

Досліджено ефективність використання контактної нерівноважної низькотемпературної плазми для одержання нанодисперсій срібла. Розряд плазми використовують як інструмент отримання нуль-валентного аргентуму з водних розчинів іонів солі без використання хімічних реагентів-відновників. Вихід наночастинок при плазмохімічному одержанні оцінено порівняно з показниками при традиційних методах хімічного відновлення в розчинах та фотохімічного осадження. Встановлено розмірні характеристики плазмохімічно одержаних наночастинок срібла

Ключові слова: низькотемпературна плазма, традиційні методи, хімічне осадження, УФ-опромінення, альгінат натрію, агрегація, мікрофотографії

Исследована эффективность использования контактной неравновесной низкотемпературной плазмы для получения нанодисперсий серебра. Разряд плазмы используют как инструмент получения нуль-валентного аргентума из водных растворов ионов соли без использования химических реагентов-восстановителей. Выход наночастиц при плазмохимическом получении оценены по сравнению с показателями при традиционных методах химического восстановления в растворах и фотохимического осаждения. Установлены размерные характеристики плазмохимически полученных наночастиц серебра

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, традиционные методы, химическое осаждение, УФ-облучение, альгинат натрия, агрегация, микрофотографии

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПЛАЗМОХІМІЧНОГО ОДЕРЖАННЯ НАНОДИСПЕРСІЙ СРІБЛА ПОРІВНЯНО З ТРАДИЦІЙНИМИ СПОСОБАМИ

М. І. Скиба

Кандидат технічних наук, доцент*
E-mail: Margaritaskiba88@gmail.com

О. А. Півоваров

Доктор технічних наук, професор*
E-mail: apivo@fm.ua

А. К. Макарова

Аспірант*
E-mail: anmak1611@gmail.com

О. О. Пасенко

Кандидат технічних наук, доцент*
E-mail: zirconia@ukr.net

О. О. Хлопицький

Кандидат технічних наук, доцент*
E-mail: ahlopitskiy@gmail.com

В. І. Воробйова

Кандидат технічних наук, старший викладач
Кафедра фізичної хімії

Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського"

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: vorobyovavika1988@gmail.com

*Кафедра технології неорганічних речовин та екології
Український державний хіміко-технологічний університет
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, Україна, 49005

1. Вступ

Отримання стабільних концентрованих водних дисперсій з заданими фізико-хімічними властивостями на базі наночастинок срібла є необхідною стадією при подальшому створенні наноструктурних матеріалів, що наразі застосовуються в мікроелектроніці, електрохімії, при синтезі оптико-електронних сенсорів, пігментів тощо [1].

Отримання стабільних концентрованих водних дисперсій з заданими фізико-хімічними властивостями на базі наночастинок срібла є необхідною стадією при подальшому створенні наноструктурних матеріалів.

Останні наразі застосовуються в мікроелектроніці, електрохімії, при синтезі оптико-електронних сенсорів, пігментів, одержанні матеріалів для знезараження тощо [1]. Крім того, широкий спектр антимікробної дії наночастинок срібла дозволяє створювати різні препарати та біомедичні матеріали з пролонгованою антимікробною дією [2]. Стимує широке залучення водних дисперсій наночастинок срібла в різні галузі виробництва відсутність універсального способу отримання. Такий спосіб має дозволити при використанні мінімальної кількості реагентів та технологічних операцій отримати дисперсії срібла з контрольованим розміром часток стабільні при зберіганні.

Наразі відомо значну кількість способів одержання нанодисперсій срібла, що дозволяють отримати наночастки різного складу, морфології [3]. Однак різноманітність технологічних способів отримання колоїдних нанодисперсій є причиною відмінностей за властивостями. До того ж, при всіх перевагах більшість існуючих способів вимагає застосування реагентів-відновників, підтримувати температурний режим, декілька технологічних стадій тощо. Зазначені параметри звужують подальше практичне застосування та збільшують собівартість нанодисперсій срібла. В останні роки широкого попиту для одержання нанодисперсій срібла набуло використання розряду плазми. Перспективними та конкурентоспроможними вважаються процеси, які базуються на плазмових технологіях із використанням різних установок формування розряду плазми. Більшість з них не вийшли за межі лабораторних досліджень, є багатостадійними та енергоємними. Враховуючи це, розробка інноваційних високоефективних плазмохімічних способів, спрямованих на одержання нанорозмірних часток срібла та концентрованих водних дисперсій на основі, наразі є актуальною.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

На сьогоднішній день одним із найбільш інноваційних, екологічно безпечних та перспективних методів отримання нанорозмірних сполук є застосування плазмових розрядів [4, 5]. Розряди, в яких в якості електродів (одного або обох) використовується низькопровідна рідина (водні розчини, електроліти, технічна і водопровідна вода), дозволяють генерувати нерівноважну плазму з високою концентрацією хімічно активних радикалів при різних тисках.

Нерівноважна плазма характеризується високою концентрацією хімічно активних радикалів при різних значеннях тиску. У свою чергу, потоки енергії та хімічно активних частинок розряду можуть впливати на стан рідкого електрода, викликаючи в ньому різні фізико-хімічні процеси.

В ряді робіт повідомляється про можливість одержання наночасток металів та оксидів безпосередньо за допомогою плазмового розряду, що генерується між зануреними у рідину електродами [6, 7], на границі розділу фаз газ-рідина при зниженому тиску [8], плазми атмосферного тиску при взаємодії з рідиною [9] та ін.

В роботах [6, 7] повідомляється про можливість утворення плазмового розряду між зануреними у рідину електродами. В такий спосіб одержано наночастки благородних металів (Au, Ag) та сплаву металів (Ni₂Fe₃). Автори роботи [8] використовують плазму на границі розділу фаз при атмосферному тиску для одержання колоїдних розчинів аурому. Платинові наночастинки отримані шляхом відновлення розчиненого у воді H₂PtCl₆, за допомогою плазми, що над водним розчином [9]. Наночастки Fe-NCs, Ni-NPs, Ni₂Fe₃ отримані плазмовим розрядом, сформованим між порожнистих металевих труб в присутності ацетилену C₂H₂ та водню H₂. [10, 11]. Наночасток срібла та платини отримано за допомогою мікрохвильової індукованої плазми у рідині без додавання хімічних реагентів [12].

Серед плазмохімічних розрядів перспективним, з точки зору практичного застосування, є контактна не-

рівноважна низькотемпературна плазма (КНП). 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 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 [13].

Таким чином, хімічні перетворення на границі розподілу фаз обумовлені комплексним впливом. Присутні наступні чинники:

- електрохімічне окиснення-відновлення;
- реакції фотолізу, що ініціюються, УЧ-опроміненням;
- потік заряджених часток з газової фази на поверхню рідкого середовища [13].

Дослідженнями встановлено, що шляхом варіювання складу рідких фаз можливо керувати маршрутами протікання хімічних перетворень та одержувати різні за складом неорганічні продукти синтезу [13].

В роботі [14] продемонстровано ефективність розряду КНП для отримання нанорозмірних феритів Mn_xFe_{3-x}O₄. Проте в даному випадку автори використовували виключно висококонцентровані вихідні розчини у лужному середовищі. Отриманий продукт був у вигляді порошку. Авторами роботи [15] показана ефективність використання плазми лише для одержання наночастинок золота з водних розчинів тетрахлороаурату. В роботі [16] досліджувався вплив процесу плазмохімічної обробки водних розчинів аргентуму на утворення часток срібла. Проте плазмохімічну обробку здійснювали при зниженому значенні тиску. Кінцевим продуктом був сухий залишок, який містив у своєму складі оксид срібла через сушіння на повітрі. Крім того, в роботі відсутні методи аналізу характерні для дослідження нанорозмірних матеріалів.

Таким чином, наразі відсутні дані, щодо плазмохімічного одержання саме стабільних водних дисперсій наночасток срібла. Тому представляє науковий та практичний інтерес дослідити можливість застосування розряду контактної нерівноважної плазми, для формування нанодисперсій срібла.

3. Ціль та задачі дослідження

Проведені дослідження ставили за мету одержання стабільних водних нанодисперсій срібла із використання контактно нерівноважної низькотемпературної плазми. Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- одержати нанодисперсії срібла з водного розчину аргентум нітрату під дією плазмового розряду без введення додаткових реагентів та в присутності – альгінату натрію;
- одержати нанодисперсії срібла з традиційними методами хімічного відновлення в розчинах та фотохімічного осадження та порівняти з плазмохімічно одержаними дисперсними системами;
- дослідити розмірні характеристики часток срібла та агрегативну стійкість плазмохімічно одержаних дисперсій.

4. Матеріали та методи отримання нанодисперсій срібла і дослідження характеристик

Плазмохімічне одержання нанодисперсій срібла здійснювали в газорідному реакторі періодичної дії об'ємом 100 мл. Розряд формували між водяним катодом (з заглибленим металевим електродом) і металевим (сталевим) штирьовим анодом (рис. 1).



Рис. 1. Фото плазмового розряду в плазмохімічному газорідному реакторі періодичної дії

Використовувались електроди з нержавіючої сталі Х18Н10Т. Катод ($d=4$ мм) розташований 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.

Плазмохімічне одержання нанодисперсій срібла здійснювали обробкою розчину нітрату срібла $0,5$ г/л (в першому випадку) та суміші срібла нітрату $0,5$ г/л та альгінату натрію $5,0$ г/л (в другому випадку) протягом 5 хв.

Одержання нанодисперсій срібла хімічним способом здійснювали шляхом відновлення срібла нітрату $0,5$ г/л аскорбіновою кислотою ($1,0$ г/л) у співвідношенні 1:2 відповідно, без/та в присутності стабілізатора альгінату натрію при перемішуванні протягом 15 хв.

Одержання нанодисперсій срібла фотохімічним способом здійснювали обробкою розчину нітрату срібла $0,5$ г/л на УФ установці діапазон опромінення 230–400 (нм), лампочка ДКБ-7 (7 Вт) протягом 15 хв.

Для характеристики сформованих наночастинок срібла реакційну суміш після отримання аналізували за допомогою спектрофотометрії. Спектри колоїдних розчинів отримували на спектрофотометрі UV-5800РС з використанням кварцових кювет в діапазоні довжин хвиль 300–700 нм.

Мікрофотографії наночастинок отримували на растровому мікроскопі JEOL JSM-6510LV (Франція) та РЕМ-106И (Україна). Дисперсну фазу розчину, отриманого в результаті плазмохімічної обробки розчину висушено на повітрі при 25 °С, досліджували із застосуванням рентгенівського дифрактометра Ultima IV Rigaku (Японія).

Вихід наночастинок срібла оцінювали за різницею іонів срібла в початковому розчині та після обробки розрядом плазми. Для вимірювання застосу-

ванням іон-селективний електрод іонів срібла «ЭЛИС-131Ag».

Інфрачервону спектроскопію здійснювали на спектрометрі (NICOLET5700) (США) з формуванням КВр таблетки, в інтервалі частот 400–4000 см^{-1} .

5. Результати досліджень ефективності плазмохімічного одержання наночастинок срібла в порівнянні з традиційними методами

Досліджено ефективність плазмохімічного способу одержання наночастинок срібла в порівнянні з традиційним методом хімічного відновлення в розчинах та фотохімічного осадження.

Відповідно до теорії Мі-Друде оптичні властивості колоїдних розчинів наночастинок металів характеризуються наявністю в області видимого спектру яскраво вираженої резонансної смуги поглинання поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Положення максимумів ППР слугують характеристикою як форми існування колоїдного срібла в водному середовищі, так і розміру [17, 18]. Наразі достовірно встановлено, що максимум поглинання наночастинок срібла розміром від 10–80 нм характеризується максимумом поглинання в діапазоні 395–465 нм [19].

Аналіз отриманих даних (рис. 2, крива 2) свідчить, що в результаті обробки розчину сріблом нітрату розрядом низькотемпературної плазми на спектрі формується максимум поглинання ППР ($\lambda_{\text{макс}}$) при 420 нм ($D=0,83$), що характеризує утворення наночастинок срібла. Застосування розряду плазми в присутності стабілізатора альгінату натрію (рис. 2, крива 1) сприяє різкому збільшенню інтенсивності піка ППР до $D=2,7$. Спостерігається незначний зсув в короткохвильову область до 414 нм, відповідну наночасткам. Такі дані можна пояснити утворенням більшої кількості наночастинок срібла та/або зменшенням розміру.

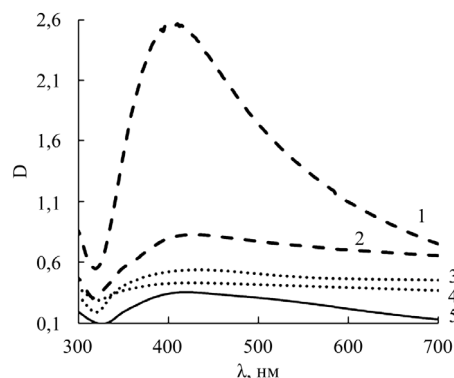


Рис. 2. Залежність інтенсивності поглинання (D) від довжини хвилі (λ) розчинів нанодисперсій срібла отриманих різними методами: 1, 2 – плазмохімічне одержання без ($\text{AgNO}_3=0,5$ г/л, $\tau=5$ хв, $I=120$ мА, $P=0,8$ МПа) та в присутності АІГNa ($\text{AgNO}_3=0,5$ г/л, $\text{АІГNa}=5,0$ г/л, $\tau=5$ хв, $I=120$ мА, $P=0,8$ МПа); 3, 4 – хімічне осадження без та в присутності АІГNa ($\text{AgNO}_3=0,5$ г/л, аскорбінова кислота $1,0$ г/л, $\text{АІГNa}=5,0$ г/л $\tau=15$ хв); 5 – фотохімічне осадження $\text{AgNO}_3=0,5$ г/л, $\tau=15$ хв)

Можлива причина полягає в тому, що збільшення кількості карбоксильних та гідроксильних груп альгінату натрію полегшує комплексоутворення між Ag^+ та

молекулярною матрицею полімеру, крім того, більша кількість гідроксильних груп, як відомо [20], сприяє відновленню Ag^+ .

Одержання нанодисперсій срібла хімічним способом здійснювали шляхом відновлення аргентум нітрату 0,5 г/л аскорбіновою кислотою (1,0 г/л) у співвідношенні 1:2 відповідно, без/та в присутності стабілізатора альгінату натрію при перемішуванні протягом 15 хв.

Одержання нанодисперсій срібла фотохімічним способом здійснювали обробкою розчину нітрату аргентуму 0,5 г/л на УФ установці діапазон опромінення 230–400 (нм), лампочка ДКБ-7 (7 Вт) протягом 15 хв.

Застосування традиційних способів, як і слід було очікувати, також дозволяє отримати наночастки срібла з характерним максимумом поглинання ППР (λ_{max}) при 414–430 нм, проте нижчими значеннями інтенсивності поглинання ($D=0,35-0,43$), порівняно із плазмохімічним способом одержання. Це як відомо, свідчить про меншу концентрацією утворених наночасток срібла [16–18].

Для підтвердження попередньо отриманих даних та ефективності досліджуваних способів одержання наночасток срібла, було оцінено кількісний вихід наночасток срібла в дисперсіях. У табл. 1 наведено вихід наночасток срібла залежно від способу одержання.

Отримані дані узгоджуються з попередніми результатами і вихід наночасток срібла із застосуванням розряду КНП є значно ефективним і дозволяє отримати вихід часток срібла Ag^0 на рівні 95,1 % без стабілізатора та 97,17 % при дії розряду плазми в присутності стабілізатора альгінату натрію.

Вихід часток срібла при одержанні традиційним хімічним способом становить 93,9 %, для фотохімічного 20 %. Таким чином, застосування КНП в якості інструменту одержання наночасток срібла, як із застосуванням стабілізатора AlgNa, так і без його введення є ефективним способом, порівняно з відомими традиційними методами. Крім того, слід зазначити, що тривалість обробки розрядом плазми, для формування нанодисперсій срібла, становить 3–5 хв., порівняно з тривалістю синтезу традиційних способів (15 хв.).

Окрім ефективності виходу часток при дослідженні нових способів одержання необхідно є характеристика властивостей отриманих дисперсій. Одним з основних параметрів, що характеризує дисперсії срібла і визначає подальше практичне застосування є агрегативна стійкість. Ступінь агрегування наночасток металу може бути ефективно оцінено зміною характеристик поглинання: зміщення піку ППР у спектрі та його інтенсивності. На рис. 3 представлено спектри нанодисперсій срібла одержаних різним способом при зберіганні протягом 4 діб. Аналіз отриманих даних свідчить про високу агрегативну стійкість плазмохімічно одержаних нанодисперсій порівняно з ме-

тодами хімічного відновлення в розчинах та фотохімічним осадженням. При плазмохімічному одержанні в спектрах дисперсій срібла (рис. 3, а, б) через 4 доби, що пройшли з моменту одержання, відсутні значні зміни в інтенсивності смуг ППР та структурі. Такі результати свідчать про відсутність швидких агрегативних процесів в дисперсіях срібла. На спектрах, що відповідають хімічному та фотохімічному способу одержання, через 4 доби помітне значне зниження інтенсивності поглинання, що свідчить про коагуляцію наночасток та можливу перекристалізацію, через притупленій зсув максимуму ППР.

Таблиця 1

Вихід наночасток срібла залежно від способу їх одержання

Спосіб одержання		Вихід наночасток, %
Контактна нерівноважна низькотемпературна плазма	без стабілізатора	95,10
	в присутності AlgNa	97,17
Хімічне осадження	без стабілізатора	93,9
	в присутності AlgNa	93,9
Фотохімічне осадження		20,0

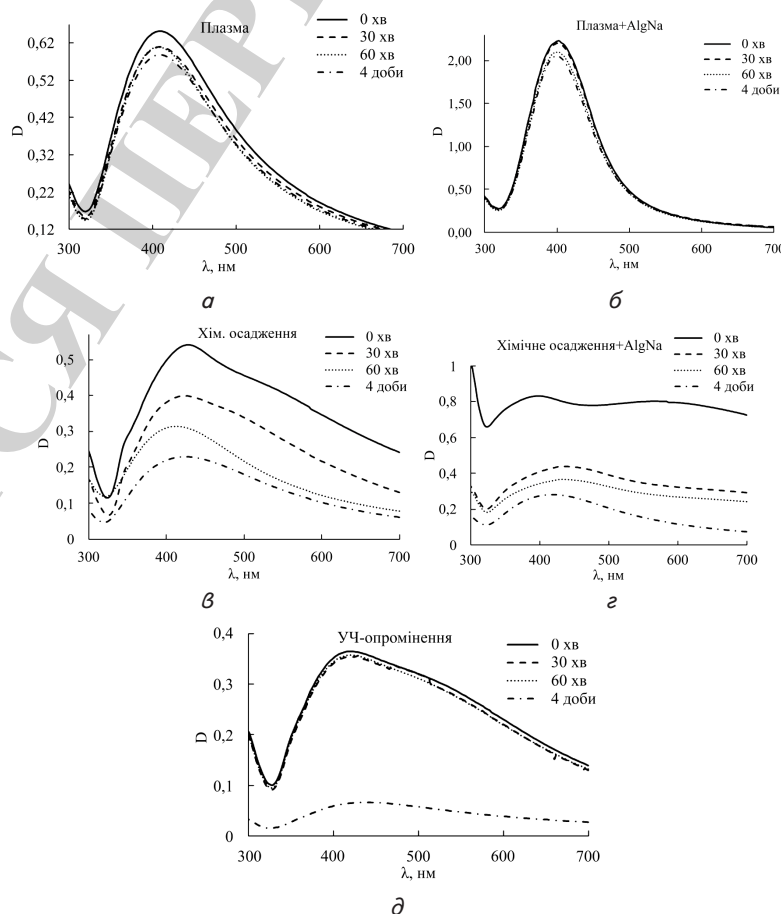


Рис. 3. Залежність інтенсивності поглинання (D) від довжини хвилі (λ) нанодисперсій срібла одержаних різними способами при зберіганні: а, б – плазмохімічне одержання без ($AgNO_3=0,5$ г/л, $\tau=5$ хв, $I=120$ мА, $P=0,8$ МПа) та в присутності AlgNa ($AgNO_3=0,5$ г/л, $AlgNa=5,0$ г/л, $\tau=5$ хв, $I=120$ мА, $P=0,8$ МПа); в, г – хімічне осадження без та в присутності AlgNa ($AgNO_3=0,5$ г/л, аскорбінова кислота 1,0 г/л, $AlgNa=5,0$ г/л $\tau=15$ хв); д – фотохімічне осадження $AgNO_3=0,5$ г/л, $\tau=15$ хв)

Для додаткової оцінки зміни властивостей та стійкості одержаних різними способами дисперсій срібла, як показчик розмірних змін, було досліджено зміну кислотності свіжеодержаних розчинів срібла протягом зберігання (рис. 4). Плазмохімічно одержані нанодисперсії срібла, на відміну від інших способів, характеризуються відсутністю явної зміни рН при зберіганні.

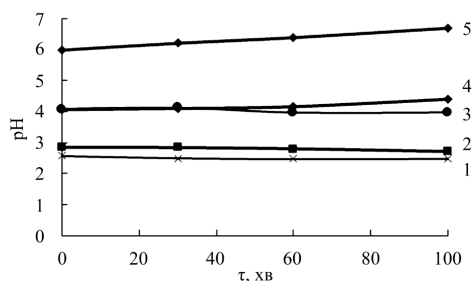


Рис. 4. Залежність кислотності розчинів з різним терміном обробки розрядом плазми від часу зберігання:

1, 2 – плазмохімічне одержання без ($\text{AgNO}_3=0,5$ г/л, $\tau=5$ хв, $I=120$ мА, $P=0,8$ МПа) та в присутності AlgNa ($\text{AgNO}_3=0,5$ г/л, AlgNa=5,0 г/л, $\tau=5$ хв, $I=120$ мА, $P=0,8$ МПа); 3, 4 – хімічне осадження без та в присутності AlgNa ($\text{AgNO}_3=0,5$ г/л, аскорбінова кислота 1,0 г/л, AlgNa=5,0 г/л $\tau=15$ хв); 5 – фотохімічне осадження $\text{AgNO}_3=0,5$ г/л, $\tau=15$ хв)

Характеристики розмірних та морфологічних параметрів нанодисперсій срібла одержаних хімічним та фотохімічним способом на сьогодні достатньо досліджені і деякі наведено в роботах [20, 21]. Представляло науковий інтерес встановлення розмірних характеристик плазмохімічно одержаних наночастинок срібла. За даними електронної мікроскопії під дією плазмового розряду без та в присутності AlgNa (рис. 5) утворюється дисперсна фаза часток до 100 нм. Тверду фазу обох зразків плазмохімічно отриманих нанодисперсій срібла досліджували методом рентгеноструктурного аналізу.

В обох випадках отримані дані (рис. 5) свідчать про присутність рефлексів від кристалографічних площин 111, 200, 220, 311 та 222. Характерні максимуми знаходяться на кутах $38,1^\circ$, $44,3^\circ$, $64,4^\circ$, $77,4^\circ$ та $81,6^\circ$ відповідно, що відповідають металевим часткам срібла згідно з [22].

Як показали дані кількісного виходу наночастинок під час плазмохімічного одержання, альгінат натрію, вірогідно, виступає і як стабілізатор утворених наночастинок, так і додатковий відновник.

Взаємодія AgNP_s з альгінатом натрію підтверджена аналізом ІЧ-спектроскопії (рис. 7). У спектрах альгінату AlgNa пік між $3200\text{--}3600$ cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням зв'язку гідроксильної групи. Піки при 1412 cm^{-1} і 1591 cm^{-1} характеризують $-\text{COO}-$ симетричні і асиметричні деформаційні коливання, відповідно. Малий і розширений пік в діапазоні $1327\text{--}1370$ cm^{-1} можна пояснити зв'язком $\text{C}-\text{O}$. Два піка на довжинах хвиль $1016,5$ cm^{-1} та 1078 cm^{-1} характерні деформаційним коливанням $\text{C}=\text{O}$ та $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Піки поглинання в діапазоні $1030\text{--}1200$ cm^{-1} є характерними природному полісахариду.

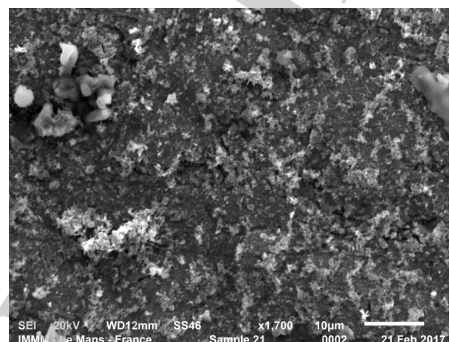
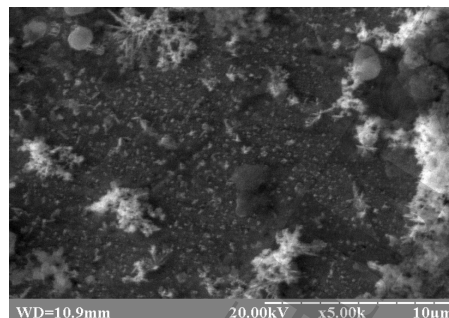


Рис. 5. SEM – зображення плазмохімічно одержаних дисперсій срібла: а – без додавання AlgNa; б – з додаванням AlgNa

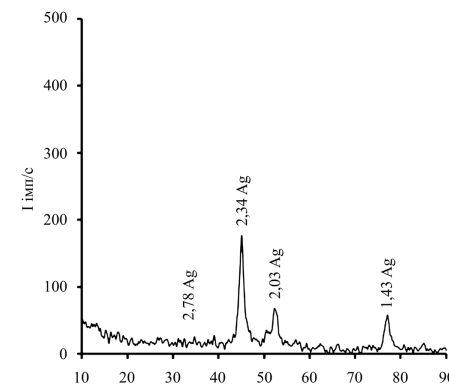
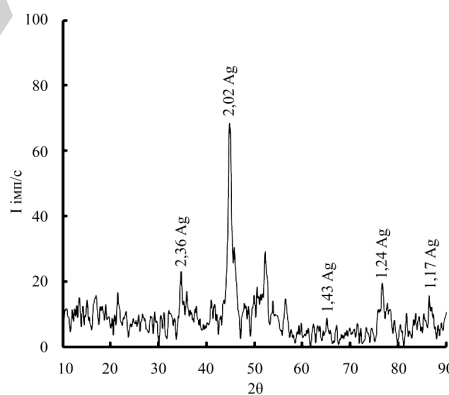


Рис. 6. Рентгенограма плазмохімічно одержаних дисперсій срібла: а – без додавання AlgNa; б – з додаванням AlgNa

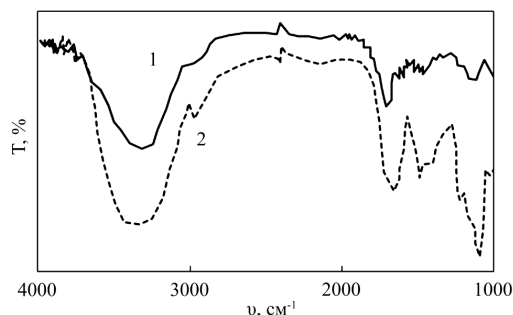
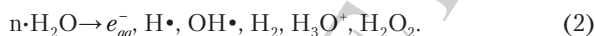


Рис. 7. ІЧ-спектроскопія зразків: 1 – альгінат натрію; 2 – плазмохімічно одержані наночастки срібла в присутності альгінату натрію

Порівнюючи спектр альгінату з $AgNP_s/Alg$, можна спостерігати значне зміщення положення хвилі від 1591 cm^{-1} для альгінату до 1640 cm^{-1} для $AgNP_s$, зі зменшенням інтенсивності. Цей зсув підтверджує взаємодію кисню карбоксильних груп в структурі альгінату з $AgNP_s$. Зсув піку в інтервалі $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ був незначним, але зменшення інтенсивності було різким. Зміна положення та інтенсивності пов'язана з ймовірною взаємодією $AgNP_s$ і гідроксильних груп альгінату. Одиночний, розширений пік від 1017 до 1084 cm^{-1} можна віднести до хімічного перетворення в процесі відновлення Ag^+ до Ag^0 [23].

6. Обговорення результатів дослідження плазмохімічного одержання нанодисперсій срібла

В роботі [13] достовірно встановлено, що при обробці водних розчинів контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою в оброблюваному середовищі генерується велика кількість реакційно-здатних часток. А саме: вільних і сольватованих електронів, протонів, радикалів, заряджених і збуджених атомів і молекул (2). Процеси взаємодії протікають в нерівноважних умовах, обумовлених неравноважністю плазмового розряду і необоротністю процесів взаємодії радикальних частинок, як в газовій, так і в рідкій фазах.



Як відомо, сольватований електрон e_{aq}^- та $\text{H}\cdot$ сильні окисники: $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/e_{aq}^-) = 2.87\text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}\cdot) = 2.3\text{ V}$. Останні легко відновлюють іони металу до нульвалентного стану (4). Нейтральні атоми Ag^0 реагують з надлишком іонів Ag^+ і утворювати Ag_2^+ (5). Таким чином, процес агрегування не припиняється і призводить до утворення наночасток срібла (6).



Для попередження агрегації дисперсій срібла та підвищення ефективності виходу часток під час отримання застосовують реагенти стабілізатор/відновник.

Аналіз закордонних наукових робіт зазначають ефективність застосування альгінату натрію для одержання стабільних наночасток срібла та матеріалів, що характеризуються антибактеріальними властивостями. Крім того, перевагою застосування альгінату натрію є його екологічність та сумісність для фармацевтичних, біомедичних та інших застосувань. Зважаючи на зазначені властивості альгінату натрію, досліджували плазмохімічне одержання колоїдних розчинів наночасток срібла в присутності альгінату натрію як реагенту стабілізатора/відновника. На підставі отриманих експериментальних даних запропоновано наступний механізм одержання $AgNP_s$ в розчині альгінату натрію при опроміненні розрядом КНП (рис. 8).

Для формування $AgNP_s$ загальноприйнятий механізм передбачає двостадійний процес, тобто утворення атома а потім полімеризацію атомів. На першому етапі частина іонів металу в розчині відновлюється доступними відновлювальними групами. Утворені таким чином атоми діють як центри зародження та каталізують відновлення залишків іонів металів, присутніх у об'ємі розчину. У порівнянні з іншими водорозчинними полімерами, альгінат це аніонний полімер з високою щільністю заряду, негативно заряджений альгінат полегшує залучення позитивно заряджених іонів срібла до полімерних ланцюгів, які потім відновлюються за допомогою існуючих групи. Заздалегідь сформовані атоми срібла адсорбують Ag^+ на поверхні через димеризацію або зв'язок з надлишком іонів через енергію зв'язку між атомами металу. Поверхневі іони знову зменшуються, згодом атоми зливаються, що призводить до утворення металевих кластерів. Таким чином, процес агрегування не припиняється і призводить до утворення більших частинок.

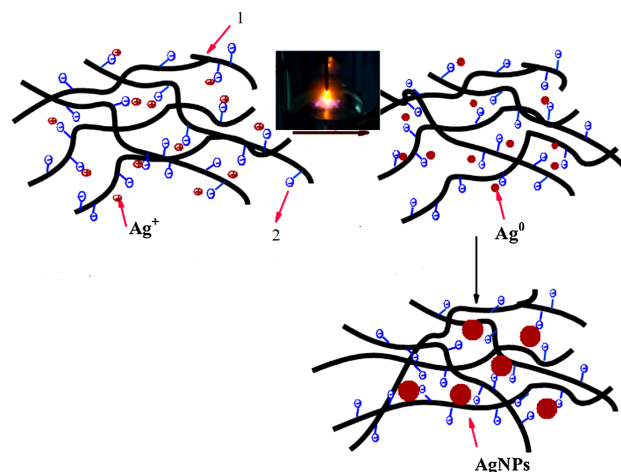


Рис. 8. Схема одержання $AgNP$ в розчині альгінату натрію під дією розряду КНП: 1 – полімерний ланцюг альгінату; 2 – карбоксильний аніон

Процес стабілізується за допомогою присутності альгінату натрію, запобігаючи подальшій коалесценції. Вірогідно металеві кластери, будуть закріплені через міцні зв'язки між поверхнею $AgNP_s$ і атомом «О» функціональної групи (COO^- та OH) альгінату натрію [23]. Відтак, негативний поверхневий заряд карбоксильних груп альгінату стабілізує наночастки срібла проти агрегації, за рахунок електростатичних та стеричних ефектів.

Таким чином, завдяки комплексному впливу активних сполук розряду плазми досягається майже повна ступінь відновлення іонів аргентуму у розчині до металевого срібла. При цьому, одночасна присутність реагенту стабілізатора альгіната натрію у розчині попереджає агрегування сформованих часток. В результаті є можливим отримання дисперсій срібла з розміром часток до 100 нм. Отримані дисперсії є екологічно чистими та характеризуються стабільністю при зберіганні. Це дозволить розширити галузі їх використання і підвищити антимікробну функціональність матеріалів на їх основі а також отримати матеріали на їх основі з поліфункціональними властивостями і підвищити конкурентну спроможність відомих матеріалів.

Дослідження проведені із застосуванням широкого спектру методів аналізу. Можливість і ефективність використання розряду плазми для керування формування наночасток срібла підтверджена також кількісними показниками виходу часток. Наведені розмірні та морфологічні характеристики.

Для більш детальної характеристики плазмохімічно отриманих наночасток срібла доцільним було визначення розподілення за розміром та характеристика антимікробних властивостей дисперсій.

Оптимізуючими факторами плазмохімічного впливу на водні розчини є: сила струму розряду, тиск в реакторі, тривалість дії плазми, концентрація розчинів, температура і кислотність розчинів. Подальші дослідження можуть бути спрямовані на визначення впливу цих факторів на формування нанодисперсій срібла. Імовірно розвитком можуть бути також дослідження впливу зазначених параметрів на антимікробні властивості отриманих дисперсій срібла. Основним трудно-

щами подальших досліджень є перехід від лабораторного реактору дискретного типу до промислового зразка проточного типу.

7. Висновки

1. Встановлено можливість застосування розряду контактної нерівноважної низькотемпературної плазми як інструменту одержання нанодисперсій срібла з водних розчинів AgNO_3 . Визначено ефективність плазмохімічного одержання без використання додаткових реагентів відновників та в присутності реагенту-стабілізатору – альгіату натрію. Більш ефективним є проведення процесу в присутності стабілізатора.

2. Встановлено, що вихід наночасток срібла при плазмохімічному одержанні вище на 1,5–2 % та 75–78 % порівняно з традиційним методом хімічного відновлення в розчинах та фотохімічного осадження, відповідно. При цьому тривалість процесу синтезу зменшено майже в 3 рази. Встановлено, що введення стабілізатора альгіату натрію сприяє збільшенню виходу срібних наночасток та дозволяє отримати стабільні колоїдні розчини срібла.

3. Формування нанодисперсій срібла під дією плазмового розряду характеризується присутністю піка $\lambda_{\text{макс}} = 400\text{--}420$ нм. Утворення наночасток срібла підтверджено рентгеноструктурним аналізом. Мікроскопічні дослідження (SEM) свідчать, що розмір утворених часток срібла до 100 нм. Запропоновано схему одержання наночасток срібла в розчині альгіату натрію під дією розряду плазми.

Література

1. Abou El-Nour, K. M. M. Synthesis and applications of silver nanoparticles [Text] / K. M. M. Abou El-Nour, A. Eftaiha, A. Al-Warthan, R. A. A. Ammar // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2010. – Vol. 3, Issue 3. – P. 135–140. doi: 10.1016/j.arabjc.2010.04.008
2. Rai, M. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials [Text] / M. Rai, A. Yadav, A. Gade // *Biotechnology Advances*. – 2009. – Vol. 27, Issue 1. – P. 76–83. doi: 10.1016/j.biotechadv.2008.09.002
3. Marambio-Jones, C. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment [Text] / C. Marambio-Jones, E. M. V. Hoek // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2010. – Vol. 12, Issue 5. – P. 1531–1551. doi: 10.1007/s11051-010-9900-y
4. Krutyakov, Yu. A. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects [Text] / Yu. A. Krutyakov, A. A. Kudrinskiy, A. Yu. Olenin, G. V. Lisichkin // *Russian Chemical Reviews*. – 2008. – Vol. 77, Issue 3. – P. 233–257. doi: 10.1070/rc2008v077n03abeh003751
5. Saito, G. Nanomaterial Synthesis Using Plasma Generation in Liquid [Text] / G. Saito, T. Akiyama // *Journal of Nanomaterials*. – 2015. – Vol. 2015. – P. 1–21. doi: 10.1155/2015/123696
6. Mariotti, D. Microplasmas for nanomaterials synthesis [Text] / D. Mariotti, R. M. Sankaran // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. – Vol. 43, Issue 32. – P. 323001. doi: 10.1088/0022-3727/43/32/323001
7. Richmonds, C. Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations [Text] / C. Richmonds, R. M. Sankaran // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 93, Issue 13. – P. 131501. doi: 10.1063/1.2988283
8. Chen, Q. Rapid synthesis of water-soluble gold nanoparticles with control of size and assembly using gas-liquid interfacial discharge plasma [Text] / Q. Chen, T. Kaneko, R. Hatakeyama // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – Vol. 521. – P. 113–117. doi: 10.1016/j.cplett.2011.11.065
9. Koo, I. G. Platinum nanoparticles prepared by a plasma-chemical reduction method [Text] / I. G. Koo, M. S. Lee, J. H. Shim, J. H. Ahn, W. M. Lee // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – Vol. 15, Issue 38. – P. 4125. doi: 10.1039/b508420b
10. Chiang, W.-H. Microplasma synthesis of metal nanoparticles for gas-phase studies of catalyzed carbon nanotube growth [Text] / W.-H. Chiang, R. M. Sankaran // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 91, Issue 12. – P. 121503. doi: 10.1063/1.2786835

11. Chiang, W.-H. Synergistic Effects in Bimetallic Nanoparticles for Low Temperature Carbon Nanotube Growth [Text] / W.-H. Chiang, R. M. Sankaran // *Advanced Materials*. – 2008. – Vol. 20, Issue 24. – P. 4857–4861. doi: 10.1002/adma.200801006
12. Sato, S. Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid [Text] / S. Sato, K. Mori, O. Ariyada, H. Atsushi, T. Yonezawa // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206, Issue 5. – P. 955–958. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.110
13. Pivovarov, A. A. Contact nonequilibrium plasma as a tool for treatment of water and aqueous solutions: Theory and practice [Text] / A. A. Pivovarov, A. V. Kravchenko, A. P. Tishchenko, N. V. Nikolenko, O. V. Sergeeva, M. I. Vorob'eva, S. V. Treshchuk // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2015. – Vol. 85, Issue 8. – P. 1339–1350. doi: 10.1134/s1070363215050497
14. Frolova, L. Non-equilibrium Plasma-Assisted Hydrophase Ferritization in Fe^{2+} - Ni^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- System [Text] / L. Frolova, A. Pivovarov, E. Tsepich // *Springer Proceedings in Physics*. – 2016. – P. 213–220. doi: 10.1007/978-3-319-30737-4_18
15. Воробійова, М. І. Синтез наночасток золота з водних розчинів тетрахлороаурату (III) водня плазмохімічним способом [Текст] / М. І. Воробійова, О. А. Півоваров, В. І. Воробійова, Л. А. Фролова // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2014. – Т. 4, № 5 (70). – С. 39–44. doi: 10.15587/1729-4061.2014.26262
16. Сергеева, О. В. Получение наноразмерных частиц серебра в водном растворе под действием контактной неравновесной низкотемпературной плазмы [Текст] / О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров // *Вісник НТУ «ХПІ»*. – 2015. – № 22 (1131). – С. 10–13.
17. Ershov, B. G. Silver atoms and clusters in aqueous solution: absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing Ag^+ ions [Text] / B. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, A. Fojtik // *The Journal of Physical Chemistry* – 1993. – Vol. 97, Issue 18. – P. 4589–4594. doi: 10.1021/j100120a006
18. Baetzold, R. C. Silver–Water Clusters: A Theoretical Description of $\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ for $n=1-4$; $m=1-4$ [Text] / R. C. Baetzold // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119, Issue 15. – P. 8299–8309. doi: 10.1021/jp512556g
19. Treguer, M. Fluorescent silver oligomeric clusters and colloidal particles [Text] / M. Treguer, F. Rocco, G. Lelong, A. Le Nestour, T. Cardinal, A. Maali, B. Lounis // *Solid State Sciences*. – 2005. – Vol. 7, Issue 7. – P. 812–818. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.01.017
20. Abdel-Halim, E. S. Utilization of hydroxypropyl cellulose for green and efficient synthesis of silver nanoparticles [Text] / E. S. Abdel-Halim, S. S. Al-Deyab // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – Vol. 86, Issue 4. – P. 1615–1622. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.072
21. Bogle, K. A. Silver nanoparticles: synthesis and size control by electron irradiation [Text] / K. A. Bogle, S. D. Dhole, V. N. Bhoraskar // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17, Issue 13. – P. 3204–3208. doi: 10.1088/0957-4484/17/13/021
22. Qin, Y. Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction [Text] / Y. Qin, X. Ji, J. Jing, H. Liu, H. Wu, W. Yang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – Vol. 372, Issue 1-3. – P. 172–176. doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.10.013
23. Theivasanthi, T. Electrolytic Synthesis and Characterization of Silver Nanopowder [Text] / T. Theivasanthi, M. Alagar // *Nano Biomedicine and Engineering*. – 2012. – Vol. 4, Issue 2. doi: 10.5101/nbe.v4i2.p58-65
24. Mohan, Y. M. Preparation of acacia-stabilized silver nanoparticles: A green approach [Text] / Y. M. Mohan, K. M. Raju, K. Sambasivudu, S. Singh, B. Sreedhar // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 106, Issue 5. – P. 3375–3381. doi: 10.1002/app.26979