра впервые было замечено при кипячении в течение нескольких часов в стеклянной посуде водного коллоидного раствора элементарного серебра, имеющего щелочную реакцию [10].

В настоящей работе показано, что бисиликаты серебра $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$ (соли пирокремниевой кислоты) оказываются единственными твердофазными продуктами, возникающими в щелочных водных растворах при взаимодействии катионов серебра с различными силикатами, независимо от их химической природы и фазового состояния. Однако в зависимости от условий синтеза степень упорядочения молекул в преципитатах выделяющейся соли может варьировать в очень широких пределах. В настоящей работе рассмотрены процессы, в которых один из исходных компонентов реакции

представляет собой дисперсную фазу (коллоидный раствор), и показано, что в присутствии множественных несобственных центров конденсации, чужеродных по структуре конденсирующемуся продукту, затрудняется выстраивание дальнего порядка в образующихся преципитатах, и их фазовое состояние становится близким к аморфному. Установлено также, что благодаря своей дисперсности, малой растворимости и гидролизу получающийся слабоупорядоченный бисиликат серебра приобретает способность создавать в воде коллоидные растворы, структура мицелл в которых зависит от pH-среды. Полученные коллоидные растворы бисиликата серебра показали выраженную каталитическую активность в модельных процессах фотостимулированного окисления органических красителей и двухвалентного железа в цианидном комплексе. По данным предварительных исследований, проведенных на культурах опухолевых клеток, а также на мышах с прививкой карциномой Эрлиха, коллоидные растворы бисиликата серебра вызывают гибель раковых клеток и тормозят развитие опухолей у животных [11,12]. Учитывая также, что в форме коллоидного раствора бисиликат серебра не проявляет заметной токсичности, это делает его перспективным для использования в медицинской практике при лечении онкологических заболеваний.

Материалы и методики исследований

Для изучения влияния фазового и химического состояний исходных силикатов на состав и структурные характеристики преципитатов силиката серебра, формирующихся при взаимодействии с ними катионов Ag^+ в щелочных водных растворах, были опробованы три варианта процессов синтеза, в двух из которых один из исходных компонентов присутствовал в виде дисперсной фазы (коллоидного раствора).

Образцы 1-й группы получались в результате кипячения в стеклянной посуде водного коллоидного раствора элементарного серебра с размерами частиц 2–5 nm. Концентрация серебра в коллоидном растворе составляла ~ 35 mg/l, при этом вследствие присутствия в нем гидроксида серебра (AgOH) раствор проявлял щелочную реакцию с исходной величиной pH ~ 9.3. В дальнейшем полученную таким методом силикатную соль серебра будем помечать индексом (I).

Синтез образцов силиката серебра 2-й группы проводился с использованием гидрозоля двуокиси кремния $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и соединений серебра, гидролизующихся при температуре кипения воды до AgOH , таких как Ag_2CO_3 , Ag_2O и их аммиачные растворы. Исходный коллоидный раствор $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получался кипячением в деионизованной воде мелкодисперсной аморфной SiO_2 (производство ЗАО „Полисорб“). После отстаивания осадка, концентрация SiO_2 в образовавшемся кремнекислотном растворе составляла 510–570 mg/l или 8.5–9 mM. Мольное соотношение Ag/Si в приготовля-

емых для синтеза силиката серебра композициях варьировалось от 0.5 до 2. Нагревание полученных смесей до температуры кипения сопровождалось появлением желтоватой окраски сменяющейся постепенно усиливающимся помутнением в результате формирования преципитатов силикатной соли. Выпавшие из растворов осадки промывались холодной деионизованной водой и высушивались в потоке воздуха при температуре около 60°C в условиях затемнения. Силикат, синтезированный с применением гидрозоля SiO_2 , будет отмечаться индексом (II).

Чтобы выяснить степень влияния коллоидных частиц исходных реагентов, присутствующих в среде образования силиката серебра, а также ее температуры, на состав и структуру формирующихся преципитатов, та же соль была синтезирована при комнатной температуре с использованием истинных водных растворов силиката калия и нитрата серебра. Для этого 0.055 M раствор AgNO_3 был постепенно добавлен при перемешивании к равному объему 0.01 M раствора силиката калия (в расчете на $\text{K}_6\text{Si}_2\text{O}_7$). Получившийся при этом осадок отличался более темным красновато-бурым цветом от осадков, образующихся в воде при температуре кипения из упомянутых выше реагентов. Синтезированному таким путем силикату приписывался индекс (III).

Коллоидные растворы силиката серебра приготавливались из осадков 2-й группы, полученных с использованием гидрозоля SiO_2 и карбоната серебра Ag_2CO_3 . Растворы, образующиеся при комнатной температуре в процессе длительного настаивания в деионизованной воде $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II), характеризуются содержанием сухого остатка ~ 30 mg/l (далее раствор K30). После кипячения в воде такого же силиката и отстаивания взвеси содержание сухого остатка в образующемся коллоидном растворе возрастает до ~ 150 mg/l (раствор K150).

Исследования микроструктуры осадков, а также химического состава полученных соединений, выполнялись на растровом электронном микроскопе JSM-7001F (Jeol, Япония), оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа INCA PentaFETx (Oxford Instruments, Англия).

Характер структурного упорядочения силикатов серебра, сформировавшихся в различных условиях, а также фазовый состав продуктов их термической и фотодиссоциации изучались на порошковом дифрактометре D2 Phaser, Bruker, Германия. Дифрактограммы анализировались с использованием программ DIFFRAC.EVA и TOPAS (Bruker, Германия). Для удобства сравнения результаты представлены в виде зависимости рассеянной интенсивности как от двойного угла дифракции, так и от параметра s , пропорционального волновому вектору дифрагированного излучения и соответствующего обратным величинам межплоскостных расстояний в поликристаллическом материале ($s = 2/\lambda \sin \theta = 1/d_n$, где λ — длина волны CuK_α излучения ($\lambda = 1.4518 \text{ \AA}$), θ — угол дифракции, d_n — межплоскостные расстояния).

Спектры комбинационного рассеивания света полученных соединений, характеризующие особенности молекулярного упорядочения в твердой фазе, изучались на спектрографе MRS320 HORIBA-JOBIN-YVON при возбуждении светом He–Ne-лазера с длиной волны 632.8 nm.

Составы коллоидных растворов анализировались на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Shimadzu ICPE-9820.

Микроструктура коллоидных частиц, остающихся в осадке, полученном высушиванием микрокапель коллоидного раствора $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$ (K150) на тонкой пленке из нитроцеллюлозы, исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F, Jeol, Япония.

При изучении фотокаталитической активности в коллоидный раствор (K150) вводился ферроцианид калия — $K_4[Fe(CN)_6]$ до концентрации 0.3 М, или же красители метиленовый синий и индигокармин до концентрации 10 mg/l. Следует также отметить, что по сравнению с условиями экспериментов с микрокристаллами $Ag_6Si_2O_7$ [8] весовая концентрация бисиликата серебра в тестируемых реакционных смесях была на порядок меньшей. Получившиеся растворы с содержанием коллоидного бисиликата серебра ~ 100 mg/l засвечивались одновременно с водными растворами изучаемых реагентов тех же концентраций. Диапазон длин волн иницирующего облучения ограничивался интервалом 405–650 nm, принадлежащим видимой области спектра, общая мощность излучающих светодиодов составляла 1 W. Спектры оптической плотности регистрировались в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 8 mm с использованием однолучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2450.

Результаты и обсуждение

Образование бисиликата серебра в водных растворах, структура полученных осадков

Рентгеноспектральный микроанализ осадков, появившихся при кипячении в стекле щелочного коллоидного раствора элементарного серебра (образцы группы I), показал, что атомное соотношение Ag/Si в анализируемых продуктах приближается к 3 (2.87–2.72), а отношение Si/O — к 3.5. Это дало возможность идентифицировать их как смеси стехиометрического бисиликата серебра $Ag_6Si_2O_7$ с его кислыми формами: $Ag_5HSi_2O_7$, $Ag_4H_2Si_2O_7$. Брутто состав полученных осадков отвечает твердому раствору $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$ с параметром x в диапазоне 0.26–0.56, что соответствует ~ 4.3 – 9.3 процентному содержанию в нем пирокремниевой кислоты.

Весьма показательно, что и после замены стекла на гидрозоль двуокиси кремния, а коллоидного серебра — на его соединения, гидролизующиеся при температуре кипения воды до AgOH, состав выпадающих осадков

(образцы группы II), как и их цвет, остались практически неизменными. Таким образом, ни различие структур полимерных цепей $(SiO_3)_n$ в исходных силикатах, ни вариации концентраций катионов серебра в реагирующих с ними горячих щелочных растворах не повлияли на анионный состав образующейся соли серебра и даже на степень отклонения от стехиометрии ее катионного состава. Реакция между растворенными в воде нитратом серебра и силикатом калия, протекавшая при комнатной температуре, также привела к выпадению бисиликата серебра. Однако атомное соотношение Ag/Si в нем оказалось практически равно 3/1, что соответствует стехиометрическому составу $Ag_6Si_2O_7$ (далее образец $Ag_6Si_2O_7$ (III)). Поэтому логично предположить, что отклонение от стехиометрии с соотношением $Ag/Si < 3$, обнаруживаемое для $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$ (I) и (II), образующихся в кипящих водных растворах, объясняется установлением определяемого температурой равновесия реакции их гидролиза в дефицитных по серебру системах.

Полученные наблюдения свидетельствуют о том, что серебряные соли пирокремниевой кислоты (бисиликаты), близкие к $Ag_6Si_2O_7$, являются наиболее термодинамически устойчивыми формами существования силикатов серебра, в случае образования их в щелочных водных средах. Бисиликат-анион $(O_3SiOSiO_3)^{-6}$ является, по-видимому, и простейшим по структуре силикатионом, способным образовывать соли, существующие в водной среде. Действительно, поскольку у атомов кремния не проявляется тенденции к образованию кратных π -связей, формирование ими мономерных анионов с составом SiO_3^{-2} , аналогичных по структуре карбонат-иону CO_3^{-2} , оказывается невозможным. С другой стороны, высокая плотность отрицательного заряда на анионах SiO_4^{-4} должна обуславливать и предельно высокую среди силикатов склонность к гидролизу соответствующих солей. Поэтому моносиликат серебра (Ag_4SiO_4) вследствие глубокого гидролиза вряд ли может быть выделен из водных растворов.

На рис. 1 приведены микрофотографии структуры сухого осадка $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$ (II) и микрокапель коллоидного раствора $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$ (K150).

На рис. 1, а хорошо видны рыхлые конгломераты микронных размеров, собранные из глобулярных наноразмерных фрагментов. Структурными элементами таких глобул являются сформировавшиеся в растворе преципитаты соли. Интересно, что микроструктура $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$ (I), скорость образования которого лимитировалась медленными гетерогенными процессами при взаимодействии коллоидного раствора серебра со стеклом, характеризуется преимущественно нитевидной и дендритоподобной структурой [10].

Полученные в просвечивающем электронном микроскопе изображения сухого остатка микрокапель коллоидного раствора $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$ (K150) показывают, что структура находившихся в нем мицелл включает мелкие (~ 1 – 3 nm) плотные частицы, окруженные значительно

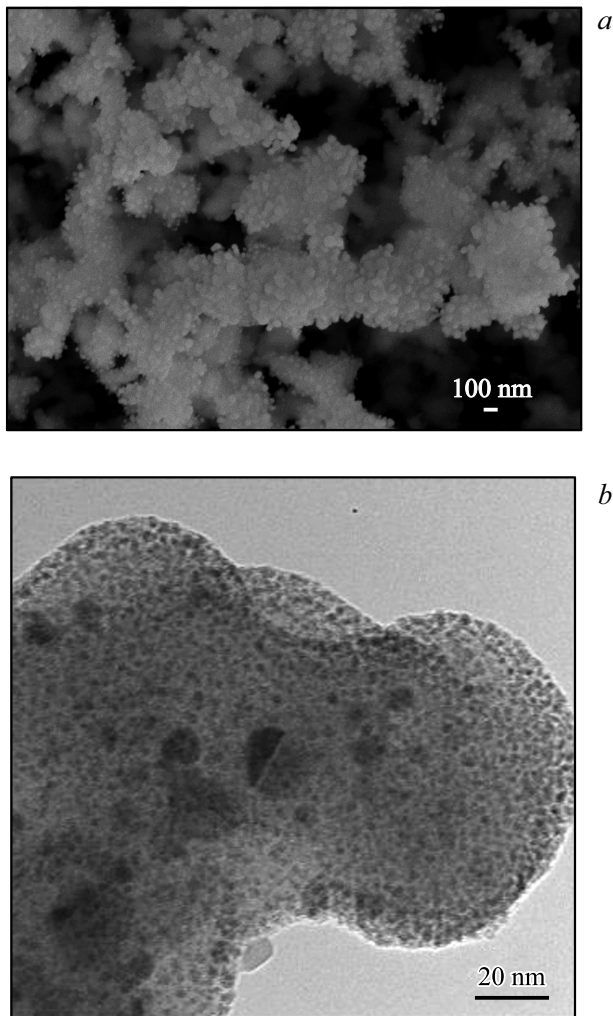


Рис. 1. *a* — СЭМ-изображение высушенного осадка $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II), образовавшегося в кипящем водном растворе из Ag_2CO_3 и золя $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *b* — ПЭМ-изображение пленки сухого остатка коллоидного раствора $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (K150).

менее плотной для проходящих электронов оболочкой (рис. 1, *b*).

На рис. 2 представлены дифрактограммы осадков $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (I) и $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II), а так же дифрактограммы $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II), выдержанного в темноте при повышенной температуре (90°C) и находившегося длительное время в комнатных условиях при естественном освещении. На дифрактограммах силикатов серебра, полученных с использованием исходных реагентов в форме коллоидных растворов (кривые 1 и 2), не обнаруживается выделенных дифракционных максимумов, характерных для поликристаллических веществ, что свидетельствует об отсутствии в структуре исследуемых продуктов в достаточной степени сформировавшегося дальнего порядка, однако регистрируются интенсивные гало при 34 и 18 deg. На кривой 1, отвечающей $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (I), выявляется дополнительная слабая

полоса в районе 23 deg. Присутствие такой полосы всегда сопряжено с наличием примеси натрия в анализируемом осадке, концентрация которой не превышала, как правило, 1 at.%. В данном случае появление такой примеси обусловлено накоплением в среде образования силиката серебра силиката натрия, высвобождающегося из натриевого стекла в ходе выщелачивания из него кремниевой кислоты, связываемой затем катионами серебра. Поэтому наблюдаемая полоса, скорее всего, обусловлена присутствием фазовых включений силиката натрия в осадках $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (I).

Характерные дифракционные максимумы на кривых 3 и 4, отвечающих образцам, подвергнутым нагреву или длительной засветке, соответствуют типичным положениям максимумов для кристаллического серебра (JCPDS № 00-04-0783), что свидетельствует о восстановлении серебра при диссоциации $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$. Анализ дифрактограмм от этих образцов позволил оценить средние размеры сформировавшихся в них зерен кристаллического серебра. Полученные значения областей когерентного рассеяния (ОКР) составили 11 и 33 nm соответственно.

На рис. 3 представлены дифрактограммы осадков нестехиометрического $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II) и свежесажженного стехиометрического $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (III). На том же рисунке в виде штрих-диаграммы приведена дифрактограмма для эталонного поликристаллического $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ моноклинной модификации. Видно, что, наряду с гало, более узкими по сравнению с $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II) на дифрактограмме стехиометрического $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ вы-

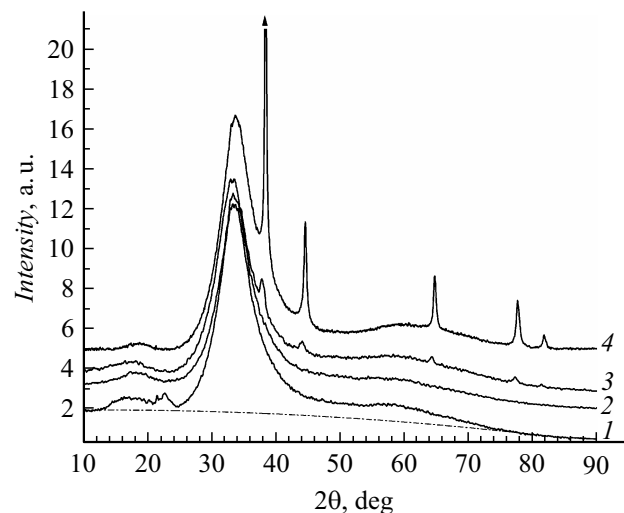


Рис. 2. Дифрактограммы осадков силикатов серебра, образовавшихся при температуре кипения в результате взаимодействия: коллоидного раствора серебра с контейнерным стеклом — образец $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (I) (кривая 1) и гидрозоля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с Ag_2CO_3 — образец $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II) (кривая 2); а также $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II), выдержанного в темноте при $\sim 90^\circ\text{C}$ в течение 18 h (кривая 3), и такого же осадка $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II) после полугодовой экспозиции в комнатных условиях при естественном освещении (кривая 4). Кривые сдвинуты по оси ординат для наглядности.

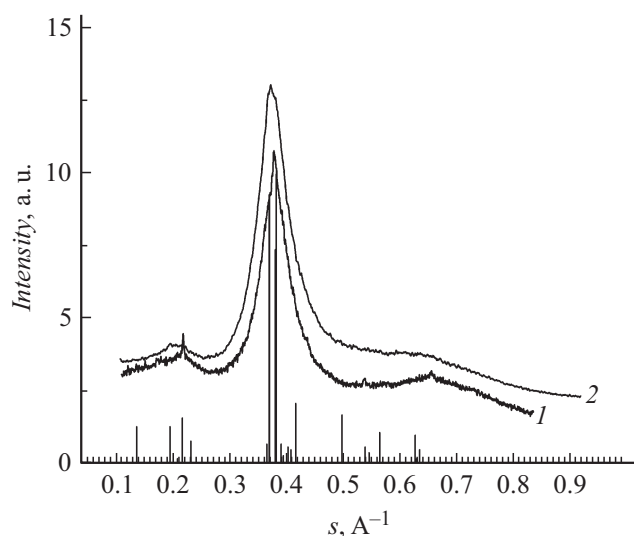


Рис. 3. Дифрактограммы сухих осадков бисиликатов серебра: стехиометричного $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (III), полученного при комнатной температуре из истинных растворов исходных солей (кривая 1), и нестехиометрического $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II), полученного при температуре кипения с использованием гидрозоля SiO_2 (кривая 2). Штрих-диаграммой показаны положения и относительные интенсивности дифракционных максимумов эталонного поликристаллического образца $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ моноклинной модификации (JCPDS № 00-31-1247).

являются индивидуальные рефлексы, указывающие на присутствие по крайней мере субмикронных кристаллитов, обладающих элементами дальнего порядка. Важно отметить, что, как показывает сравнение рис. 2 и 3 ($s \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует двойному дифракционному углу $2\theta \approx 34 \text{ deg}$, а $s \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1} \rightarrow 2\theta \approx 18 \text{ deg}$), положения гало на дифрактограммах всех образцов отвечают положениям комбинаций наиболее интенсивных рефлексов эталонного $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Такое совпадение, несомненно, указывает на существование в преципитатах бисиликата серебра даже с наименее упорядоченной молекулярной структурой (образцы $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (I) и (II)) статистически значимого отклонения от хаотического расположения базисных для кристаллической структуры соли группировок ковалентно связанных атомов кремния и кислорода. При этом доминирующий мотив взаимного пространственного расположения силикатных остовов и координирующих с ними катионов серебра как в рентгеноаморфных $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (I) и (II), так и в более упорядоченном $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (III) является, очевидно, общим и совпадающим с существующим в кристаллической решетке $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$.

Расчет размера ОКР в преципитатах $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II) привел к значению 1.8 nm. Такая оценка хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии о размерах ядер мицелл в коллоидных растворах $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (рис. 1, b).

На рис. 4 приведены спектры комбинационного рассеяния для высушенных осадков образцов

$\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (I) и $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II). Фононные спектры $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (I), постепенно выделявшегося из раствора и содержащего включения силиката натрия, демонстрируют серию линий, максимумы наиболее интенсивных из которых лежат при частотах 261, 434, 560, 828 и 882 cm^{-1} . На аналогичных спектрах, характеризующих $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II), соответствующие линии либо значительно уширены, либо проявляются в виде более или менее выраженных перегибов (рис. 4). Линия 261 cm^{-1} на этих спектрах не обнаруживается, что может свидетельствовать о принадлежности ее включениям примеси.

Таким образом, хотя оба вида осадков $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ представляют собой рентгеноаморфные материалы, очевидно, что коллективные молекулярные колебания в преципитатах бисиликата серебра, сравнительно быстро конденсировавшихся в присутствии золя кремниевой кислоты, проявлены крайне слабо. Это позволяет рассматривать фазовое состояние силиката в таких осадках, как близкое к аморфному. В то же время наличие целого ряда резонансных частот в спектрах преципитатов $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (I), выстраивавшихся в результате ассоциации молекул, постепенно поступающих в раствор, указывают на существование в них значительно более крупных по масштабу областей упорядочения. Это приближает частицы, создающие такой осадок к нанокристаллам.

Образование твердофазных преципитатов соли в растворах, содержащих катионы серебра, частично диссоциированные молекулы кремниевых кислот и самого силиката серебра, включая его кислые формы, может происходить с участием различных процессов. Это и ассоциация за счет сил кулоновского сцепления, ведущая, в конечном счете, к выстраиванию дальнего порядка, и, возможно, процесс, аналогичный поликонденсации, обеспечивающий образование кисло-

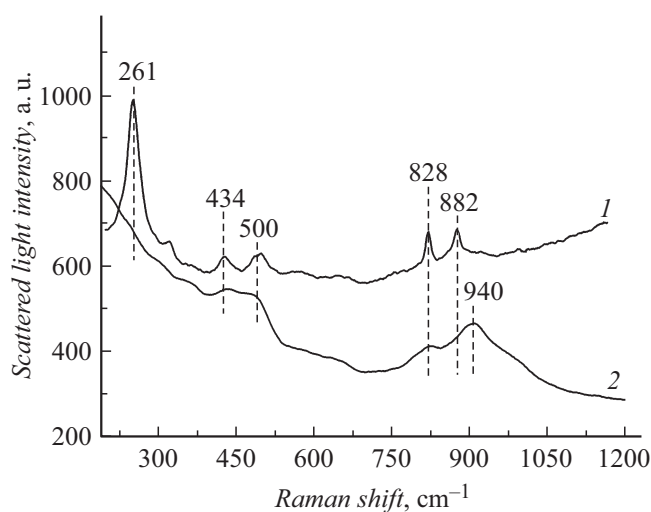


Рис. 4. Спектральные зависимости интенсивности комбинационного рассеяния света от высушенных осадков $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (I) (спектр 1) и $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (II) (спектр 2).

родных мостиков между отдельными молекулами кислого бисиликата серебра, что должно, скорее, способствовать хаотической агломерации таких молекул $\text{Ag}_5\text{HSi}_2\text{O}_7 + \text{Ag}_5\text{HSi}_2\text{O}_7 = \text{Ag}_5\text{Si}_2\text{O}_6\text{—O—Ag}_5\text{Si}_2\text{O}_6$. Различный вклад этих процессов в формирование преципитатов молекул силикатной соли может обуславливать структурные отличия образуемых ими осадков.

Однако более существенным фактором, определяющим степень наблюдаемых нарушений в формировании дальнего порядка при конденсации бисиликата серебра, является присутствие в среде его образования множества взвешенных наноразмерных частиц, содержащих на поверхности общие с конденсирующимся материалом, или подобные им, ионные группировки (катионы серебра на частицах коллоидного серебра и силикатные анионы на частицах гидрозоля SiO_2). Наличие таких группировок на поверхности наночастиц способствует сцеплению с ними молекул выпадающей соли. При этом, однако, не возникает характерной для этих молекул взаимной пространственной координации, как в случае образования собственного зародыша вещества, конденсирующегося из пересыщенного раствора. Таким образом, уже при начале ассоциации молекул соли, адсорбирующихся коллоидными частицами исходных реагентов, вносится неупорядоченность в их расположение, приводящая к аморфизации выделяющихся преципитатов. Важно также, что в рассматриваемых нами процессах центры конденсации продукта реакции являются одновременно и источником материала для его образования. С учетом совокупности указанных факторов становится понятно, почему осаждение силиката серебра из кремнекислотного коллоидного раствора, частицы которого имеют к нему большее химическое сродство, а также большую концентрацию по сравнению с частицами использованного коллоидного раствора серебра приводит к формированию преципитатов с наименее упорядоченной молекулярной структурой.

Образование водных коллоидных растворов бисиликата серебра и специфика их мицеллярного строения

Исследуемый в настоящей работе бисиликат серебра $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ представляет собой соль весьма слабой кислоты ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) и сильного основания (AgOH), имеющую более низкую растворимость в воде, чем Ag_2O . Поэтому переходящие в воду молекулы $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ должны подвергаться многоступенчатому и практически полному гидролизу, конечным продуктом которого становятся молекулы пирокремниевой кислоты $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Сама эта кислота и продукты ее последующей поликонденсации — олигомерные молекулы поликремниевых кислот — не образуют истинного раствора в воде и существуют, скорее, в виде лиофильных группировок, находящихся в равновесии со щелочным раствором AgOH . В этих условиях первоначально созданная взвесь из

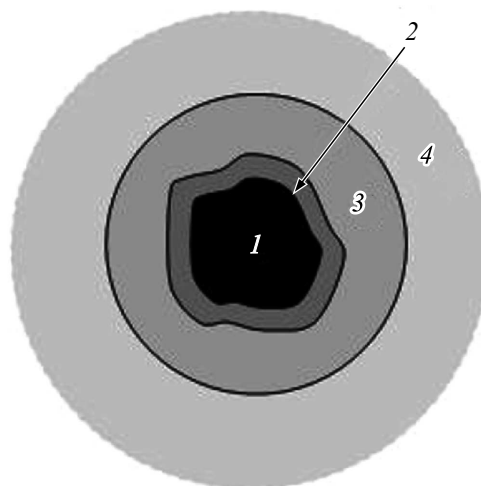


Рис. 5. Схема структуры мицелл в водных коллоидных растворах $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$: 1 — ядро-наночастица серебряной соли; 2 — адсорбционный слой катионов серебра; 3 — гелеобразная оболочка из частично ионизированных гидратированных молекул поликремниевых кислот $[-\text{SiO}_3\text{H}_{2-y}]_n^{-y} \cdot m\text{H}_2\text{O}$; 4 — диффузный слой с градиентными концентрациями катионов серебра и анионов гидроксила.

мелкодисперсных частиц $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ после образования осадка из наиболее крупных коалесцирующих фрагментов способна превращаться в коллоидный раствор, в котором отдельные наночастицы $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, преимущественно сорбирующие из раствора входящие в их состав катионы серебра, окружаются гелеобразной оболочкой из частично ионизированных гидратированных молекул поликремниевых кислот $[-\text{SiO}_3\text{H}_{2-y}]_n^{-y} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Схема структуры формирующихся таким образом мицелл показана на рис. 5. Качественным подтверждением реальности существования такого рода частиц в коллоидных растворах $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ могут служить ПЭМ-изображения пленок, остающихся после высушивания их микрокапель. Наблюдаемую на них структуру можно интерпретировать, как результат слипания частиц, имеющих плотное наноразмерное ядро и значительно отличающуюся от него по плотности оболочку, изолирующую эти ядра от контакта друг с другом (рис. 1, b).

Благодаря тому что в пределах кремнекислотной оболочки солевого ядра диффузионная подвижность молекул воды, катионов серебра и анионов гидроксила существенно снижается, на границах взвешенных частиц силиката серебра со средой устанавливается состояние, близкое к межфазному равновесию. Это препятствует дальнейшему гидролизу соли, а кулоновское отталкивание сформировавшихся одноименно заряженных мицелл обеспечивает образование из взвеси наночастиц бисиликата серебра достаточно устойчивого коллоидного раствора.

Присутствие коллоидной фазы в визуально прозрачном растворе, остающемся после осаждения взвешенных макроскопических частиц силиката серебра, легко обна-

рживается по характерному световому треку, возникающему при прохождении через раствор луча лазерного диода.

Глубина гидролиза и соответственно соотношение между размерами солевого ядра и кремнекислотной оболочки коллоидных частиц должны существенно зависеть от температуры контакта с водой исходных наночастиц силиката серебра. Действительно, определение брутто составов сухих остатков растворов $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$, полученных при комнатной температуре и температуре кипения (К30 и К150), выявило различную степень отклонения составов вещества, перешедшего в коллоидный раствор, от состава исходной соли в сторону повышения относительного содержания SiO_2 . По данным рентгеноспектрального микроанализа соотношение Ag/Si в сухом остатке К30 составляет 2.3–2.2, тогда как в сухом остатке К150–1.3–1.1. Анализ этих растворов на атомно-эмиссионном спектрометре привел к очень близким соотношениям 2.2 для К30 и 1.0 для К150.

Зная общую массу безводных коллоидных частиц в единице объема раствора, брутто-соотношение атомных концентраций в них серебра и кремния, а также средний размер ядра, нетрудно дать приблизительную оценку плотности коллоидных частиц в растворе и удельной поверхности кластеров бисиликата серебра, находящихся в ядре мицелл. Так, полагая, что соотношение Ag/Si в коллоидных частицах равно ~ 1.1 , т.е. на одну молекулу $Ag_6Si_2O_7$ (для простоты не будем учитывать отклонение от стехиометрии соли в ядрах мицелл) приходится ~ 3.5 молекулы SiO_2 , а их общая масса в литре раствора составляет 0.15 г, получим, что в 1 мл раствора должно содержаться $8.8 \cdot 10^{16}$ молекул $Ag_6Si_2O_7$. Тогда, если плотность этих молекул в ядре мицеллы принять равной их плотности в кристаллической решетке бисиликата серебра (4 формульных единицы в элементарной ячейке с параметрами 5.304, 9.753 и 15.928 Å), а средний размер ядра 2 нм, т.е. ~ 20.4 молекулы на кластер, то плотность коллоидных частиц в растворе составит $\sim 4.3 \cdot 10^{15} \text{ ml}^{-1}$. Считая ядро мицеллы сферическим кластером, получим, что условная удельная поверхность диспергированных в растворе двухнанометровых кластеров бисиликата серебра составит $\sim 464 \text{ m}^2/\text{g}$.

Экспериментально определенные значения рН-коллоидных растворов К30 и К150 составили соответственно 9.09 и 9.61. Следует заметить, что рН $AgOH$ (насыщенного раствора Ag_2O) находится лишь на уровне 9.42. Поскольку концентрации анионов OH^- и катионов Ag^+ , появляющихся в растворе в результате диссоциации молекул $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$, должны быть равны и не превышать их концентрации в насыщенном растворе Ag_2O , этот факт может свидетельствовать о концентрировании катионов серебра в ионной атмосфере ядер мицелл, находящихся в достаточно объемной оболочке из частично ионизированных поликремниевых кислот. Соответствующее снижение активности катионов Ag^+ способствует углублению гидролиза силиката и приводит к повыше-

нию рН-коллоидного раствора в целом, до значений, превышающих рН $AgOH$.

Приведенная интерпретации структуры мицелл, составляющих коллоидные растворы бисиликата серебра, нашла неожиданное подтверждение в следующем экспериментальном факте: введение в такие коллоидные растворы достаточно концентрированных кислот, анионы которых образуют с серебром слаборастворимые соли (соляная, бромистоводородная, щавелевая и хромовая кислоты), не приводит к видимому выделению их преципитатов и растворы долгое время остаются прозрачными. В то же время добавление нейтральных или слабощелочных растворов солей этих же кислот вызывает немедленное помутнение коллоидных растворов. В случае галогенидных кислот наблюдаемый эффект можно было бы объяснить вероятным образованием комплексных ионов $[AgX_2]^-$ в условиях значительного избытка галогенид-ионов (X) в растворе. Однако отсутствие выпадения оксалата или хромата серебра в присутствии щавелевой или хромовой кислот (водного раствора CrO_3), а также бихромата калия, явно свидетельствует об ингибировании в кислых средах взаимодействия вводимых анионов с частицами бисиликата серебра, находящимися в коллоидной фазе. Такое ингибирование может быть обусловлено резким снижением в кислых растворах степени ионизации и соответственно степени гидратации молекул поликремниевых кислот, окружающих ядра из бисиликата серебра. Фактически протонирование гидратированных отрицательно заряженных кремнекислотных остатков $[-SiO_3H_{2-y}]_n^- \cdot mH_2O$ вызывает потерю ими молекул воды и „схлопывание“ вокруг наночастиц $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$ изначально рыхлой оболочки с образованием достаточно плотной пленки, чтобы резко замедлить проникновение реакционноспособных анионов к взвешенным частицам силиката серебра.

Выявленная особенность структуры мицелл в водных коллоидных растворах бисиликата серебра может оказаться принципиально важной для понимания их биологического действия. Не исключено, что наличие у нанокластеров серебряной соли, маскирующей оболочки из биологически инертной кремниевой кислоты, обеспечивает возможность проникновения их сквозь мембраны патологических клеток, а отмеченный нами эффект ингибирования в кислых растворах реакций с участием коллоидного $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$ способствует сохранению его биологической активности при прохождении через кислую среду желудка.

Фотокаталитическая активность коллоидных растворов $Ag_{6-x}H_xSi_2O_7$

Как уже упоминалось, микрокристаллический бисиликат серебра при возбуждении светом видимого диапазона демонстрирует способность катализировать окисление многих растворимых в воде органических соединений, в частности красителя метиленового синего [8].

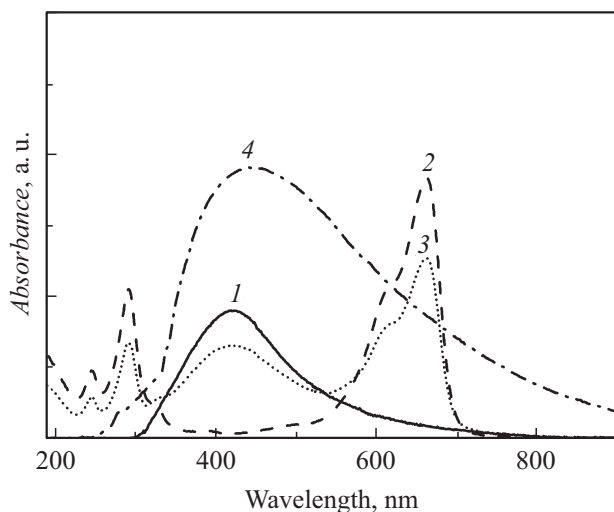


Рис. 6. Спектры оптической плотности коллоидного раствора бисиликата серебра $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (1), водного раствора красителя метиленовый синий (2), красителя метиленовый синий в коллоидном растворе бисиликата серебра до (3) и после облучения (4).

В наших экспериментах проверялось наличие фотокаталитической активности у нанокластеров нестехиометрического, слабоупорядоченного бисиликата серебра, существующих в состоянии коллоидного раствора.

Краситель метиленовый синий, введенный в коллоидный раствор $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (K150), остается в нем достаточно стабильным при комнатных температурах и естественном освещении. В условиях нашего эксперимента при более интенсивной засветке в течение 20 min произошло разрушение красителя с переходом окраски раствора от голубой к почти бесцветной со слабым сероватым оттенком. В спектрах оптического поглощения, приведенных на рис. 6, это выразилось в исчезновении характерных для метиленового синего полос поглощения при 663 и 615 nm и появлением размытой полосы с максимумом в районе 440 nm.

Сравнивая полученный результат с приведенными в [8] наблюдениями такого же процесса, катализируемого кристаллическим $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, присутствующим в реакционной смеси в количестве, на порядок превышающем массу коллоидных наночастиц $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ в нашем эксперименте и инициируемого в 300 раз более мощным источником света, можно утверждать, что фотокаталитическая активность кластеров слабоупорядоченного бисиликата, как минимум, не ниже активности частиц, обладающих кристаллическим дальним порядком. По крайней мере, одной из причин этого является многократное возрастание удельной поверхности диспергированных в коллоидном растворе нанокластеров $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ по отношению к удельной поверхности микрокристаллов. Не исключено также, что повышению скорости фотореакции способствует абсорбция молекул

красителя кремнекислотными оболочками наночастиц катализатора.

В отличие от метиленового синего краситель индигокармин в коллоидном растворе $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ медленно окисляется, восстанавливая серебро даже в отсутствие освещения. В темноте окончательный переход окраски такого раствора от синей к красновато-бурой занимает около 28 h, тогда как в комнатных условиях при дневном свете он происходит за 45–50 min. Используемое нами освещение сокращает это время до 12–13 min. Конечная окраска раствора обусловлена, очевидно, частичным восстановлением серебра в наночастицах $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, что сопровождается появлением в спектре оптического поглощения раствора, приведенного на рис. 7, интенсивной полосы с максимумом при 444 nm. Таким образом, коллоидный бисиликат серебра, катализируя окисление молекул индиго, оказывается одновременно и катализатором собственного фотовосстановления. Это означает, что в данном случае скорость гетерогенного окисления, — переноса электронов от молекул индиго на фотоиндуцированные дырки валентной зоны бисиликата серебра, — превышает скорость параллельного гетерогенного восстановления с захватом фотоэлектронов молекулами растворенного кислорода.

Темновые же химические процессы в коллоидном растворе $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ с участием молекул индигокармин обусловлены прямым окислением красителя катионами серебра, существующими в динамическом равновесии с взвешенными в растворе кластерами силикатной соли. Этот вывод подтверждается аналогичными по характеру и продолжительности изменениями цвета индиго в насыщенном растворе Ag_2O , близком по величине pH и соответственно по концентрации катионов Ag^+ к коллоидному раствору $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, а также тем, что индигокармин восстанавливает серебро из раствора AgNO_3 .

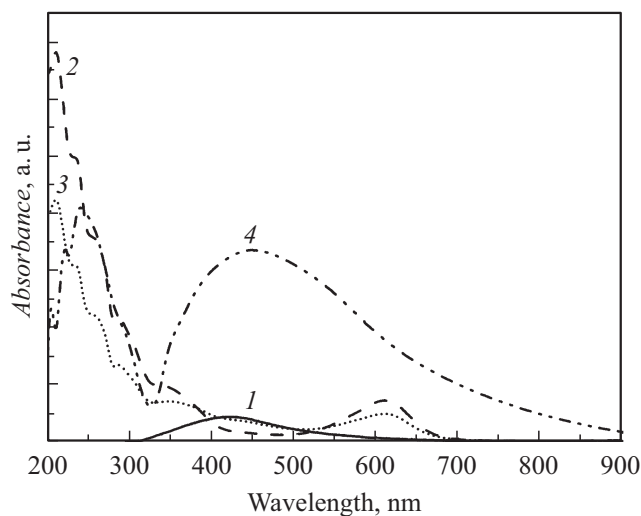


Рис. 7. Спектры оптической плотности коллоидного раствора бисиликата серебра $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ (1), водного раствора красителя индигокармин (2), красителя индигокармин в коллоидном растворе бисиликата серебра до (3) и после облучения (4).

Проведенные эксперименты с ферроцианидом калия позволили впервые зафиксировать каталитическое действие коллоидного бисиликата серебра на внутрикмплексное окисление железа в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ под действием света видимого диапазона. Так, после облучения в течение 60 min 0.3 M растворов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в воде и в коллоидном растворе K150 в обоих растворах возникло помутнение, не сопровождавшееся явным изменением окраски. Когда получившиеся растворы были подкислены серной кислотой до уровня $\text{pH} < 2$, то раствор, содержащий коллоидный $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, посинел, что может свидетельствовать только об образовании в нем ферроцианида трехвалентного железа, тогда как цвет водного раствора не изменился. Не освещавшийся коллоидный раствор $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при подкислении так же не поменял окраски. Не возникло изменения окраски и при добавлении кислоты к смеси водных растворов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Эти наблюдения показывают, что в присутствии коллоидного бисиликата серебра возбуждение светом видимого диапазона находящихся в воде комплексных ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ сопровождается окислением связанного в них Fe^{+2} до Fe^{+3} . При этом появляющиеся ионы трехвалентного железа так же остаются связанными в достаточно прочном комплексе, но отличающемся по составу от $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ и неустойчивом в сильноокислой среде. Интересно отметить, что образовавшееся соединение, содержащее трехвалентное железо, сконцентрировалось затем в белесом осадке, выпавшем при отстаивании помутневшего после засвечивания раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$.

Из работ, в которых исследовалась фотоактивация $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ в водных растворах [13,14] известно, что непосредственное фотоокисление Fe^{+2} в ферроцианидном комплексе становится возможным только при возбуждении его достаточно жестким ультрафиолетом с длиной волны менее 313 nm. Вместе с тем более длинноволновое излучение в ближней ультрафиолетовой и прилегающей к ней части видимой области спектра индуцирует процессы замещения одного из цианид-ионов молекулой воды как в ферро- так и в феррицианидных комплексах. Характерные времена протекания таких процессов укладываются в пикосекундные интервалы. При этом, поскольку в относительно широком диапазоне значений pH (3.8–10.5) исследованных растворов не было зафиксировано изменений в спектрах фотопродукта трансформации $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, считается, что фотостимулированная гидратация ферроцианид-иона не переходит в гидролиз с образованием $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}]^{-4}$. Легко, однако, допустить, что характерные времена такого процесса могут быть существенно большими, а если учесть прочность химических связей задействованных лигандов (CN^- и OH^-) с центральным ионом железа (особенно, если это Fe^{+3}), то и образование гидроксилсодержащих комплексных ионов, слабощувствительных к pH -среды, в не слишком кислых растворах также представляется вполне возможным.

Наблюдавшиеся в наших экспериментах помутнения обоих освещавшихся растворов, а также высвобождение в сильноокислой среде катиона Fe^{+3} из конечного фотопродукта превращения $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, катализируемого нанокластерами $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, могут рассматриваться, как прямые доказательства образования под действием света гидроксилсодержащих цианидных комплексов железа. Таким образом, освещение светом видимого диапазона ферроцианидного комплекса в коллоидном растворе $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ активирует сразу два химических процесса: гидролиз аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, протекающий независимо от присутствия катализатора, и каталитическое окисление в нем центрального атома железа с переходом его из двухвалентного состояния в трехвалентное. Не исключено, что фотогидролиз предваряет фотокаталитическое окисление, изменяя энергетическое состояние d -электронов центрального двухвалентного иона и повышая этим вероятность их туннельного переноса в валентную зону бисиликата серебра. Вероятная связанность указанных фотопроцессов означает, что квантовый выход Fe^{+3} -содержащего комплексного продукта фотокатализа в этом случае, в принципе, не может оказаться значительным.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что разупорядоченность молекулярной структуры наночастиц $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, неизбежно снижая эффективность пространственного разделения фотовозбужденных носителей, тем не менее не становится причиной уменьшения их времени жизни и вероятности участия в промежуточных стадиях каталитического процесса. Возможно, даже, что благодаря такой разупорядоченности и малым размерам возрастает число и снижается степень делокализации дискретных фотовозбужденных состояний электронов и дырок в наночастицах $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, что, напротив, ведет к увеличению времени жизни генерируемых светом носителей заряда и повышению эффективности фотокатализа.

Заключение

Показано, что бисиликат серебра (соль пирокремниевой кислоты) является единственной устойчивой формой силикатной соли серебра, образующейся в щелочных водных растворах при взаимодействии катионов серебра с силикатами различной природы независимо от их химического и фазового состояний. Наличие в исходном растворе коллоидных частиц одного из реагентов (металлическое серебро или SiO_2) способствует осаждению близких к аморфным слабоупорядоченных преципитатов бисиликата серебра. Нанодисперсные кластеры молекул $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, составляющие такие преципитаты, способны, подвергаясь частичному гидролизу, создавать в воде коллоидные растворы с мицеллами, образованными наноразмерным соевым ядром и окружающей его гелеобразной оболочкой из молекул поликремниевых кислот. Плотность такой оболочки и ее

проницаемость для находящихся в растворе реагентов зависит от уровня кислотности этого раствора. Вопреки представлениям о связи фотокаталитической активности частиц бисиликата серебра с наличием в них кристаллического дальнего порядка, аморфизированные нанокластеры $\text{Ag}_{6-x}\text{H}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ в коллоидных растворах проявляют не меньшую каталитическую активность в реакциях фотоокисления органических соединений. Впервые зафиксировано каталитическое действие коллоидного бисиликата серебра на внутрикомплексное окисление железа в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ под действием света видимого диапазона.

Благодарности

Авторы благодарят С.И. Павлова за помощь в проведении измерений на сканирующем электронном микроскопе, а также М.А. Яговкину за помощь в анализе дифрактограмм.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.621.21.0013 от 28.08.2017, уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Список литературы

- [1] *Liebau F.* // Acta Crystallogr. 1961. Vol. 14. P. 537–538.
- [2] *Thilo E., Wodtke F.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1958. Vol. 295. P. 247–261.
- [3] *Jansen M., Keller H.L.* // Angew. Chem. 1979. Vol. 91. P. 500.
- [4] *Jansen M.* // Acta Crystallogr. 1977. Vol. B. 33. P. 3584–3586.
- [5] *Heiderbrecht K., Jansen M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1991. Vol. 597. P. 79–86.
- [6] *Klein W., Jansen M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. Vol. 634. P. 1077–1081.
- [7] *Linke C., Jansen M.* // Inorg. Chem. 1994. Vol. 33. P. 2614–2616.
- [8] *Zaizhu Lou, Baibiao Huang, Zeyan Wang, Xiangchao Ma, Rui Zhang, Xiaoyang Zhang, Xiaoyan Qin, Ying Dai, Myung-Hwan Whangbo* // Chem. Mater. 2014. Vol. 26. P. 3873–3875.
- [9] *Liu J., Wu W., Tian Q., Dai Z., Wu Z., Xiao X., Jiang C.* // Dalton Trans. 2016. Vol. 45. P. 1–26.
- [10] *Germanov N.A., Goliandin S.N., Mochalov S.V., Pulnev S.A., Kompan M.E., Nevedomski V.N., Ulin V.P., Ulin N.V.* The properties and the structure of colloid aggregates of the silver besilicate $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ in water medium. ArXiv:1701.06523.
- [11] *Майдин М.А., Тындык М.Л., Попович И.Г., Панченко А.В., Германов Н.А., Мочалов С.В., Пульнев С.А., Голяндин С.Н.* Коллоидный раствор силиката серебра тормозит рост солидной карциномы Эрлиха у мышей. Сб. науч. работ III Петербургского междунар. онкологического форума „Белые ночи 2017“, 23–25 июня 2017 г. Санкт-Петербург. С. 54–55.

- [12] *Самсонов Р.Б., Малек А.В., Германов Н.А., Голяндин С.Н., Мочалов С.В., Пульнев С.А.* Влияние коллоидного раствора силиката серебра на жизнеспособность культуры опухолевых клеток. Сб. науч. работ III Петербургского международного онкологического форума „Белые ночи 2017“, 23–25 июня 2017. Санкт-Петербург. С. 104.
- [13] *Reinhard M., Auböck G., Besley N.A., Clark I.P., Greetham G.M., Hanson-Heine M.W.D., Horvath R., Murphy T.S., Penfold T.J., Towrie M., George M.W., Chergui M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19. P.17052–17062.
- [14] *Reinhard M., Penfold T.J., Lima F.A., Rittmann I.J., Rittmann-Frank M.H., Abela R., Tavernelli I., Rothlisberger U., Milne C. J., Chergui M.* // Structur. Dynamics. 2014. Vol. 1. N 24. P. 901.