

УДК 66:661.49:004.942

**О. В. СЕРГЕЕВА, А. А. ПИВОВАРОВ****ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОНТАКТНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ**

В данной работе исследовалось влияние процесса плазмохимической обработки водных растворов, содержащих ионы серебра, на образование наноразмерных частиц серебра, их размеры и характер их изменения в заданном временном промежутке. Даны рекомендации к повышению устойчивости частиц путем введения стабилизирующих добавок. Полученные результаты планируется использовать для создания уточненной математической модели процесса плазмохимической обработки жидких сред.

**Ключевые слова:** неравновесная плазма, разряд, жидкий катод, пониженное давление, водный раствор.

**Введение.** Наноразмерные частицы серебра находят широкое применение в различных технологиях. Благодаря высокоразвитой поверхности, уникальным оптическим и биологическим свойствам, они активно применяются в оптике, аналитической химии, биологии и медицине [1, 2]. В работе [3] указывается на перспективность использования наночастицы серебра в плазмонике. В работе [4] отмечена возможность использования наночастиц серебра для создания метаматериалов – материалов, обладающих отрицательным коэффициентом оптического преломления. Также [5] наночастицы серебра используются в процессах получения токопроводящих дорожек и слоев на диэлектрических подложках. При этом, несмотря на большое количество работ, посвященных получению наночастиц серебра, продолжается поиск и разработка новых методов их синтеза.

**Анализ литературных данных и постановка проблемы.** На сегодняшний день предложено значительное число различных методов получения наноразмерных частиц серебра [1–11].

Одним из перспективных методов получения наночастиц является метод на основе восстановления ионов металла из водного раствора его соли осуществляют контактной неравновесной низкотемпературной плазмой (КНП) [8].

Многие современные технологии основаны на использовании контактной неравновесной низкотемпературной плазмы (КНП). Такая плазма может быть создана с помощью различных типов разряда (коронным, барьерным или тлеющим). Разряды, в которых в качестве электродов (одного или обоих) используется слабопроводящая жидкость (водные растворы, электролиты, техническая и водопроводная вода) позволяют генерировать сильно неравновесную плазму с высокой концентрацией химически активных радикалов при различных давлениях. В свою очередь, потоки энергии и химически активных частиц разряда могут воздействовать на состояние жидкого электрода, вызывая в нем различные физико-химические процессы, что делает перспективным использование КНП для обработки жидких сред с целью изменения их свойств и получения новых соединений.

Таким образом, изучение процессов, приводящих к получению наноразмерных соединений серебра при плазмохимической обработке растворов, их характеристики и устойчивость являются основой для разработки метода плазмохимического получения

наноразмерных соединений серебра и получения данных для проверки адекватности математических моделей, разрабатываемых на основе теоретических закономерностей.

**Цель и задачи исследования.** Целью данной работы являлось определение характеристик частиц, полученных в водных растворах при обработке КНП.

Задачами, решение которых необходимо для достижения данной цели, являются: задача получить водные дисперсии серебра с различными размерами наночастиц; провести оценку влияния процессов, связанных с плазмохимической обработкой водных растворов на размерные характеристики наночастиц и их устойчивость;

**Материалы и методы исследования.** В качестве объектов исследования использовались растворы  $\text{AgNO}_3$  в дистиллированной воде.

Спектры поглощения частиц серебра регистрировали на спектрофотометре СФ-2000, используя кюветы толщиной 10 мм; в луч сравнения помещали кювету с дистиллированной водой.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на установке ДРОН 3.

Процесс восстановления проводился в лабораторной установке, включающей в себя реактор с рубашкой водяного охлаждения, с расположенным в верхней (газовой) части анодом и катодом, погруженным в раствор. В реакторе поддерживалось давление порядка 10–20 кПа. Расстояние между анодом и поверхностью жидкости не превышало 7 мм. Образующийся в результате пробоя столб плазмы является инструментом обработки.

**Результаты исследований процесса получения наноразмерных частиц серебра при плазмохимической обработке водных растворов.** Обработка проводилась после откачки газовой фазы до 15–20 кПа. На рис. 1 представлен процесс обработки свежеприготовленного модельного раствора  $\text{AgNO}_3$ , с содержанием серебра 500 мг/л. Время обработки составило 120с. Сила тока 120 мА. Как видно из табл.1, процесс начинается сразу после пробоя, с образования темных частиц серебра на границе раздела фаз газ-жидкость. В дальнейшем они распределяются по всему объему реактора, продолжая реагировать с активными частицами и радикалами, образуя более тяжелую фракцию, которая оседает на дне реактора.

Несколько иная картина наблюдается при использовании старых модельных растворов (приготов-

© О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров

ленных за 1 неделю и более до начала процесса обработки, и хранящиеся в темноте).

Визуальное наблюдение за системой дает пред-варительные и общие закономерности относительной устойчивости исследуемой дисперсии. Зафиксированы изменения окраски системы и/или образования осадка в ней. Для частиц серебра цвет систем от красного (желто-коричневого) меняется до серого и даже черного (рис. 3). При этом более крупные частицы окрашены в черный цвет, а более мелкие в светлоресничевый.

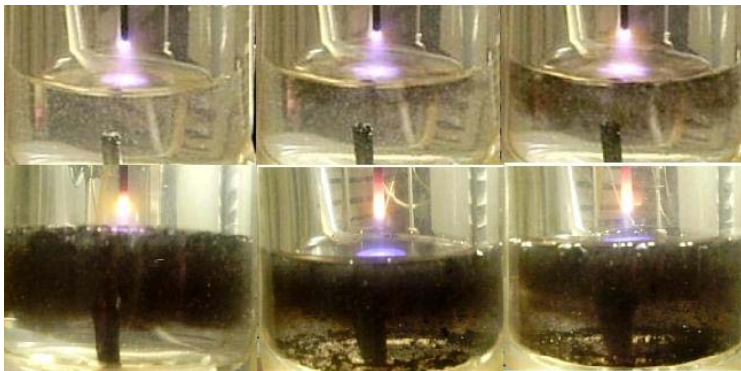


Рис. 1 – Обработка свежеприготовленного модельного раствора  $\text{AgNO}_3$ , с содержанием серебра 500 мг/л, время обработки 0,1с, 1с, 2с – верхний ряд, 40с, 90с, 130 с – нижний ряд

Таблица 1 – Характеристики процесса образования частиц серебра в модельном растворе  $\text{AgNO}_3$  при обработке КНП

Время обработки, с	Процент заполнения объема жидкой фазы реактора частицами дисперсной фазы
0,1	Менее 1 %
1	5 %
30	30 %
60	50 %
90	70 %
120	95 %
150	Начало образование осадка на катоде

Для определения характеристик наночастиц в водных дисперсиях использовалась спектроскопия в ультрафиолетовой (УФ), видимой и ИК областях. Ре-

зультаты данных исследования, приведены в табл. 2. Для определения состава сухого осадка использовался рентгеноструктурный анализ. Спектр поглощения водной дисперсии серебра в УФ и видимой областях имеет характерный пик в области 430–440 нм и пики в области длин волн 230–235 и 520–560 нм. В работе [7] проводилось сопоставление спектра поглощения водной дисперсии серебра с УФ-спектрами поглощения, рассчитанными для кластерной модели  $\text{Ag}_{12}\text{-3O}$ , включающей катионную вакансию на поверхности Ag (111), с использованием в качестве прототипа слоистого оксида серебра [10]. Отмечено, что полученные [7] плечо на 230–250 нм и широкий пик на 380–440 нм можно отнести к металлическому серебру. При этом, согласно теории [9] спектр поглощения металлических частиц серебра диаметром 20–30 нм имеет максимум поглощения при 440 нм. Также в работе [7] отмечено наличие плеча на 520–560 нм, которое авторы соотносят с пиками 515 и 565 нм в рассчитанном спектре для кластеров, моделирующих окисленную поверхность серебра, при этом наличие плеча, а не пиков в данной области спектра свидетельствует о малой концентрации оксида серебра на поверхности частиц [7]. Полученный в нашем случае пик 525 нм свидетельствует об образовании большей концентрации оксидов на поверхности частиц в результате старения растворов, обработанных КНП.

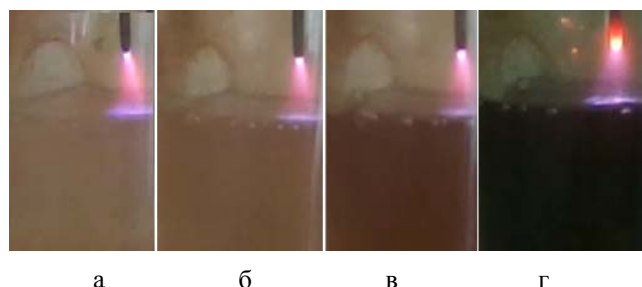


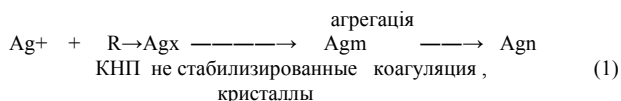
Рис. 2 – Обработка старого модельного раствора  $\text{AgNO}_3$ , с содержанием серебра 250 мг/л, а, б, в – время обработки 30, 60, 90с, г – время обработки 300с

Таблица 2 – Характеристики водных растворов, содержащих частицы серебра и обработанных КНП

Длительность старения, ч	Спектр поглощения	Длина волны, нм	Спектр поглощения	Длина волны, нм
Без обработки	2,4847	230	-	-
Растворы, длительность обработки КНП - 300с				
1,0	2,5741	230	0,6313	430
2,0	2,5799	230	0,6199	440
7 сут*	2,5901	230	0,4638	525

\*исследовался раствор, выпавший в результате агрегации частиц осадок, не учитывался.

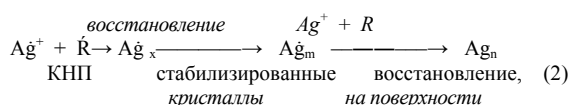
Таким образом, можно отметить, что для синтезированных под действием КНП наночастиц серебра характерна высокая скорость окисления и агрегации, которые в общем виде можно представить следующим образом:



где  $\text{Ag}_x$  – кластеры серебра,  $\text{Ag}_m$  – первичные частицы,  $\text{Ag}_n$  – конечные частицы, R – восстановитель.

Полученные рентгенограммы сухого осадка показывают наличие значительного количества оксидов серебра в результате дополнительного окисления частиц серебра при сушке. В зависимости от методов сушки дисперсность частиц может варьироваться в пределах от  $10^{-6}$  до  $10^{-8}$  м.

Для повышения стабильности коллоидных растворов серебра наночастицы можно стабилизировать [11], соединениями, адсорбируются на поверхности частиц и контролируют их рост и агрегацию по следующему механизму:



где  $\text{Ag}_x$  – кластеры серебра,  $\text{Ag}_m$  – первичные частицы, стабилизированные полимером частицы,  $\text{Ag}_n$  – конечные частицы, R – восстановитель.

**Обсуждение результатов исследований получения наноразмерных частиц серебра в результате обработки КНП.** Анализируя полученные данные, можно отметить следующие особенности: при обработке свежих и старых модельных растворов наблюдается отличие при протекании процесса – в первом случае идет более быстрый переход к образованию частиц более крупных размеров (тенденция к агрегации), а во втором случае процесс получается растянутым во времени с тенденцией к образованию значительно меньших частиц, о чем свидетельствует характер изменения окраски растворов при обработке КНП.

Очевидно, это связано с процессом дегазации в старом растворе и образованием более устойчивых связей ионов серебра с водными кластерами.

Полученные данные использовались для построения общей математической модели, учитывающей образование наноразмерных частиц.

При учете процесса образования наночастиц в водном растворе использовали подходы, применяемые при моделировании процессов кристаллизации малорастворимых веществ, представленные в работе Э.М. Кольцова [12], основанные на представлении о кластерах, как устойчивых образованиях, которые формируются в пересыщенном растворе в ходе серии бимолекулярных реакций между ионами или молекулами растворенного вещества.

**Выводы.** В результате проведенных исследований получены водные дисперсии наноразмерных частиц серебра, оценка изменения окраски растворов и спектров поглощения позволяют сделать вывод о наличии в растворе после обработки КНП как металлических, размер которых варьируется от 3–5 нм (пик спектра поглощения 230 нм) до 20–30 нм (пик спектра поглощения 430–440 нм), так и оксидных частиц серебра (пик спектра поглощения 525 нм).

Для повышения стабильности наночастиц в растворах серебра, обработанных КНП, наночастицы предлагается стабилизировать полимерными соединениями, которые адсорбируются на поверхности частиц и контролируют их рост и агрегацию.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволяют использовать полученные данные для составления математической модели, учитывающей наряду с концентрационными изменениями компонентов раствора при обработке КНП, процесс образования наноразмерных частиц.

**Список литературы:** 1. Wiley, B. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver [Text] / B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia // Chem. Eur. J. - 2005. - V. 11, № 2. - P. 454-463. 2. Chen, G. Measuring Ensemble-Averaged Surface-Enhanced Raman Scattering in the Hotspots of Colloidal Nanoparticle Dimers and Trimers [Text] / G. Chen, Y. Wang, M. Yang, J. Xu, S. J. Goh, M. Pan, H. Chen // J. Am. Chem. Soc. - 2010. - V. 132. - P. 3644-3645. 3. Rycenga, M. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic [Text] / M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia // AP. lications Chem. Rev. - 2011. - V. 111, № 6. - P. 3669-3712. 4. Yao, J. Design fabrication and characterization of indefinite metamaterials of nanowires [Text] / J. Yao, Y. Wang, K.-T. Tsai, Z. Liu, X. Yin, G. Bartal, A. M. Stacy, Y.-L. Wang, X. Zhang // Phil. Trans. R. Soc. A. - 2011. - V. 369. - P. 3434-3446. 5. Curtis, C. J. Direct Write Metallizations for Ag and Al [Text] / C. J. Curtis, A. Miedaner, T. Rivkin, J. Alleman, D. L. Schulz, D. S. Ginley // MRS Proceedings. - 2000. - V. 624. - P. 59-64. 6. Кузьмина, Л. Н. Получение наночастиц серебра методом химического восстановления [Текст] / Л. Н. Кузьмина, Н. С. Звиденцова, Л. В. Колесников // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. - 2007. - Т. XXX, № 8. - С. 7-12. 7. Сергеев, Б. М. Получение наночастиц серебра в водных растворах полиакриловой кислоты [Текст] / Б. М. Сергеев, М. В. Кирюхин, А. Н. Прусов, В. Г. Сергеев // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. - 1999. - Т. 40, №2. - С. 129-133. 8. Сергеева, О. В. Восстановление ионов серебра из водного раствора путем его плазмохимической обработки [Текст] / О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров, Л. А. Фролова, Т. Н. Дубовик // Mater. VIII Mezinárodní vědecko – praktická conference «Přední vědecké novinky – 2012», 27 srpna - 05 září 2012 roku. Chemie a chemická technologie zemědělství. Praha. - P. 27 – 30. 9. Skillman, D. C. Effect of Particle Shape on the Spectral Absorption of Colloidal Silver in Gelatin [Text] / D. C. Skillman, C. R. Berry // The Journal of Chemical Physics. - 1968. - V. 48. - P. 3297-3304. 10. Рогач, А. Л. Образование высокодисперсного серебра при восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$  в водных растворах [Текст] / А. Л. Рогач, В. Н. Хвалюк, В. С. Гуринов // Коллоидный журнал. - 1994. - Т. 56, №12. - С. 276-278. 11. Патент UA №06343 на корисну модель від 10.12.2014. МПК (2014.01) B01J 13/00, Заявка u2014 12650, дата подання 10.06.2014. Спосіб отримання колоїдного розчину наночастинок срібла / Пивоваров О. А., Воробйова М. І., Сергеева О. В. Опубл. 10.12.2014, Бюл. №23. 12. Кольцова, Э. М. Алгоритмизация задач нелинейной динамики в процессах массовой кристаллизации из растворов [Текст] / Э. М. Кольцова, Л. С. Гордеев, А. В. Агатица // Программные продукты и системы. - 1998. - №1. - С. 29-35.

**Bibliography (transliterated):** 1. Wiley, B., Sun, Y., Mayers, B., Xia, Y. (2005). Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. Chem. Eur. J., 11, 2, 454-463. 2. Chen, G., Wang, Y., Yang, M., Xu, J., Goh, S. J., Pan, M., Chen, H. (2010). Measuring Ensemble-Averaged Surface-Enhanced Raman Scattering in the Hotspots of Colloidal Nanoparticle Dimers and Trimer. J. Am. Chem. Soc., 132, 3644-3645. 3. Rycenga, M., Cobley, C. M., Zeng, J., Li, W., Moran, C. H., Zhang, Q., Qin, D., Xia, Y. (2011). Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic. APlications Chem. Rev., 111, 6, 3669-3712. 4. Yao, J., Wang, Y., Tsai, K.-T., Liu, Z., Yin, X., Bartal, G., Stacy, A. M., Wang, Y.-L., Zhang, X. (2011). Design. fabrication and characterization of indefinite metamaterials of nanowires. Phil. Trans. R. Soc. A., 369, 3434-3446. 5. Curtis, C. J., Miedaner, A., Rivkin, T., Alleman, J., Schulz, D. L., Ginley, D. S. (2000). Direct Write Metallizations for Ag and Al. MRS Proceedings, 624, 59-64. 6. Kuzmina, L. N., Zvidencova, N. S., Kolesnikov, L. V. (2007). nanochastic serebra metodom ximicheskogo vosstanovleniya. Zhurnal Rossijskogo ximicheskogo obshhestva im. D. I. Mendeleeva, XXX, 8, 7-12. 7. Sergeev, B. M., Kiryuxin, M. V., Prusov, A. N. Sergeev, V. G. (1999). Poluchenie nanochastic serebra v vodnyx rastvorax poliakrilovoj kisloty. Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 2. Ximiya, 40, 2, 129-133. 8. Sergeeva, O. V., Pivovarov, A. A., Frolova, L. A., Dubovik, T. N. (2012). Vosstanovlenie ionov serebra iz vodnogo rastvora putem ego plazmoximicheskoy obrabotki. Materialy viii Mezinárodní vědecko – praktická conference «Přední vědecké novinky, 2012», 27 srpna - 05 září 2012 roku. Dil 9. Ekologie. Chemie a chemická technologie zemědělství. Praha, 27 – 30. 9. Skillman, D. C., Berry, C. R. (1968). Effect of Particle Shape on the Spectral Absorption of Colloidal Silver in Gelatin. The Journal of Chemical Physics, 48, 3297-3304. 10. Rogach, A. L., Xvalyuk, V. N., Gurin, V. S. (1994). Obrazovanie vysokodispersnogo serebra pri vosstanovlenii ionov  $\text{Ag}^+$  v vodnyx rastvorax. Kolloidnyj zhurnal, 56, 12, 276-278. 11. Chekman, I. S., Movchan, B. A., Zagorodnyj, M. I. [i dr.] (2008). Nanosrebro: tehnologii polucheniya, farmakologicheskie svojstva, pokazaniya k

primeneniyu. Preparati i tehnologii, 5, 32-40. 12. Kolcova, E. M., Gordeev, L. S., Agatina, A. V. (1998). Algoritmizaciya zadach

nelinejnoj dinamiki v processax massovoj kristallizacii iz rastvorov. Programmnye produkty i sistemy, 1, 29-35.

Надійшла (received) 07.06.2015

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Сергеева Ольга Вячеславовна** – докторант, ГВУЗ Украинский государственный химико-технологический университет, кафедра технологии неорганических веществ и экологии, E-mail: ov.sergeeva@mail.ru

**Сергеева Ольга Вячеславовна** – докторант, ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, кафедра технології неорганічних речовин та екології, E-mail: ov.sergeeva@mail.ru

**Sergeyeva Olga**, Candidate of Technical Sciences, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dep. of inorganic matter technology and ecology E-mail: ov.sergeeva@mail.ru

**Пивоваров Александр Андреевич** – профессор, ГВУЗ Украинский государственный химико-технологический университет, кафедра технологии неорганических веществ и экологии, E-mail: apivo@ua.fm

**Пивоваров Александр Андрійович** – професор, ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет кафедра технології неорганічних речовин та екології, E-mail: apivo@ua.fm

**Pivovarov Alexander**, Doctor of Technical Sciences, Professor, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dep. of inorganic matter technology and ecology, E-mail: apivo@ua.fm