

О.О. Пасенко ^а, М.І. Скиба ^а, А.К. Макарова ^а, В.І. Воробйова ^б, О.А. Півоваров ^а

ПЛАЗМОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТОК СРІБЛА

^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро
^б НТТУ «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

Одержання Ag наночастинок є важливою задачею сучасного матеріалознавства, оскільки вони володіють низкою унікальних фізико-хімічних, оптичних і антибактеріальних властивостей. В даній роботі встановлено закономірності одержання наночастинок срібла з водних розчинів з використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. Метод передбачає одержання золів срібла в одну технологічну стадію без застосування додатково введених реагентів-відновників. Досліджено закономірності зміни окисно-відновного потенціалу водних розчинів нітрату аргентуму від концентрації AgNO₃ та тривалості дії плазмохімічного розряду. Для оцінювання властивостей колоїдних розчинів Ag наночастинок використано метод УФ та видимої спектроскопії. Встановлено оптимальне значення концентрації, необхідної для одержання стабільних наночастинок срібла. Тривалість оброблення нерівноважною контактною плазмою повинна становити 4–6 хв. Показано, що одержані золі наночастинок срібла мають низьку агрегативну стійкість. Введення в розчин нітрату аргентуму полівінілового спирту, перед обробкою контактною нерівноважною плазмою, дозволяє одержати колоїдні розчини срібла стабільні протягом двох тижнів.

Ключові слова: наночастки, срібло, контактна нерівноважна низькотемпературна плазма, стабілізація.

Вступ

На сьогоднішній день спостерігається зростання кількості досліджень в фундаментальних і прикладних галузях науки присвячених одержанню наночастинок благородних металів, вивченню їх властивостей і подальшому практичному застосуванню. Завдяки поєднанню фізико-хімічних та антибактеріальних властивостей особливий інтерес для застосування в технологіях водоочищення та водопідготовки, хімічній промисловості, біотехнології, медицині та ін. становлять наночастки срібла та концентровані водні дисперсії на їх основі [1].

Наразі науковцями запропоновано значну кількість способів одержання нанорозмірних частинок срібла: цитратний, борогідридний, золь-гель метод, синтез в двофазних водо-органічних системах, електрохімічні процеси та ін. [2]. Кожен з них має свої недоліки, що обмежують сфери їх подальшого прикладного застосування. Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених одержанню наночастинок срібла, продовжується пошук і розробка інноваційних та одночасно енергоощадних способів одержання нанорозмірних часток срібла. Актуальним, з точки зору подальшого широкого прикладного за-

стосування, залишається пошук методу, що дозволяє одержувати наночастки та їх колоїдні розчини методом виникаючих реагентів.

Вважається, що одним із найбільш інноваційних, екологічно безпечних та енергоощадних способів одержання нанорозмірних металевих сполук дорогоцінних металів є застосування плазмових розрядів в газовій фазі [3,4]. Плазмовий розряд генерується між електродом, що знаходиться в газовій фазі та поверхнею рідини, в об'ємі якої знаходиться другий електрод. Таким чином, хімічні перетворення на межі розподілу фаз обумовлені комплексним впливом електрохімічного окиснення-відновлення, реакціями фотолізу, потоком заряджених часток з газової фази на поверхню рідкого середовища [5]. В роботі [6] авторами показана ефективність використання низькотемпературної контактної нерівноважної плазми (КНП) для одержання наночастинок золота з водних розчинів.

Метою роботи є дослідження закономірностей одержання наночастинок срібла із використанням низькотемпературної контактної нерівноважної плазми.

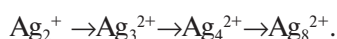
Методика експерименту

Дослідження здійснювали в газорідному

реакторі періодичної дії об'ємом 100 мл. Використовувались електроди з нержавіючої сталі Х18Н10Т. Катод ($d=4$ мм) розташовано в рідинній частині, а анод ($d=2,4$ мм) на відстані 10 мм від поверхні розчину. Об'єм розчину в реакторі становив 70 мл. Охолодження реакційної суміші забезпечували безперервною циркуляцією холодної води. Тиск в реакторі 80 ± 4 кПа. Для отримання плазмового розряду на електроди подавали напругу 500–1000 В. Сила струму підтримувалась на рівні 120 ± 6 мА. Час плазмового оброблення розчинів варіювали в діапазоні від 10 с до 14 хв. Розчини готували шляхом розчинення нітрату аргентуму у дистильованій воді в заданому співвідношенні. Окисно-відновний потенціал (ОВП) вимірювали через 30 с після припинення оброблення розчинів КНП за допомогою іонміра И-160МИ, використовуючи платиновий та хлоросрібний електроди. Спектри колоїдних розчинів отримували на спектрофотометрі UV-5800PC з використанням кварцових кювет в діапазоні довжин хвиль 190–700 нм. В якості стабілізатора одержаних золів срібла використовували полівініловий спирт (ПВС) марки 1799.

Результати й обговорення

В даний час достовірно встановлено, що при обробці води КНП в системі генерується значна кількість реакціоздатних частинок – вільних і сольватованих електронів, протонів, радикалів, заряджених і збуджених атомів і молекул [5–7]. Іони аргентуму взаємодіючи з активними компонентами розчину відновлюються утворюючи нейтральні атоми Ag^0 . Відомо [8], що нейтральні атоми срібла адсорбують Ag^+ та формують сімейство «магічних» кластерів:



Процес утворення наночастинок відбувається через ряд проміжних стадій: зародження нестійких кластерів, «злипання» цих кластерів в більш крупні частинки, формування квазіметалевих та нанорозмірних частинок [9].

Важливою характеристикою сполук, що утворюються в водному середовищі під час обробки КНП, є окисно-відновний потенціал, який характеризує вміст окислених і відновлених форм всіх редокс-пар, присутніх у розчині. Як видно з даних наведених на рис. 1, при збільшенні часу оброблення КНП води спостерігається збільшення ОВП, пов'язане з утворенням в системі пероксиду водню. Введення в систему $AgNO_3$ призводить до зменшення ОВП, що викликано взаємодією іонів аргентуму з утвореними відновниками.

Для оцінювання властивостей колоїдних розчинів наночастинок може бути використаний

метод оптичної спектроскопії [11]. Відповідно до теорії Мі-Друде оптичні властивості колоїдних розчинів наночастинок металів характеризуються наявністю в області видимого спектра яскраво вираженої резонансної смуги поглинання поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Положення максимумів ППР слугують характеристикою форми існування колоїдного срібла в водному середовищі [12,13].

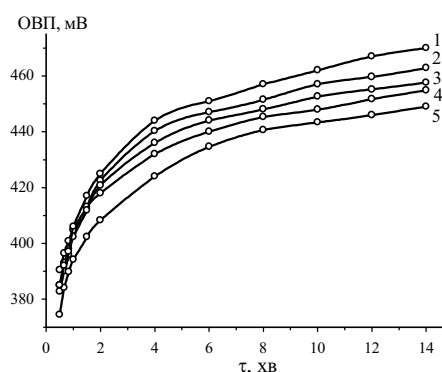


Рис. 1. Залежність окисно-відновного потенціалу розчину нітрату аргентуму від тривалості плазмового оброблення.

Концентрація нітрату аргентуму, г/л:

1 – 0; 2 – 0,085; 3 – 0,12; 4 – 0,2; 5 – 0,5

Відомо, що першою стадією при одержанні наночастинок срібла є утворення кластерів Ag_2^+ , що відбувається миттєво. Наступною стадією є зародження кластерів Ag_4^{2+} , що відбувається внаслідок димеризації Ag_2^+ і характеризується наявністю піка ППР в діапазоні 260–270 нм. Наступною стадією є утворення кластерів Ag_8^{2+} , що є досить стійкими, тривалість «життя» яких вимірюється, в окремих випадках, десятками хвилин і характеризується, за різними даними, основною смугою поглинання при 280–320 нм. Саме з кластерів Ag_8^{2+} утворюються стабільні наночастинок срібла [13].

На рис. 2 наведено спектри поглинання розчину нітрату аргентуму без оброблення (кр. 1) та з обробленням КНП (кр. 2).

Як видно з отриманих даних, розчин нітрату аргентуму в усьому діапазоні довжин хвиль практично не поглинає світло. Після оброблення КНП в спектрі поглинання спостерігається пік при 250–260 нм, пов'язаний з процесом зародження кластерів Ag_4^{2+} та чітко виражений пік при 280–320 нм, який свідчить про наявність в розчині кластерів Ag_8^{2+} , які є зародками наночастинок срібла.

Досліджено вплив концентрації $AgNO_3$ у вихідному розчині та тривалості плазмо-хімічного оброблення на ефективність одержання золів наночастинок срібла (рис. 3).

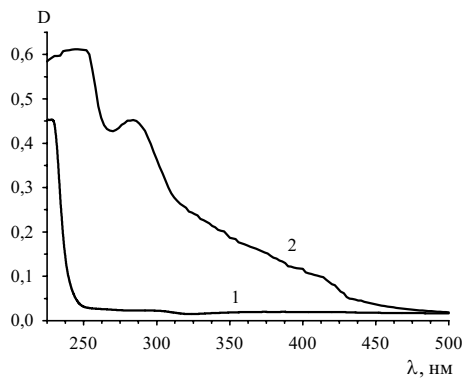


Рис. 2. Спектри поглинання розчину нітрату аргентуму без оброблення (1) та з обробленням (2) КНП. Концентрація нітрату аргентуму 0,085 г/л

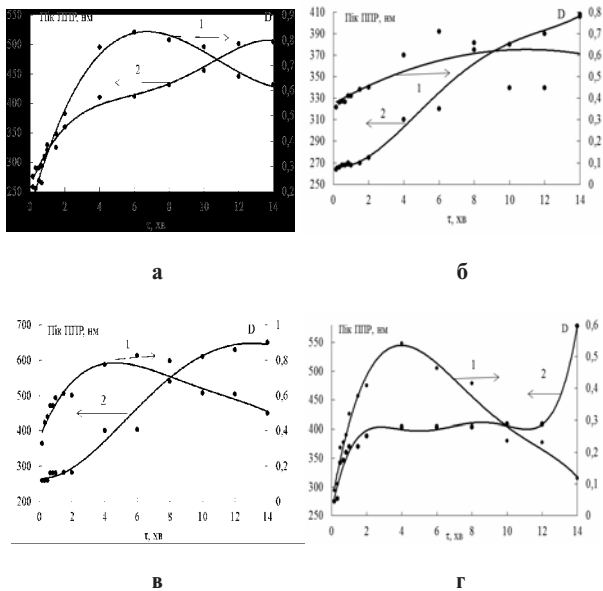


Рис. 3. Зміна оптичної густини (1) та резонансної довжини хвилі максимуму випромінювання ППР (2) в процесі оброблення КНП. Концентрація нітрату аргентуму, г/л: а – 0,085, б – 0,12, в – 0,2; г – 0,5

Як видно з даних рис. 3 утворення кластерів Ag_8^{2+} призводить до збільшення оптичної густини для всіх концентрацій зі збільшенням часу оброблення. Подальше збільшення часу оброблення призводить до поступового зміщення піку в область довших хвиль, що свідчить про перетворення кластерів Ag_8^{2+} у наночастинок. З отриманих даних можна зробити висновок що тривалість оброблення розчинів нітрату аргентуму не повинна перевищувати 6 хв.

Характерний пік ППР кластеру Ag_8^{2+} , може бути використаним в якості умовної характеристики ефективності отримання наночастинок срібла (рис. 4) та опосередковано вказувати на концентрацію отриманих кластерів.

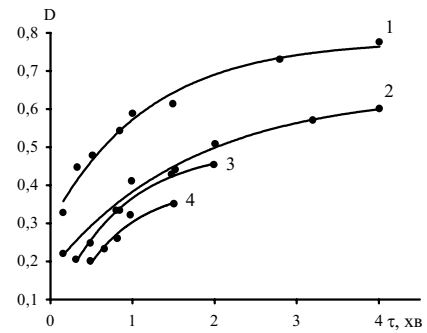


Рис. 4. Залежність оптичної густини поглинання кластера Ag_8^{2+} від тривалості оброблення плазмовим розрядом. Концентрація нітрату аргентуму, г/л: 1 – 0,085; 2 – 0,12; 3 – 0,2; 4 – 0,5

Встановлено, що колоїдні розчини отримані при концентраціях нітрату аргентуму більше 0,12 г/л швидко коагулюють, а золі одержані з розчину концентрацією менше 0,12 г/л є стабільними протягом ~12 год. Очевидно, що при концентраціях $AgNO_3$ вище 0,12 г/л значно пришвидшуються процеси агломерації наночастинок, що призводить до коагуляції золів. Таким чином, для отримання стабільних золів наночастинок срібла, необхідно використовувати розчини нітрату аргентуму з концентрацією менше 0,12 г/л.

Для підсилення агрегативної стійкості одержаних розчинів було здійснено дослідження впливу стабілізатора – полівінілового спирту, який вводили безпосередньо у водний розчин нітрату аргентуму. Одержаний розчин піддавали дії КНП протягом 4 хв, після чого вимірювали оптичну густину одержаного золю протягом двох тижнів (рис. 5). Додавання ПВС в розчин призводить до суттєвого збільшення оптичної густини колоїдного розчину срібла, що свідчить про стабілізацію нанорозмірних часток ще під час синтезу.

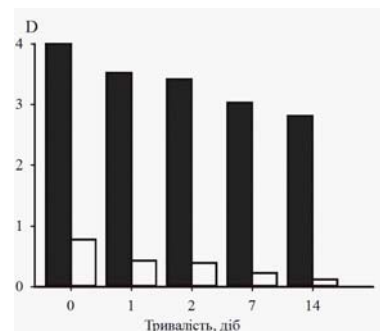


Рис. 5. Зміна оптичної густини золів срібла в часі за присутності 0,1 мас. % ПВС (темні стовпчики) та без нього (білі)

Роль ПВС в процесі синтезу наночастинок срібла та стабілізації золю, вірогідно, поля-

гає в створенні захисного шару, що екранує колоїдні частинки від контакту між собою [14]. Це в свою чергу, знижує ймовірність агломерації наночастинок і підвищує колоїдальну стабільність їх водних розчинів.

Висновки

Встановлено ефективність застосування контактної нерівноважної низькотемпературної плазми як інструменту одержання колоїдних розчинів наночасток срібла. Досліджено вплив концентрації нітрату аргентуму у розчині та тривалості дії плазмохімічного розряду на ОВП. Встановлено оптимальне значення концентрації AgNO_3 , необхідної для одержання стабільних наночастинок срібла. Показано, що застосування полівінілового спирту приводить до підвищення агрегативної стійкості плазмохімічно одержаних розчинів наночастинок срібла.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Synthesis and applications of silver nanoparticles* / Kholoud M.M. Abou El-Nour, Ala'a Eftaiha, Abdulrhman Al-Warthan, Reda A.A. // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2010. – Vol.3. – № 3. – P.135-140.
2. *Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects* / Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. // *Russ. Chem. Rev.* – 2008. – Vol.77. – № 3 – P.233-257.
3. Qiang C., Junshuai L., Yongfeng L. A review of plasma-liquid interactions for nanomaterial synthesis // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2015. – Vol.48. – № 42. – P.1-71.
4. *Synthesis and surface engineering of nanomaterials by atmospheric-pressure microplasmas* / McKenna J., Patel J., Mitra S., Soin N., Švrtek V., Maguire P., Mariotti D. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol.56. – № 2 – P.303-333.
5. *Contact nonequilibrium plasma as a tool for treatment of water and aqueous solutions: Theory and practice* / Pivovarov A.A., Kravchenko A.V., Tishchenko A.P., Nikolenko N.V., Sergeeva O.V., Vorob'eva M.I., Treshchuk S.V. // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2015. – Vol.85. – № 5. – P.1339-1350.
6. *Синтез наночастинок золота з водних розчинів тетрахлоораурату (III) водню плазмохімічним способом* / Воробйова М.І., Півоваров О.А., Воробйова В.І., Фролова Л.А. // *Вісник східно-європейського нац. ун-ту ім. Володимира Даля*. – 2014. – № 4 (70). – С.59-64.
7. Sun Y.G., Xia Y.N. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles // *Science*. – 2002. – Vol. 298. – № 5601. – P.2176-2179.
8. Janata E., Henglein A., Ershov B.G. First clusters of Ag^+ ion reduction in aqueous solution // *Journal Physical Chemistry*. – 1994. – Vol.98. – № 42. – P.10888-10890.
9. *Fluorescent silver oligomeric clusters and colloidal particles* / Treguer M., Rocco F., Lelong G., Le Nestour A., Cardinal T., Maali A., Lounis B. // *Solid State Sciences*. – 2005. – Vol. 7. – № 7. – P.812-818.
10. Півоваров О.А., Скиба М.І. Використання контакт-

ної нерівноважної низькотемпературної плазми в гідрометалургійній промисловості: монографія / Ред. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2015. – 206 с.

11. Шевцова В.И., Гайдук П.И. Положение полосы поверхностного плазмонного резонанса в коллоидных растворах наночастиц серебра и золота // *Вестник БГУ*. – 2012. – № 2. – С.15-18.
12. *Silver atoms and clusters in aqueous solution: absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing Ag^+ ions* / Ershov B. G., Janata E., Henglein A., Fojtik A. // *Journal Physical Chemistry*. – 1993. – Vol.97. – № 18. – P.4589-4594.
13. Baetzold R.C. Silver-Water Clusters: A Theoretical Description of $\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ for $n=1-4$; $m=1-4$ // *Journal Physical Chemistry*. – 2015. – Vol.119. – № 15. – P.8299-8309.
14. Пасько Д.А., Кириченко А.В. Молекулярно-динамическое моделирование взаимодействия поливинилового спирта с наночастицей серебра // *Вісник Харківського нац. ун-ту. Сер. Хімія*. – 2015. – № 25. – С.29-38.

Надійшла до редакції 11.11.2016

PLASMA CHEMICAL PREPARATION OF SILVER NANOPARTICLES

A.A. Pasenko ^a, M.I. Skiba ^a, A.K. Makarova ^a, V.I. Vorobyova ^b, A.A. Pivovarov ^a

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine

The manufacture of Ag nanoparticles is an important goal of modern materials science as they have unique physicochemical, optical and antibacterial properties. This paper reports the main features of producing silver nanoparticles from aqueous solutions by using low-temperature nonequilibrium contact plasma. The method presupposes obtaining silver sols in a single-stage process without specially added reducing agents. The influence of AgNO_3 concentration and duration of plasma chemical discharge on the oxidation-reduction potential of silver nitrate aqueous solutions was studied. The UV-visible spectroscopy was used to estimate the properties of colloidal solutions of Ag nanoparticles. The optimal value of the concentration required to produce stable silver nanoparticles has been established. The duration of the treatment by nonequilibrium contact plasma should be in the range of 4 to 6 min. It has been shown that the sols of silver nanoparticles have low aggregative stability. The introduction of polyvinyl alcohol into silver nitrate solution before the treatment by nonequilibrium contact plasma allows obtaining colloidal silver solutions which are stable at least during two weeks.

Keywords: nanoparticles; silver; low-temperature nonequilibrium contact plasma; stabilization; sol.

REFERENCES

1. Abou El-Nour K.M.M., Eftaiha A., Al-Warthan A., Ammar R.A.A. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 2010, vol. 3, pp. 135-140.
2. Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 77, no. 3, pp. 233-257.
3. Qiang C., Junshuai L., Yongfeng L. A review of plasma-liquid interactions for nanomaterial synthesis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, vol. 48, pp.1-71.
4. McKenna J., Patel J., Mitra S., Soin N., Švrtek V., Maguire P., Mariotti D. Synthesis and surface engineering of

nanomaterials by atmospheric-pressure microplasmas. *European Physical Journal Applied Physics*, 2011, vol. 56, pp. 303-333. Available at: <http://dx.doi.org/10.1051/epjap/2011110203>.

5. Pivovarov A.A., Kravchenko A.V., Tishchenko A.P., Nikolenko N.V., Sergeeva O.V., Vorob'eva M.I., Treshchuk S.V. Contact nonequilibrium plasma as a tool for treatment of water and aqueous solutions: theory and practice. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, vol. 85, no. 5, pp. 1339-1350.

6. Vorobyova M.I., Pivovarov A.A., Vorobyova V.I., Frolova L.A. Syntez nanochastynok zolota z vodnykh rozchyniv tetrakhloroauratu(III) vodnyu plazmokhimichnym sposobom [Synthesis of gold nanoparticles from aqueous solutions of hydrogen tetrachloroaurate(III) by plasma chemical method]. *Visnyk Skhidno-Yevropeis'kogo Natsional'nogo Universytetu im. Volodymyra Dal'ya*, 2014, vol. 70, no. 4, pp. 59-64. (in Ukrainian).

7. Sun Y., Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 2002, vol. 298, no. 5601, pp. 2176-2179.

8. Treguer M., Rocco F., Lelong G., Le Nestour A., Cardinal T., Maali A., Lounis B. Fluorescent silver oligomeric clusters and colloidal particles. *Solid State Sciences*, 2005, vol. 7, pp. 812-818.

9. Janata E., Henglein A., Ershov B.G. First clusters of Ag^+ ion reduction in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 98, pp. 10888-10890.

10. Pivovarov A.A., Skiba M.I., *Vykorystannya kontaktynoi nerivnovazhnoyi nyz'kotemperaturnoyi plazmy v gidrometalurgii promyslovosti* [Use of low-temperature nonequilibrium contact plasma in hydrometallurgical industry]. Aktsent PP Publishers, Dnipropetrovs'k, 2015. 206 p. (in Ukrainian).

11. Shevtsova V.I., Gaiduk P.I. Polozhenie polosy pov-erkhnostnogo plazmonnogo rezonansa v kolloidnykh rastvorakh nanochastits serebra i zolota [Position of surface plasmon resonance band in colloidal solutions of silver and gold nanoparticles]. *Vestnik BGU*, 2012, no. 2, pp. 15-18. (in Russian).

12. Ershov B.G., Janata E., Henglein A., Fojtik A. Silver atoms and clusters in aqueous solution: absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing Ag^+ ions. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, vol. 97, pp. 4589-4594.

13. Baetzold R.C. Silver-water clusters: a theoretical description of $\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ for $n = 1-4$; $m = 1-4$. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, pp. 8299-8309.

14. Pas'ko D.A., Kirichenko A.V. Molekulyarno-dinamicheskoe modelirovanie vzaimodeistviya polivinilovogo spirita s nanochastitsej serebra [Molecular dynamic modeling of interaction between polyvinyl alcohol and silver nanoparticle]. *Visnyk Kharkivs'kogo Natsional'nogo Universytetu*, 2015, no. 25, pp. 29-38. (in Russian).