

## РОЗДІЛ II. МЕХАНОХІМІЯ

УДК 541.18:546.59:547.796

**М.І. Воробйова**, канд. техн. наук

**О.А. Пивоваров**, д-р техн. наук

ДВНЗ УДХТУ, м. Дніпропетровськ, Україна

### ФОРМУВАННЯ КОЛОЇДНИХ НАНОЧАСТОК СРІБЛА З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ $\text{AgNO}_3$ ПІД ДІЄЮ КОНТАКТНОЇ НЕРІВНОВАЖНОЇ ПЛАЗМИ

**М.И. Воробьева**, канд. техн. наук

**А.А. Пивоваров**, д-р техн. наук

ГВУЗ УДХТУ, г. Днепропетровск, Украина

### ФОРМИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ $\text{AgNO}_3$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОНТАКТНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ

**Marharyta Vorobyova**, PhD in Technical Sciences

**Oleksandr Pivovarov**, Doctor of Technical Sciences

Ukrainian State University of Chemical-Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine

### FORMATION OF THE COLLOID SILVER NANOPARTICLES FROM AQUEOUS SOLUTIONS $\text{AgNO}_3$ UNDER THE INFLUENCE OF THE CONTACT NONEQUILIBRIUM PLASMA

*Показано ефективність використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для одержання наночастинок срібла з водних розчинів  $\text{AgNO}_3$  без додаткового введення відновників та високомолекулярних стабілізаторів. Встановлено вплив початкової концентрації прекурсуру та електричних параметрів плазмохімічної обробки на процес синтезу золів. Досліджено вплив тривалості тривалої обробки на формування часток срібла. Проведено аналіз геометричних параметрів одержаних часток. Продемонстровано здатність одержаних часток до стабільності утримання форми та розмірів впродовж тривалого часу без використання стабілізатора.*

**Ключові слова:** одержання, золь, срібло, розчини, нітрат срібла, наночастки, контактна нерівноважна низькотемпературна плазма.

*Показана ефективність використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для отримання наночастинок срібра з водних розчинів  $\text{AgNO}_3$  без додаткового введення відновників та високомолекулярних стабілізаторів. Встановлено вплив початкової концентрації прекурсуру та електричних параметрів плазмохімічної обробки на процес синтезу золів. Досліджено вплив тривалості тривалої обробки на формування часток срібла. Проведено аналіз геометричних параметрів одержаних часток. Продемонстровано здатність одержаних часток до стабільності утримання форми та розмірів на протязі тривалого часу без використання стабілізатора.*

**Ключевые слова:** получения, золь, серебро, растворы, нитрат серебра, наночастицы, контактная неравновесная низкотемпературная плазма.

*This paper shows the efficiency of the contact nonequilibrium low-temperature plasma to produce silver nanoparticles from  $\text{AgNO}_3$  aqueous solutions without additional input and reducing macromolecular stabilizers. The influence of the initial concentration of precursor and electrical parameters of plasma-chemical treatment process for the synthesis of sols. The effect of duration of plasma chemical treatment on the formation of silver particles. The analysis of the geometrical parameters obtained particles. Demonstrated ability to particles obtained stability maintenance forms and sizes for a long time without a stabilizer.*

**Key words:** obtaining, sol, silver, solutions, silver nitrate, nanoparticles, contact nonequilibrium low-temperature plasma.

**Вступ.** В останні десятиліття істотно зріс інтерес до синтезу нанорозмірних частинок, зокрема, наночастинок окремих металів. У першу чергу це пов'язано з тим, що наночастинки істотно відрізняються своїми властивостями від макрооб'єктів. Це привело до відкриття нових можливостей їх застосування для отримання нових матеріалів з якісно іншими характеристиками, які знаходять все більше застосування в різних галузях науки і техніки [1]. Так, останнім часом наноматеріали використовуються для отримання ефективних та виборчих каталізаторів, для створення елементів мікроелектронних і оптичних пристроїв, синтезу матеріалів з унікальними властивостями. Крім того, існує можливість застосування наночастинок для отримання медичних і біологічних препаратів.

Методи отримання наночасток (НЧ) можна розділити на фізичні та хімічні [2]. У фізичних методах наночастинки утворюються внаслідок подрібнення великих металевих частинок за допомогою колоїдних млинів або ультразвукового диспергування (термічне випаровування НЧ при обробці лазером, електричною дугою тощо, конденсацію вихідного матеріалу у вакуумі, механохімічним диспергуванням, електроерозією, літографією), а в хімічних методах наночастки отримують у результаті хімічного відновлення в розчині іонів металів (термічного або радіаційного відновлення металовмісних сполук, розкладання при впливі УЧ-випромінення, температури або синтезу у зворотних міцелах, на межі розділу фаз або золь-гель методу). На початку 1990-х років широке використання радіаційно-хімічного методу дозволило за короткий термін суттєво розширити коло металів, що отримують у нанорозмірному стані з водних розчинів [3]. Проте він є енергоємними, що здорожує собівартість отриманої продукції. У зв'язку з чим розроблення нових вискоелективних технологій, спрямованих на отримання нанорозмірних неорганічних сполук, нині є актуальним.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Детальний аналіз напрацювань вітчизняних та зарубіжних учених із зазначеної проблеми [4-6] свідчить, що на сьогодні, перспективними для синтезу дисперсних матеріалів є застосування нерівноважної плазми. Окремі наукові співтовариства застосовують останню переважно у газовій фазі, з цією метою застосовують коронний, бар'єрний або іскровий плазмові розряди. Окреме місце серед плазмохімічних розрядів займає контактна нерівноважна низькотемпературна плазма [7]. Плазмовий розряд генерується між електродом, що знаходиться в газовій фазі, та поверхнею рідини, в об'ємі якої знаходиться інший електрод. Таким чином, хімічні перетворення на границі розподілу фаз обумовлені комплексним впливом електрохімічного окиснення-відновлення; реакціями фотолізу, що ініціюються, УФ-опроміненням; потоком заряджених часток з газової фази на поверхню рідкого середовища [8]. У попередній роботі авторами показана ефективність використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми (КНП) для синтезу наночасток золота [9].

**Цілі і завдання досліджень.** Тому з метою розширення кола металів, отриманих плазмохімічним способом, завданням роботи є дослідження ефективності синтезу срібла із використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми.

Для досягнення цієї мети вирішувались такі завдання:

– дослідити ефективність використання контактної нерівноважної плазми для синтезу наночасток срібла з водних розчинів без додаткового введення відновників та високомолекулярних стабілізаторів;

– встановити вплив концентрації прекурсору та енергетичних параметрів обробки водних розчинів  $\text{AgNO}_3$  з метою отримання наночасток відновленого срібла;

– із застосуванням аналітичного обладнання загального та спеціального призначення та обладнання, що є типовим для фізико-хімічного аналізу нанорозмірних неорганічних сполук, дослідити геометричні параметри синтезованих наночасток.

**Методика синтезу та аналіз сполук, одержаних плазмохімічним способом.** Формування колоїдних розчинів наночасток срібла здійснювали за допомогою відновлення водного розчину нітрата срібла. Процес протікає за такою схемою:  $\text{AgNO}_3 + [\text{відновник}] \rightarrow \text{наночастки срібла}$ . У роботі використовувався нітрат срібла марки «ч.д.а.», розчини виготовляли із використанням дистильованої води. Плазмохімічну обробку таких розчинів проводили в газорідному плазмохімічному реакторі періодичної дії, схема і параметри роботи якого представлено в роботі [8]. Абсорбційну спектроскопію було використано для первинного аналізу присутності наночасток, синтезованих із використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. Оптичні спектри золів реєстрували на спектрофотометрі Specord 210 plus BU в діапазоні 315–950 нм. Виміри проводилися при кімнат-

ній температурі. Розмір і форму часток золів визначали за допомогою електронного мікроскопа «Jem 1010» (JEOL) при робочому значенні напруги 200 кВ. Зразки готували шляхом чотириразового центрифугування колоїдів з відділенням осаду, редиспергуванні їх у метанолі і наступним нанесенням спиртової дисперсії на мідну сітку, покриту шаром аморфного вуглецю (200 mesh, Ted Pella, Inc., США), та сушінням на повітрі. Рентгенофазовий аналіз дисперсної фази отриманих колоїдних розчинів срібла із використанням рентгеновського дифрактометра ДРОН-2, в  $\text{CoK}\alpha$ -випромінненні в інтервалі кутів  $2\theta = 20 \div 100^\circ$ . Для виділення дисперсної фази наночастинок колоїдний розчин у хлороформі наносили на підкладку і залишали на повітрі до повного випаровування розчинника.

**Одержання колоїдних розчинів срібла під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми.** Достовірно відомо [8], що при впливі КНП на водне середовище має місце утворення активних часток – електронів, які у ньому будуть знаходитися у сольватованому стані  $e^-(aq)$ :



Відповідно до [10] сольватовані електрони при взаємодії у водному розчині з іонами срібла відновлюють його до металевого срібла відповідно до реакції:



Експериментальні дослідження показали, що використання КНП є ефективним інструментом синтезу золів срібла. Спостереження свідчать, що останні являють собою окрашені дисперсні системи. Залежно від мольного співвідношення метал:відновник, що обумовлено тривалістю та параметрами обробки розчину КНП, колір синтезованих золів срібла змінюється від майже прозорого до зелено-коричневого.

Характерною рисою наночастинок є їх взаємодія з електромагнітним випромінюванням. Особливістю спектрів поглинання наночастинок розміром більше 2 нм є присутність широкої смуги поверхнево-плазмонного резонансу (ППР) у видимій області або в прилеглий до неї ближньої УЧ-області. На рис. 1 показані спектри досліджуваного розчину при поетапному його опроміненні КНП при кімнатній температурі. Встановлено, що по мірі збільшення часу плазмохімічного опромінення, тобто зростання концентрації одержуваного у плазмохімічному процесі відновника ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), відбувається підвищення інтенсивності оптичного поглинання розчину і помітна зміна у структурі спектра. Смуга поглинання з максимумом 418 нм отримана після припинення впливу КНП рис. 1 (крива 4) відповідає ППР ізольованих і слабо взаємодіючих наночастинок срібла, синтезованих у результаті дії контактної нерівноважної плазми на розчин ( $\text{C}\text{AgNO}_3 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $I=120$  мА та  $P=0,8$  МПа).

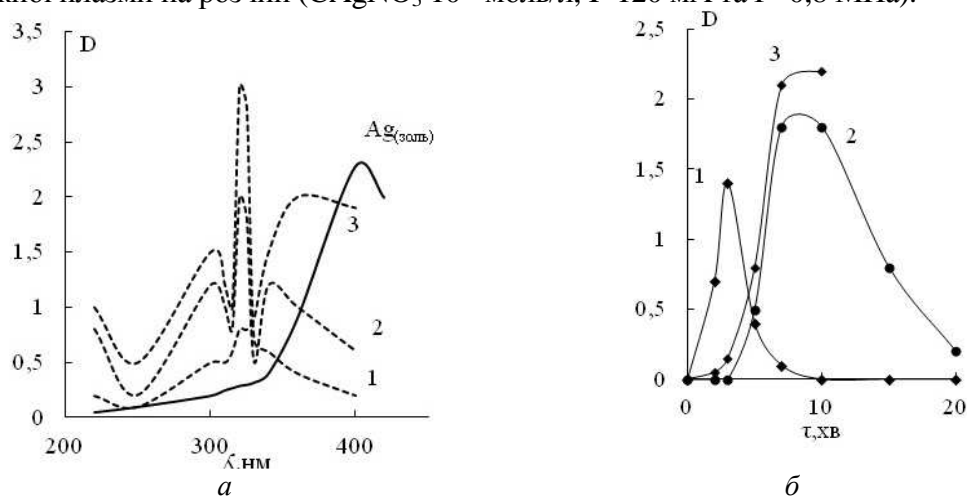


Рис. 1. Спектри поглинання розчину срібла залежно від тривалості обробки КНП (а) хв: 1 – 3-4; 2 – 7; 3 – 10; 4 – 15; (б) залежність оптичного поглинання кластера  $\text{Ag}_4^{2+}$  при 275 нм (1),  $\text{Ag}_8^{2+}$  (2) і поглинання кластерів срібла при 360 нм (3) від часу дії КНП

Аналіз спектрів поглинання розчину солі після впливу КНП свідчить, що виділенню наночасток металу передують ряд проміжних стадій утворення, нестійких «магічних» кластерів, які у процесі їх послідовного злиття формують більші частинки аж до появи квазіметалевих і далі нанорозмірних частинок відповідно до реакції:  $\text{Ag}_2^+ \rightarrow \text{Ag}_3^{2+} \rightarrow \text{Ag}_4^{2+} \rightarrow \text{Ag}_8^{2+}$  і т. ін.

Вірогідно, з перших хвилин плазмохімічної обробки водні електрони, що утворюються у середовищі під впливом КНП, ініціюють відновлення  $\text{Ag}^+$  іонів:



Через 3-4 хв (рис. 1, крива 1) впливу КНП у спектрі зразка виразно фіксується смуга поглинання при 300–310 нм, що характерна утворенню кластера  $\text{Ag}_2^{2+}$ . Та смуга 275–280 нм, що належить кластеру  $\text{Ag}_4^{2+}$ , який утворений унаслідок димеризації  $\text{Ag}_2^{2+}$  в  $\text{Ag}_4^{2+}$ .



Через 7 хв фіксується поява двох виразних смуг з максимумами при 290 і 330 нм (рис. 1, крива 2), обумовлених утворенням інших відомих кластерів срібла, а саме,  $\text{Ag}_8^{2+}$ . Останній є досить стійким, його тривалість існування вимірюється десятками хвилин. Підвищення тривалості обробки розчину КНП до 10 хв призводить до зникнення цього кластера, яке супроводжується появою спочатку широкої смуги при 350–370 нм (рис. 1, крива 3), що належить квазіметалічним часткам. У подальшому відбувається поступове зміщення смуги поглинання квазічастинок до довжини хвилі 390 нм і подальше зростання інтенсивності цієї смуги, яка обумовлена поглинанням наночасток срібла, що виникають на заключній стадії агрегації проміжних кластерів (рис. 2, крива 4). З рис. 1, б видно, що утворенню складних кластерів і часток срібла (рис. 2, крива 2 і 3 при 330 і 360 нм відповідно) передують деякий індукційний період, що відповідає утворенню найпростішого кластера  $\text{Ag}_4^{2+}$  (рис. 2, крива 1 при 275 нм), після чого спостерігається зростання швидкості нуклеації срібла. Таким чином, кластери  $\text{Ag}_4^{2+}$  виступають попередниками формування центрів нуклеації срібла, що приводить до утворення фази металу.

Досліджено вплив концентрації прекурсору  $\text{AgNO}_3$  у вихідному розчині на ефективність синтезу золів срібла (рис. 2).

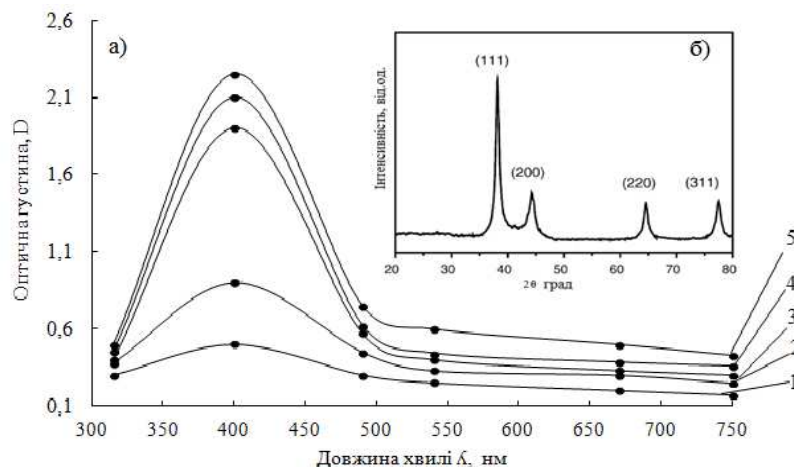


Рис. 2. Спектри поглинання золів срібла (а), отриманих із використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, залежно від початкової концентрації  $\text{AgNO}_3$  ( $I=120$  мА,  $P=0,8$  МПа,  $\tau=15$  хв): 1 –  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 –  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 3 –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 4 –  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 5 –  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; рентгенограма дисперсної фази колоїдного розчину срібла ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, одержаного під дією КНП (б))

Характер отриманих спектрів (рис. 2) свідчить про утворення монодисперсних наночасток срібла під дією контактної нерівноважної плазми на розчин  $\text{AgNO}_3$ . Встановлено, що з ростом концентрації срібла з  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  моль/л відбувається збільшення максимуму ППР поглинання в межах 380–420 нм (рис. 2, крива 2-5), що свідчить про

найбільшу концентрацію синтезованих наночастинок, діаметр яких відповідно становить від 5 до 20 нм. Підтвердженням є також зростання інтенсивності вузьких рефлексів від кристалографічних площин (111), (200), (220) і (311), що спостерігаються при кутах, рівних  $37,7-38,1^\circ$ ;  $44,3-45,2^\circ$ ;  $66,7-77,3^\circ$  і у разі збільшення концентрації срібла свідчать про сформовані кристалічні решітки (рис. 3, а, б, в). Підвищення концентрації  $\text{AgNO}_3$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л призводить до зменшення інтенсивності резонансних ліній в отриманому спектрі, проте без зміщення абсорбційного резонансного піку, що свідчить про збереження сформованого розміру часток відновленого срібла. Однак рентгенограма дисперсної фази (рис. 3, г), виділеної з колоїдного розчину наночастинок срібла, одержаних під дією КНП, вказує на відсутність інтенсивних піків в області  $2\theta = 40-80^\circ$ , що свідчать про утворення аморфних частинок срібла.

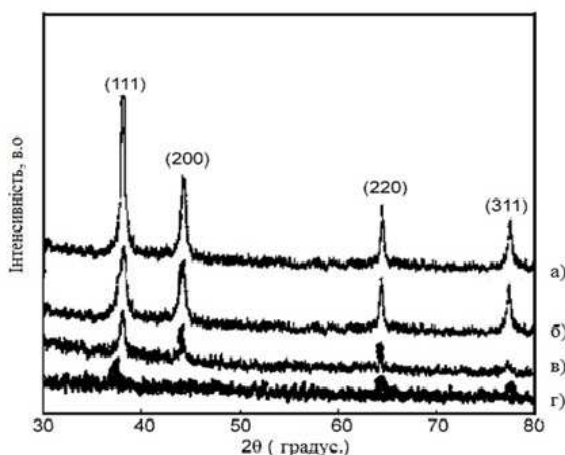


Рис. 3. Рентгенограма дисперсної фази колоїдного розчину срібла, отриманих із використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, залежно від початкової концентрації  $\text{AgNO}_3$  ( $I=120$  мА,  $P=0,8$  МПа,  $\tau=15$  хв): а –  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; б –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л; в –  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л; г –  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Досліджено вплив сили струму на процес синтезу наночастинок. Результати представлено на рис. 4.

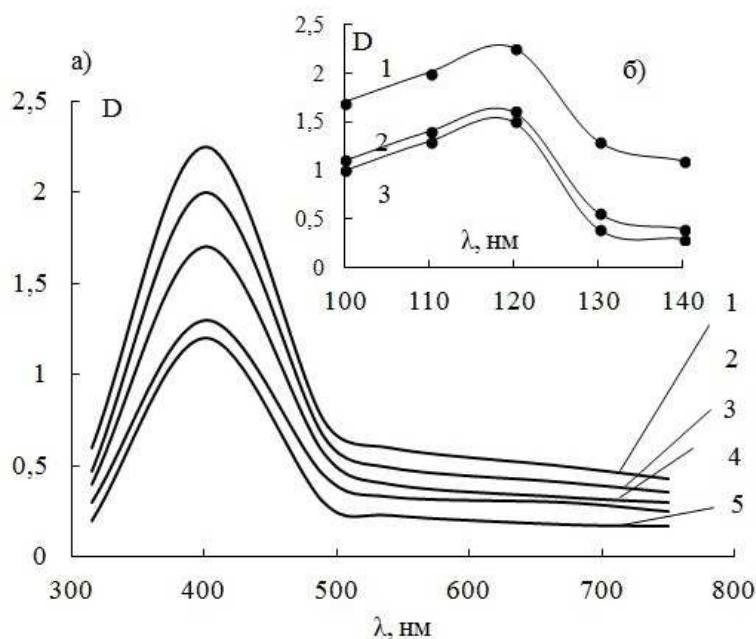


Рис. 4. Спектри поглинання золів срібла (а), одержаних із використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, залежно від: а – сили струму: 1 – 100; 2 – 110; 3 – 120; 4 – 130; 5 – 140; б – концентрації прекурсору: 1 –  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 3 –  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л

Встановлено, що характерний резонансний пік у спектрі зразків є незмінним (рис. 4, а), а висота його змінюється залежно від сили струму та початкової концентрації  $\text{AgNO}_3$ . (Дослідження проводили при  $\text{C}_{\text{AgNO}_3} \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $I=120$  мА,  $P=0,8$  МПа). При концентраціях у розчині  $\text{C}_{\text{AgNO}_3} 10^{-3}-10^{-5}$  моль/л (рис. 4, б, лінія 1–3) зростання сили струму збільшує інтенсивність резонансного піка, при цьому спостерігається екстремальний характер залежності з максимальними значеннями інтенсивності резонансного піку при силі струму 120 мА, що вказує на найбільшу ефективність процесу відновлення і підвищення концентрації синтезованих наночастинок срібла.

Для характеристики наночастинок срібла, синтезованих із використанням контактної нерівноважної плазми, отримані зразки піддавалися електронно-мікроскопічному дослідженню. Дослідженню піддавали наночастки срібла, отримані з водних розчинів з концентрацією  $\text{C}_{\text{AgNO}_3} 10^{-3}$  моль/л. За даними електронної мікроскопії, під дією КНП утворюється дисперсна фаза з агрегованих та дискретних наночастинок різної переважно сферичної форми (рис. 5, а, б, в). Розмір отриманих часток срібла знаходяться в діапазоні від 7 до 20 нм і від 22 до 35 нм при середньому діаметрі 11 нм.

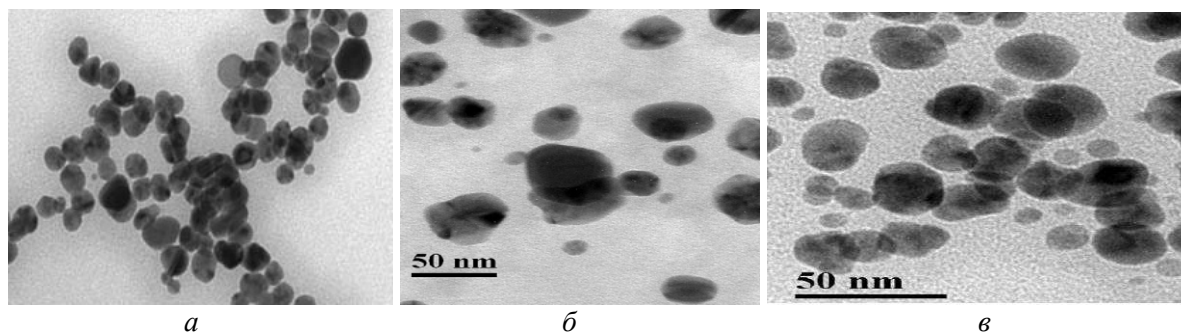


Рис. 5. Мікрофотографії частинок  $\text{Ag}$  у складі золів, отриманих шляхом відновлення  $10^{-3}$  моль/л  $\text{AgNO}_3$  з використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми

Важливим фізико-хімічним показником синтезованих золів наночастинок є їх здатність до стабільності утримання форми та розмірів впродовж тривалого часу. Було досліджено тривалість «життя» золів срібла, отриманих під дією КНП. Результати досліджень представлені на рис. 6.

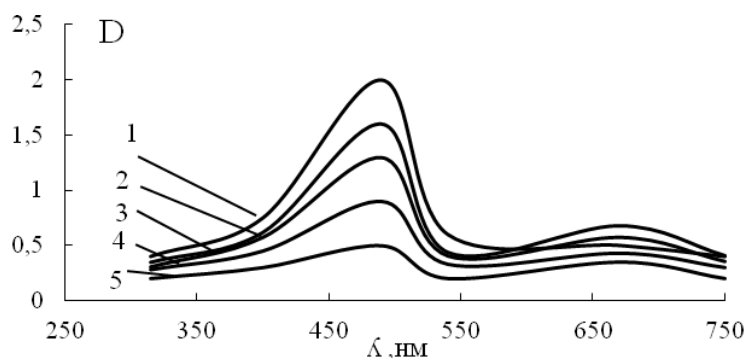


Рис. 6. Спектри поглинання золю срібла, отриманого із використанням КНП при вихідній концентрації  $(\text{AgNO}_3 \cdot 10^{-3}$  моль/л), після зберігання протягом  $\tau$  в год: 1–2; 2–4; 3–8; 4–15; 5–24

Аналізуючи спектри поглинання, можна припустити можливість коагуляції і перекристалізації, що ілюструється появою додаткової смуги поглинання на залежності оптичної щільності від довжини хвилі або нового максимуму в довгохвильовій частині спектра. Встановлено, що при короткотерміновому збереженні золів впродовж 2 год (рис. 6, крива 1) відбувається незначне зниження інтенсивності оптичної щільності. Збільшення терміну зберігання до 4–15 год сприяє коагуляції наночастинок, про що свідчить утворення нового піку в області довгохвильової частини спектра (рис. 6).

**Висновки.** У роботі представлено дані ефективності використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для одержання золів срібла з водних розчинів без додаткового введення відновників та високомолекулярних стабілізаторів. За допомогою УФ-спектроскопії в плазмохімічно оброблених розчинах фіксують присутність піка поверхневого плазмонного максимуму поглинання при 400–420 нм, що є характерним для сферичних наночастинок срібла. Досліджено вплив початкової концентрації прекурсорів та енергетичних параметрів плазмохімічного впливу на процес синтезу золів. Досліджено геометричні параметри одержаних частинок. Встановлено, що в результаті синтезу із використанням плазми утворюється дисперсна фаза із агрегованих та дискретних наночастинок переважно сферичної форми. Діаметр отриманих наночастинок варіюється в діапазоні від 7 до 35 нм.

#### Список використаних джерел

1. *Vasilkov A. Yu.* Peculiarities of Cobalt Nanometer Scale Particle Nucleation on an Alumina Surface / A. Yu. Vasilkov, A. Yu. Olenin, E. F. Titova, V. A. Sergeev // *J. Coll. Interface Sci.* – 1995. – Vol. 169. – № 2. – P. 356–360.
2. *Savage Nora.* Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges / Nora Savage, Mamadou S. Diallo // *Journal of Nanoparticle Research.* – 2005. – № 7. – P. 331–342.
3. *Behrouz S.* Radiolysis of silver ion solutions in ethylene glycol: solvated electron and radical scavenging yields / Behrouz Soroushian, Isabelle Lampre, Jacqueline Belloni, Mehran Mostafavi // *Radiation Physics and Chemistry* – 2005. – Vol. 72. – P. 111–118.
4. *McKenna J.* Synthesis and surface engineering of nanomaterials by atmospheric-pressure microplasmas / J. McKenna, J. Patel, S. Mitra, N. Soin, V. Švrček, P. Maguire, D. Mariotti // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 56, Issue 24020. – P. 303–333.
5. *Kaneko, T.* Static gas-liquid interfacial direct current discharge plasmas using ionic liquid cathode / T. Kaneko, K. Baba, R. Hatakeyama // *Journal of Applied Physics.* – 2009. – Vol. 105, Issue 10. – P. 103–306.
6. *Richmonds, C.* Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations / C. Richmonds, R. Mohan Sankaran // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93, Issue 13. – P. 385–388.
7. *Контактная неравновесная плазма как инструмент для обработки воды и водных растворов. Теория и практика / А. А. Пивоваров, А. В. Кравченко, А. П. Тищенко та ін. // Рос. хим. журн.* – 2013. – Т. LVII, № 3–4. – С. 134–145.
8. *Низкотемпературный электролиз: теория и практика / А. В. Кравченко, В. С. Кублановский, А. А. Пивоваров, В. П. Пустовойтенко.* – Днепропетровск : Акцент ПП, 2013. – 229 с.
9. *Воробйова М. І.* Синтез наночастинок золота з водних розчинів тетрахло-роаурату (III) водня плазмохімічним способом / М. І. Воробйова, О. А. Пивоваров, В. І. Воробйова // *Вісник східно-українського національного університету ім. В. Даля.* – 2014. – № 14 (202). – С. 39–44.
10. *Formation of Silver Nanoparticles and Self-Assembled Two-Dimensional Ordered Superlattice / S. He [et al.] // Langmuir.* – 2001. – Vol. 17. – P. 1571–1575.