

**ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМЫ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ
НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ
ГИБРИДНЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

**EFFECT OF COLD ATMOSPHERIC PLASMA TREATMENT ON THE OPTICAL
PROPERTIES OF PLASMONIC NANOPARTICLES FROM HYBRIDE
PHOTOCATAYSTS FOR DEGRADATION OF AQUEOUS ORGANIC POLLUTANTS**

**А. А. Щербович^{1,2,3}, В. А. Люшкевич³,
Н. А. Савастенко^{1,2}, И. И. Филатова³, С. А. Маскевич^{1,2}
А. А. Shcherbovich^{1,2,3}, V. A. Lyushkevich³,
N. A. Savastenko^{1,2}, I. I. Filatova³, S. A. Maskevich^{1,2}**

¹Белорусский государственный университет, БГУ, г. Минск, Республика Беларусь

²Учреждение образования «Международный государственный экологический университет
имени А. Д. Сахарова» Белорусского государственного университета, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ,
г. Минск, Республика Беларусь
scherbovich.a.a@gmail.com

³Институт физики НАН Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь,

¹Belarusian State University, BSU, Minsk, Republic of Belarus

²International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, ISEI BSU,
Minsk, Republic of Belarus,

³B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

Применение плазменных методов для синтеза эффективных плазмонных фотокатализаторов для разложения органических примесей в водных средах ограничено из-за недостатка понимания процессов влияния плазмы на свойства плазмонных наночастиц. В данной работе было исследовано влияние холодной плазмы, создаваемой в диэлектрическом барьерном разряде в воздухе, на оптические свойства наночастиц серебра (Ag). Нанесенные на кварцевые подложки серебряные наночастицы подвергались воздействию плазмы в течение различных периодов времени. Для оценки влияния плазмы на плазмонные свойства наночастиц серебра использовался метод фотометрии.

The use of plasma-assisted synthesis of effective plasmonic photocatalysts for degradation of aqueous organic pollutants is limited by a lack of understanding of the effects of plasma treatment on the properties of plasmonic nanoparticles. In this study, the effect of cold atmospheric plasma on the optical properties of plasmonic silver (Ag) nanoparticles was investigated. Silver nanoparticles were deposited on quartz surfaces and treated by dielectric barrier discharge plasma for various time. The plasma treated Ag nanoparticles were characterized using UV-visible spectroscopy technique.

Ключевые слова: наночастица, Ag, серебряные наночастицы, плазмонная наночастица, плазмонный фотокатализатор, плазма, плазменная обработка, диэлектрический барьерный разряд, ДБР.

Keywords: nanoparticle, Ag, silver nanoparticles, plasmonic nanoparticles, plasmonic photocatalyst, plasma, plasma treatment, dielectric barrier discharge, DBD.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2022-2-205-208>

Загрязнение пресных вод стойкими органическими соединениями, способными проникать в пищевые цепи и вызывать различные заболевания, включая онкологические, является серьезной экологической проблемой [1–2]. Гетерогенный фотокатализ под действием ультрафиолетового и видимого излучения в присутствии полупроводниковых катализаторов является одним из эффективных способов очистки водных сред от органических примесей, источниками которых являются фармакологические производства, учреждения, использующие фармакологическую продукцию, а также предприятия (текстильные, кожевенные, полиграфические, производители косметики и парфюмерии и т. д.), использующие в технологических процессах различные органические красители [1, 2]. Однако более широкое применение фотокатализа для разложения (фотодеградации) органических примесей в промышленных масштабах ограничено из-за недостаточной эффективности существующих фотокатализаторов [1, 2]. Одним из способов повышения фотокаталитической активности полупроводниковых материалов,

в частности диоксида титана (TiO_2) и оксида цинка (ZnO), является их допирование плазмонными наночастицами и замена термической стадии обработки в процессе синтеза материалов плазменной обработкой [3, 4].

В предыдущих работах [3, 4] было установлено, что допирование фотокатализаторов на основе оксида цинка плазмонными наночастицами серебра с последующей обработкой гибридных фотокаталитических систем ZnO /плазмонная наночастица в плазме диэлектрического барьерного разряда приводит к повышению их фотокаталитической активности в реакциях фотодегradации метилового оранжевого, симулирующего промышленные отходы, содержащие органические красители, и кофеина бензоата натрия, симулирующего фармакологические отходы. Было установлено, что эффективность плазмонных гибридных фотокаталитических систем зависит от значения эффективной энергии E_{eff} , поглощенной материалом за время обработки в плазме. Наиболее эффективным оказался фотокатализатор, обработанный в плазме диэлектрического барьерного разряда при значении $E_{\text{eff}} = 18000$ Дж. Установлено, что обработка фотокатализаторов в плазме при оптимальных условиях повышает их эффективность, выраженную в терминах константы скорости реакции, в 1,7 раз. В то же время было показано, что допирование ZnO наночастицами серебра без последующей обработки в плазме приводит к снижению фотокаталитической активности. Также установлено, что допирование ZnO плазмонными наночастицами с последующей плазменной обработкой существенно изменяет время рекомбинации фотоиндуцированной пары электрон-дырка, определенной методом кинетической флуоресцентной спектроскопии.

Настоящая работа направлена на исследование воздействия плазмы диэлектрического барьерного разряда непосредственно на наночастицы серебра, используемые для модификации ZnO .

При приготовлении коллоида серебра следовали стандартной методике цитратного восстановления, подробно описанной в [3, 4]. Для обработки исследуемых образцов в плазме ДБР наночастицы серебра были осаждены на кварцевые стекла.

Плазменная обработка катализаторов проводилась в плазме диэлектрического барьерного разряда, создаваемого в воздухе при нормальном давлении в условиях, соответствующих условиям обработки фотокатализаторов в предыдущей работе [4]. Диэлектрический барьерный разряд создавался между плоским электродом, выполненным в виде сетки с диэлектрическим покрытием, и плоским металлическим заземленным электродом. Обрабатываемый образец размещали на заземленном электроде и подвергали воздействию плазмы. Дозу энергетического воздействия на образец (суммарную энергию E_{eff} , введенную в разряд за время обработки катализатора t) оценивали исходя из данных электрофизических измерений энергии E_{el} , вложенной в разрядный объем за один цикл: $E_{\text{eff}} = E_{\text{el}} \cdot t \cdot f$, где f – частота разряда. Таким образом, образец обрабатывали в течение определенного времени, исходя из расчетного значения эффективной энергии E_{eff} , после достижения которого обработку прекращали и контролировали изменения оптических характеристик наночастиц серебра с помощью спектрофотометра SOLAR PB 2201 (SOLAR, Беларусь). Затем цикл обработки и измерений снова продолжали до достижения требуемого максимального значения E_{eff} .

На рисунке 1 представлены спектры поглощения коллоидного раствора наночастиц серебра и наночастиц серебра, осажденных из этого раствора на кварцевое стекло (подложку).

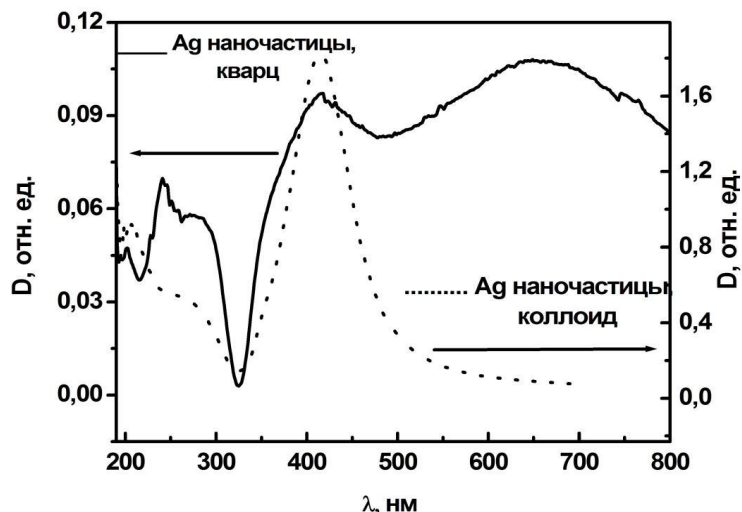


Рисунок 1 – Спектры поглощения коллоидного раствора наночастиц серебра и наночастиц серебра, осажденных на кварцевое стекло

Как видно из рисунка 1, пик плазмонного поглощения наночастиц серебра в коллоидном растворе находится на длине волны 414 нм. После осаждения на кварцевое стекло вследствие агрегации наночастиц серебра наблюдается формирование второй полосы плазмонного возбуждения в области 700–800 нм.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения осажденных на кварцевое стекло наночастиц серебра после обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда в условиях, аналогичных условиям обработки плазмонных катализаторов ZnO /наночастица серебра в работе [4].

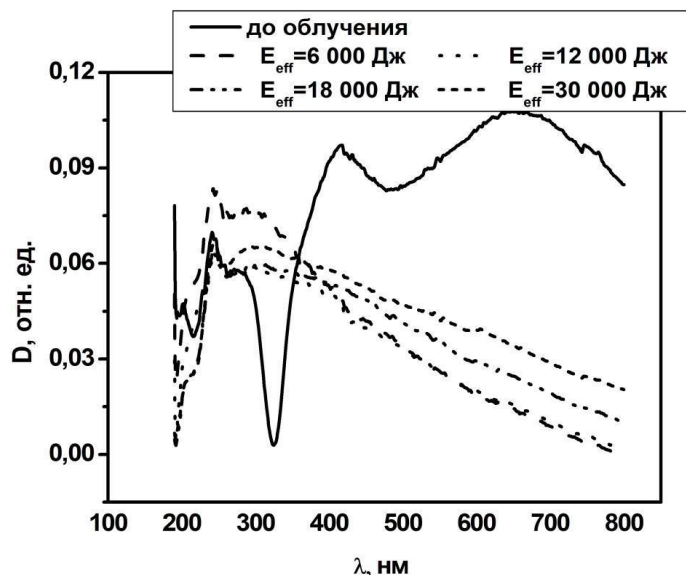


Рисунок 2 – Спектры поглощения наночастиц серебра на кварцевом стекле до и после обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда при различных значениях энергии, поглощенной за время обработки E_{eff}

Как видно из рисунка 2, под воздействием плазмы уже при минимальном значении энергии $E_{\text{eff}} = 6\,000$ Дж происходит разрушение как наночастиц (исчезновение плазмонного резонанса на длине волны 414 нм), так и агрегаций наночастиц (исчезновение полосы плазмонного возбуждения в области 700–800 нм). Вероятно, увеличение оптической плотности в диапазоне 240–350 нм в спектрах поглощения обработанных в плазме наночастиц серебра связано с образованием малых кластеров Ag в результате распада наночастиц под воздействием плазмы.

В процессе обработки образца плазмой диэлектрического барьерного разряда электроны проникают в локально расположенные наночастицы и замедляются в кварцевой подложке. В случае агрегированных наночастиц замедление электронов происходит в самих частицах и агрегаты приобретают отрицательный заряд. Вторичная эмиссия электронов из наночастиц и кварцевого стекла приводит к образованию положительно заряженных наночастиц серебра и поверхности стекла. Таким образом, вполне вероятно, что благодаря воздействию электронов наночастицы серебра могут приобретать как положительный, так и отрицательный заряд. Присутствие заряженных наночастиц с различными знаками заряда на поверхности стекла может привести к их полевой миграции по поверхности стекла и слиянию с образованием более крупных частиц. Наконец, зарядка наночастиц может привести к разрушению частиц, что аналогично кулоновскому взрыву молекулярных кластеров [5].

Спектр поглощения наночастиц серебра, обработанных в плазме при условиях, оптимальных для получения наиболее эффективного плазмонного катализатора (ZnO/наночастица серебра), то есть при значении $E_{\text{eff}} = 18\,000$ Дж, не имеет характерных особенностей, отличающих его от спектров поглощения наночастиц, обработанных в плазме при других значениях энергии. Таким образом, повышение эффективности фотокаталитических гибридных систем ZnO/наночастица серебра, обработанных в плазме диэлектрического барьерного разряда при значении эффективной поглощенной энергии $E_{\text{eff}} = 18\,000$ Дж, скорее всего не связано со специфическим воздействием плазмы на плазмонные характеристики наночастицы.

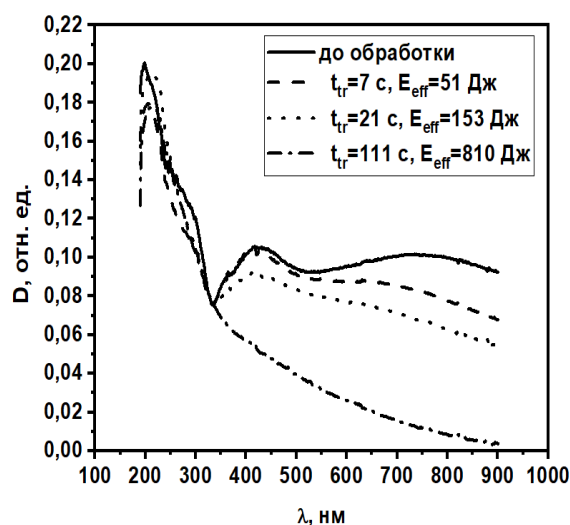


Рисунок 3 – Спектры поглощения наночастиц серебра на кварцевом стекле до и после обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда при значениях энергии $E_{\text{eff}} = 50\text{--}810$ Дж

Для установления значения энергии, поглощенной материалом за время воздействия плазмы, E_{eff} , критического для изменения свойств наночастиц, были проведены дополнительные эксперименты. Нанесенные на кварцевые подложки наночастицы были обработаны в плазме диэлектрического барьерного разряда в диапазоне более низких значениях $E_{\text{eff}} < 1000$ Дж.

Как видно из рисунка 3, после начала облучения наблюдается уменьшение интенсивности плазмонных полос. Сначала исчезает длинноволновая полоса, характерная для агрегатов наночастиц. Наиболее вероятно, что в результате фотоэлектронной эмиссии или в результате поглощения электронов наночастицы серебра приобретают положительный или отрицательный заряд. В результате электростатического отталкивания наночастиц происходит их дезагрегация. В результате дальнейшего облучения наночастиц серебра электронами исчезает полоса локализованных плазмонов вблизи 414 нм. Данный результат свидетельствует о разрушении плазмонных наночастиц серебра. Это происходит при значении $E_{\text{eff}} = 810$ Дж.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что обработка плазмонных наночастиц серебра в плазме диэлектрического барьерного разряда при значении поглощенной за время обработки энергии порядка 810 Дж приводит к разрушению наночастиц и их агломератов, что, по-видимому, сопровождается образованием кластеров серебра.

Работа выполнена в рамках задания 2.2.02 (НИР 1 «Разработка основ комбинированного воздействия плазмы, электромагнитных полей и бихроматического лазерного излучения на материалы и биологические объекты для использования в новых технологиях» и НИР 8 «Создание научных основ плазмоактивированного взаимодействия наночастиц с поверхностью функциональных материалов с целью разработки новых методов направленного синтеза и модификации наноструктурированных каталитических материалов») ГПНИ «Конвергенция-2025» на 2021–2025 годы, подпрограмма «Микромир плазма и Вселенная».

ЛИТЕРАТУРА

1. Kansal, S.K. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts / S. K. Kansal, M. Singh, D. Sud // Journal of hazardous materials. – 2007. – Vol. 141. – iss. 3. – P. 581–590.
2. Sarkar, S. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR) / S. Sarkar, S. Chakraborty and C. Bhattacharjee // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2015. – V. 121. – P. 263–270.
3. Effect of impregnation by silver nanoparticles on the efficiency of plasma-treated ZnO-based catalysts / N.A. Savastenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2020. – V. 24, № 1. – P. 21–45.
4. Effect of DBD-plasma treatment on activity of ZnO-based photocatalysts impregnated with silver nanoparticles / N. A. Savastenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2022. – in press.
5. Sidorov, A.I. Effect of Electron Irradiation on the Size and Concentration of Silver Nanoparticles on the Surface of Silicate Glass / A. I. Sidorov, M. A. Prosnikov, and I. K. Boricheva // Technical Physics. – 2015. – V. 60, № 12. P. 1872–1876.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ БИОЛОГИЧЕСКОЙ САНАЦИИ ПРИ УГЛЕВОДОРОДНОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОЧВЫ EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF BIOLOGICAL SANITATION METHODS IN CASE OF HYDROCARBON CONTAMINATION OF THE SOIL

А. Д. Селезнёва^{1,2}, К. М. Мукина^{1,2}

A. D. Seliazniova^{1,2}, K. M. Mukina^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, БГУ, г. Минск, Республика Беларусь

²Учреждение образования «Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова» Белорусского государственного университета, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, г. Минск, Республика Беларусь
kem@iseu.by

¹Belarusian State University, BSU, Minsk, Republic of Belarus

²International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, ISEI BSU, Minsk, Republic of Belarus

В статье проводится оценка эффективности методов биологической санации при углеводородном загрязнении почвы, как с применением биопрепаратов, так и с активацией естественной микробиоты с помощью внесения минеральных удобрений.