

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Füüsika Instituut

Kristel Kosk

**HÕBENANOOSAKESTE SÜNTEES ELEKTROLÜÜDI PINNAL
MIKROPLASMA PULSSIDEGA REDUTSEERIMISE
MEETODIL**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: Jevgeni Šulga, PhD

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2013

Sisukord

AKRONÜÜMID JA LÜHENDID.....	3
1. SISSEJUHATUS.....	4
1.1. Teematika olulisus	4
1.2. Töö uudsus	5
1.3. Töö eesmärk	6
1.4. Autori osa töös ja töö tutvustamine.....	7
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	9
2.1. Lühiülevaade nanoosakestest	9
2.1.1. Hõbenanoosakeste omadused ja kasutusala	11
2.2. Hõbenanoosakeste sünteesimeetodid	12
2.2.1. Keemilised sünteesimeetodid.....	13
2.2.2. Füüsilised sünteesimeetodid.....	14
2.3. Plasma ja selle kasutamine nanoosakeste sünteesil	14
2.3.1. Nanoosakeste süntees mikroplasmaga redutseerimise meetodil elektrolüüdi pinnal	18
2.4. UV-Vis spektroskoopia nanoosakeste karakteriseerimise meetodina.....	21
3. EKSPERIMENTAALNE OSA	24
3.1. Eksperimentides kasutatud ained ja seadmed	24
3.1.1. Eksperimentides kasutatud ained	24
3.1.2. Eksperimentides kasutatud seadmed.....	25
3.1.2.1. Katseseade	25
3.1.2.2. UV-Vis spektrofotomeeter Jasco V-570.....	27
3.1.2.3. Skaneeriv elektronmikroskoop Helios NanoLab 600.....	28
3.2. Hõbenanoosakeste süntees	29
3.3. Teoreetiliste spektrite arvutus ja analüüs	30
4. TULEMUSED JA ANALÜÜS	32
4.1. Nanoosakeste suuruse sõltuvus kapillaari kaugusest elektrolüüdi pinnast	32

4.2.	Sobivaima stabilisaatoraine leidmine.....	33
4.2.1.	Fruktoos	35
4.2.2.	Naatriumtsitraat.....	38
4.2.3.	Polüvinüülpürrolidoon	41
4.2.4.	Triton X-100	45
4.2.5.	Naatriumdodeküülsulfaat	49
4.2.6.	Erinevate stabilisaatorainete võrdlus	52
4.2.7.	Skaneeriva elektronmikroskoobi pildid ja analüüs	54
4.3.	Mikroplasma impulsside sageduse varieerimine	58
4.4.	Elektrolüüt hõbenitraadi lahusest.....	59
4.4.	Vesiniku lisamine mikroplasma gaasijoale.....	62
4.5.	Mikroplasma elektrilised mõõtmised.....	63
5.	KOKKUVÕTE JA JÄRELDUSED	66
5.1.	Kokkuvõte	66
5.2.	Järeldused.....	67
5.3.	Tänuavaldus	68
6.	SUMMARY IN ENGLISH	69
6.1.	Synthesis of Silver Nanoparticles via Pulsed Microplasma Reduction of Electrolyte Surface	69
7.	KASUTATUD KIRJANDUS	72
8.	LISAD	79
8.1.	Lisa 1. Katsekordused sobivaima kapillaari kauguse leidmiseks	79
8.2.	Lisa 2. Skaneeriva elektronmikroskoobi pildid sünteesitud hõbenanoosakekestest.....	80

AKRONÜÜMID JA LÜHENDID

Tabel 1. Töös kasutatud akronüümid ja lühendid ning nende vasted

Akronüüm või lühend	Vaste
CGDE	Kontakthuumlahenduse-elektrolüüs, ingl <i>contact glow discharge electrolysis</i>
DC	Alalisvool, ingl <i>direct current</i>
EDS	Hajuenergia röntgenspektroskoopia, ingl <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
FIB	Fokusseeritud ioonkiir, ingl <i>focused ion beam</i>
FWHM	Laius poolel kõrgusel, ingl <i>full width at half maximum</i>
GDE	Huumlahenduse-elektrolüüs, ingl <i>glow discharge electrolysis</i>
IR-CCD	Infrapuna-laengsidestusseadis, ingl <i>infrared charged-coupled device</i>
NP	Nanoosake, ingl <i>nanoparticle</i>
PVP	Polüvinüülpürrolidoon, ingl <i>polyvinylpyrrolidone</i>
sccm	Standardkuupsentimeetrit minutis, ingl <i>standard cubic centimeter per minute</i>
SDS	Naatriumdodeküülsulfaat, ingl <i>sodium dodecyl sulfate</i>
SEM	Skaneeriv elektronmikroskoop, ingl <i>scanning electron microscope</i>
SERS	Pindvõimendatud Ramani hajumine, ingl <i>surface-enhanced Raman scattering</i>
STEM	Skaneeriv transmissioonelektronmikroskoop, ingl <i>scanning transmission electron microscope</i>
TEM	Transmissiooni- ehk läbivkiirguse elektronmikroskoop, ingl <i>transmission electron microscope</i>
UV-Vis	Ultravioletne-nähtav, ingl <i>Ultraviolet-visible</i>

1. SISSEJUHATUS

1.1. Teematika olulisus

Nanoteadus ja nanotehnoloogia on viimase aja revolutsioonilised suundumused, mis arenevad väga suure kiirusega. Selles interdistsiplinaarses alas on ühendatud füüsika, keemia, bioloogia, meditsiin ja veel paljud teised teadused. Osakesi, mille suurus on 1–100 nm, kutsutakse nanoosakesteks. Nanoosakesed liigitatakse metallilisteks, mitte-metallilisteks, pooljuhtideks ning orgaanilisteks [1].

Huvi nanoosakeste vastu tuleneb asjaolust, et sellel suuruskaalal avalduvad materjalidel uudsed omadused, mis sõltuvad tugevalt nende suuruselt ning kujust. Näiteks pooljuhtidel ilmnevad unikaalsed omadused kui elektronide liikumine on juhtivustsoonis piiratud paari nanomeetri ulatusse. Siirdemetallide nanoosakeste korral on osakese vähendamisel nanoskaalasse oluline pindala-ruumala suhte kasv. See, lisaks võimalusele valmistada nanoosakesi erineva suuruse ja kujuga, muudab need muuhulgas potentsiaalselt kasulikuks katalüsaatorites. Väärismetalli nanoosakestel on täheldatud väga tugevat neeldumist, mis tuleneb juhtivustsooni elektronide kollektiivsest ostsilleerimisest pealelangeva elektromagnetkiirguse toimel. Sellisel ostsillatsioonil on sagedus, mille korral valgus neeldub. Seda kutsutakse pinnaplasmonresonantsiks. Tekkiv tugev neeldumine tekitab erksa iseloomuliku värvi, mida kasutati kirikuakende vitraažides üle kogu Euroopa juba 17. sajandil [2].

Viimase kahe kümnendi jooksul on anorgaaniliste nanoosakeste teaduslik uurimine kasvanud kiiresti tänu nende elektroonilistele, katalüütilistele, optilistele, magnetilistele ning teistele füüsikalistele ja keemilistele omadustele, mis erinevad tugevalt samade materjalide suuremate tahkiste omadest [3]. Aastal 2012 kasutati inimloodud nanomaterjale üle 1300 nanotehnoloogial baseerivas kommertsiaalses rakenduses. Nanoosakeste toodang ulatus 2011. aastal ligikaudu 60 000 tonnini. Hõbe oli toodetud nanoosakestest kõige olulisem, sisaldudes 55% rakendustest [4]. Seda seetõttu, et hõbenanoosakestel on unikaalsed antibakteriaalsed, optilised ja elektrilised omadused. Nendel põhjustel kasutatakse hõbenanoosakesi paljudes rakendustes, mis varieeruvad fotoelementidest antibakteriaalsete kateteni.

Kuna nõudlus erinevate nanoosakeste, eriti hõbenanoosakeste järele on suur, on oluline täiustada nende sünteesimeetodeid. Nanoosakeste omadused sõltuvad tugevalt nende suuruselt ning kujust. Seetõttu on väga tähtis olla võimeline sünteesima nanoosakesi suurtes kogustes kindla suuruse (st kitsa suurusjaotusega) ja morfoloogiaga, samas võimalikult odavalt, kiirelt

ning turvaliselt. Lisaks peaks meetod olema võimalikult lihtne, et see oleks rakendatav ka tööstuslikult. Üheks uueks suunaks sellises sünteesis on atmosfäärirõhuliste mikroplasmade kasutamine [5].

Mikroplasmad on defineeritud kui gaasilised elektrilahendused, mille geomeetrias on vähemalt üks dimensioon alla 1 mm. Plasma piiritlemine sellisesse suuruskaalasse muudab selle stabiilseks ka kõrgetel rõhkudel (> 1 atm), säilitades samal ajal madala gaasi temperatuuri. Sarnaselt konventsionaalsetele madalarõhuliste plasmadele tekitatakse mitte-tasakaaluline keskkond, kuid seda atmosfäärilistel ja madalatemperatuursetel tingimustel. See muudab mikroplasmad erinevalt laiaulatuslikest plasmadest sobilikuks kasutamiseks ka vesikeskkondades, sest on võimalik vältida vedeliku kuumenemist ning aurustumist. Võrreldes tavapäraste märgade keemiliste meetoditega on mikroplasmaga kolloidsete metallinanoosakeste redutseerimise sünteesimeetodid lihtsad, kiired ja „rohelised“, kuna nanoosakesi kasvatatakse üheastmelise sünteesi käigus ilma mürgiseid redutseerijaid lisamata [6].

1.2. Töö uudsus

Kuigi üldiselt ei seostata plasmasid vedelikes paiknevate elektrodidega, tehti rohkem kui sada aastat tagasi mõningaid eksperimente, milles uuriti plasmade kasutamist gaas-vedelik rakendustes. Kasutatud meetod on tuntud kui huumlahenduse-elektrolüüs (ingl *glow discharge electrolysis*, lüh GDE). GDE-s tekib plasma gaasifaasis elektroodi ja teise, lahusesse sukeldatud elektroodi vahel, mille tulemusena tekivad interaktsioonid ionide või elektronide ja elektrolüüdi vahel. GDE kasutamine on raskendatud kuna stabiilsed elektrilahendused sel viisil vajavad hõredat gaasikeskkonda sünteesirakus, mis laseb kasutada ainult madalarõhulisi elektrolüüte nagu ioonvedelikud. Hiljuti avastati, et piiritledes plasma 1 mm või väiksemasse suurusvahemikku, saavutatakse stabiilse elektrilahenduse generatsioon ehk mikroplasma ka atmosfäärirõhul. See muudab huumlahenduse-elektrolüüsi võimalikuks ka vesilahustes. Kasutades ära mikroplasma atmosfäärilist opereerimisrõhku on võimalik valmistada katseseadmeid, mis on oma ehituselt lihtsad ning sisaldavad vesilahustel põhinevaid elektrolüüte. Nende katseseadmetega on võimalik valmistada väärismetallide nanoosakesi [7].

Esimest korda kirjeldasid nanoosakeste sünteesi vedeliku piirpinnal mikroplasmaga redutseerimise meetodil 2008. aastal C. Richmonds *et al.* [7]. Sellele publikatsioonile järgnes sama uurimisrühma poolt veel artikleid autoritelt W. Chiang *et al.* [6], F. Chang *et al.* [8], C.

Richmonds *et al.* [9] ja D. Mariotti *et al.* [10], kes taotlesid ka patenti [11]. Ainsana väljaspool algset uurimisrühma on seda meetodit kasutanud J. McKenna *et al.* [5]. Kuna meetod on uudne ning seda on arendanud vaid kaks töörühma, on vajalik ja ahvatlev väljakutse selle tehnoloogia edasiarendamine.

Käesolevas töös kasutati nanoosakeste sünteesiks eespool kirjeldatud meetodil esmakordselt vahelduvvoolu, mis on muudetud pulssidena töötavaks alalisvooluks. Siiani ilmunud publikatsioonides on kasutatud vaid alalisvoolu. Pulsside kasutamise eeliseks on palju stabiilsem elektrilahendus. Kui kirjandusest leitud andmete põhjal õnnestus alalisvoolul töötavat plasmata tekitada vaid juhul, kui elektrood on elektrolüüdist kuni 1 mm kaugusel [5], siis käesolevas töös õnnestus plasmata tekitada kuni 6 mm kaugusel elektrolüüdist. Samuti võis kirjandusest lugeda, et elektrolüüdi segamine oli plasma ebastabiilsuse tõttu välistatud [8]. Kasutades pulssidena tekkivat plasmata oli võimalik elektrolüüti segada, mis on nanoosakeste suurusjaotuse kitsuse tagamisel oluline aspekt. Kasutades plasmata, mis on stabiilne elektrolüüdi pinnast palju kaugemal kui alalisvoolul töötav plasma, on võimalik mikroplasma pikkust reguleerida. Muutes plasmata tekitava kapillaari kaugust elektrolüüdist – ja seeläbi mõjutades plasma pikkust – on võimalik muuta ka nanoosakeste suurusjaotust. Veel on uudne aspekt see, et esmakordselt teostati käesoleva meetodiga erinevate stabilisaatorainete ning nende kontsentratsioonide võrdlus ja leiti nende hulgast uue meetodi jaoks sobivaim. Kolmandaks prooviti uuendusena plasmale lisada tuntud redutseerijat vesinikku, et suurendada plasma redutseerimisvõimet. Kõige lõpuks teostati ka pulssidena tekkiva plasma elektrimõõtmised, et plasmata paremini karakteriseerida.

1.3. Töö eesmärk

Töö eesmärgiks oli edasi arendada ja selgitada meetodi, milles kasutatakse metalliliste hõbenanoosakeste sünteesiks metallikatioone sisaldava elektrolüüdi pinna redutseerimist mikroplasmaga, olemust. Peamise edasiarendusena kasutati alalispingel töötava plasma asemel pulssidena töötavat plasmata. Nanoosakeste lahuse paremaks stabiliseerimiseks kasutati erinevaid stabilisaatormaterjale.

Eesmärgi saavutamiseks tuli lahendada järgnevad ülesanded:

- välja töötada uudne kontrollitav lahendus plasmapulsside saamiseks ja konstrueerida vastav seade,

- selgitada välja sobivaimad elektroolüüdid ja stabilisaatorained,
- selgitada plasmat tekitava elektroodi kauguse mõju elektroolüüdi pinnast nanoosakeste suurusele,
- varieerida pulsside tekkimise sagedust ning analüüsida võimalikku mõju nanoosakeste sünteesi kiirusele ja jaotusele,
- sünteesida nanoosakesi kasutades nii metalset hõbeelektroodi kui ka hõbesoolasid,
- selgitada välja vesiniku mõju plasma redutseerimisvõimele,
- karakteriseerida sünteesitud nanoosakesi UV-Vis spektroskoopia ja skaneeriva elektronmikroskoobi piltide abil,
- võrrelda mõõdetud UV-Vis spektromeetria abil mõõdetud neeldumisspektreid Mie teooria põhjal teoreetiliselt välja arvatud spektritega,
- teostada pulssidena töötava plasma elektrimõõtmised.

1.4. Autori osa töös ja töö tutvustamine

Autor on isiklikult teostanud kõik töö raames tehtud hõbenanoosakeste sünteesid, valmistanud ette selleks vajalikud lahused ning töövahendid, mõõtnud tulemuste analüüsiks vajalikud neelamisspektrid UV-Vis spektroskoobi abil, analüüsinud saadud andmeid, võrrelnud neid teoreetiliste arvutustega ning teinud järeldused. Koostöös juhendaja Jevgeni Šulgaga on välja arendatud ning konstrueeritud uudne pulssidel töötava mikroplasmaga sünteesirakk. Juhendajalt pärinevad peamiselt vastavasse valdkonda kuuluvad spetsiifilised nõuanded ja soovitusel. Koostöös Aavo Kippastoga ja Aleksei Treštšaloviga teostati elektroonilise ostsilloskoobiga plasma karakteriseerivad elektrimõõtmised. Autor on iseseisvalt teostanud põhjaliku kirjanduse otsingu, kirjutanud ja vormistanud lõputöö. Tööd on tutvustatud nanotehnoloogia erialaseminaris ja Füüsika Instituudi tudengistipendiumi konkursil.

Käesolev magistr töö koosneb referatiivsest ja eksperimentaalsest osast. Töö ei ole jätk bakalaureusetööle, vaid on täiesti iseseisev projekt. Seetõttu on töös ära toodud suhteliselt pikk ja põhjalik kirjanduse ülevaade. Töös on kajastatud ka mõned uusimad saavutused, mis näitavad suunda uurimuse jätkamiseks.

Kirjanduse ülevaates antakse sissejuhatus nanoosakestest ja nende kasutusala kohta, erilise rõhuga hõbenanoosakestel. Seejärel kirjeldatakse erinevaid keemilisi ja füüsikalisi

hõbenanoosakeste tootmisel kasutatavaid meetodeid. Selgitatakse plasma olemust ning kirjeldatakse kolme erinevat võimalust selle kasutamiseks nanoosakeste sünteesil. Pikemalt kirjutatakse töös kasutatavast mikroplasmaga redutseerimise meetodist elektrolüüdi pinnal. Ülevaate lõpuosas kirjeldatakse UV-Vis spektroskoopia kui suurepärase meetodi võimalusi hõbenanoosakeste karakteriseerimisel.

Eksperimentaalses osas lahendati püstitatud ülesanded: töötati välja eksperimendiseade, leiti sobiv elektrolüüt ja stabilisaator, uuriti plasmaelektroodi kauguse mõju elektrolüüdi pinnast nanoosakeste suurusele, varieeriti pulsside tekkimise sagedust, sünteesiti nanoosakesi nii hõbeelektroodi kui hõbesoolasid kasutades, selgitati välja vesiniku mõju plasma redutseerimisvõimele, karakteriseeriti sünteesitud nanoosakesi UV-Vis spektroskoopia ja skaneeriva elektronmikroskoobi piltide abil ning võrreldi saadud tulemusi Mie teooria abil teoreetiliselt välja arvatud spektritega. Järgnevalt teostati pulssidena töötava plasma elektrimõõtmised. Lõpus esitatati saadud tulemused ja diskuteeriti nende üle. Kokkuvõttes anti ülevaade töö tulemustest ja esitati järeldused. Lisasse on paigutatud illustreerivad elektronmikroskoobi pildid eri suuruse ja kujuga nanoosakestest, mis töö põhiosasse ei mahtunud.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Käesolev osa tööst on kirjutatud peamiselt andmebaasidest ScienceDirect, Scopus, Mendeley ja Google Scholar leitud teadusartiklite põhjal. Andmehulga limiteerimiseks kasutati otsingul põhiliselt järgnevaid märksõnu ja nende kombinatsioone: *silver nanoparticle*, *microplasma*, *nanoparticle synthesis*, *nanoparticle properties and applications*, *microplasma reduction*, Sankaran jne.

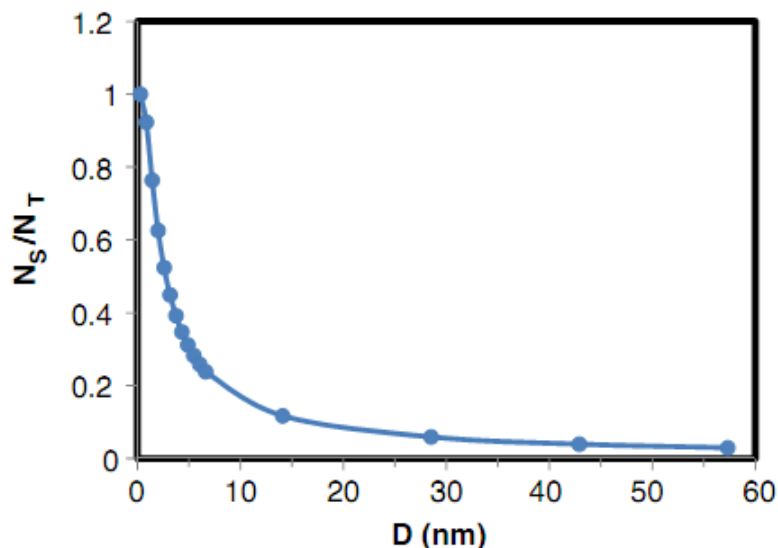
Tehnikatasemest ülevaate saamiseks teostati ka patendiuuring. Selleks kasutati järgnevaid andmebaase: Eesti patenditaotluste ja patentide andmebaas, ülemaailmne patentide andmebaas Espacenet, USA patendi- ja kaubamärgiameti patendiandmebaas PatFT. Patendiuuringu tulemusena täiesti sarnast analoogi ei leitud. Küll aga leiti mikroplasmaga redutseerimise abil nanoosakeste tootmise meetodika väljatöötaja Mohan R. Sankarani patenditaotlus “*Electrochemical Cell Including a Plasma Source and Method of Operating the Electrochemical Cell*” [11] (vt peatükk 2.3.1). Kuna selles töös kasutatud mikroplasma töötab pulssidena, siis erineb kasutatud katseseadeldis ning meetod patenditaotluses kirjeldatust. Patendiuuringu käigus rohkem teemaga lähedalt seotud patente ega patenditaotlusi ei tuvastatud.

2.1. Lühiülevaade nanoosakestest

Üldtunnustatud definitsiooni järgi nimetatakse nanomaterjalideks selliseid materjale, mille struktuuris on vähemalt üks dimensioon väiksem kui 100 nm ja mis omavad suurusest tulenevaid uudseid omadusi. Nanomaterjalid jaotatakse üldiselt kolmeks. Materjale, millel üks dimensioon on nanoskaalas ja kaks ülejäänut on suuremad kui 100 nm, nimetatakse nanokiledeks. Teiseks on nanotraadid ja nanotorud, mis on nanoskaalas kahes dimensioonis ja mille kolmas dimensioon on suurem kui 100 nm. Kui aga materjali kõik kolm dimensiooni jäävad alla 100 nm, siis on tegu nanoosakestega [12]. Nanoosakesed võivad koosneda 10-st kuni 10^6 aatomist. Pooljuhtmaterjalist nanoosakesi, mille suurus on piisavalt väike (~3 nm), et tekiks elektronide energiatasemete kvantiseerumine, kutsutakse ka kvanttäppideks või kvantpunktideks [13].

Nanoosakeste eripärased omadused võrreldes teiste materjalidega tingivad peamiselt kaks asjaolu: suur eripindala ning kvantefektid. Need faktorid võivad muuta või parandada materjali omadusi nagu keemiline aktiivsus, tugevus, optilised ja elektrilised omadused. Mida väiksem on osakese suurus, seda suurem osa aatomeid asub võrreldes osakese sees paiknevate aatomitega

pinnal (vt joonis 1). Näiteks 30 nm suurusel osakesel asub väliskihis 5% aatomeid, samas kui 10 nm ja 3 nm suurusel osakesel on aatomeid väliskihis vastavalt 20% ja 50%. Seega on nanoosakestel palju suurem pindala-ruumala suhe kui suurematel osakestel. Kuna kasv ja keemilised reaktsioonid toimuvad pinnal, siis on nanoosakesed tänu oma suurele eripindalale suurematest osakestest palju reaktiivsemad [12].



Joonis 1. Pinnal asuvate aatomite arvu (N_S) ja kogu aatomite arvu (N_T) suhte sõltuvus diameetrist (D) tahkeskesendatud kuldnanoosakese korral [13].



Joonis 2. Nanoosakeste võimalikud kujud [14].

Võib öelda, et nanoosakesed, mis on väiksemad kui 20–30 nm, omavad suurt pinnaenergiat ning on termodünaamiliselt ebastabiilsed. Sellest tulenevalt võivad esineda kristallograafilised muutused (näiteks võre deformatsioonid, defektide esinemine, muutused pinna aatomite asetustes või morfoloogias), et neid ebastabiilsusi kompenseerida (vt joonis 2). Sellised unikaalsed nanoskaala tunnused mõjutavad pinnareaktiivsust ja nad on nanoosakeste loomuomased eripärasused [15]. Nanoosakeste suurusest ja omadustest tulenevate rakendusvõimaluste tõttu ongi nanoosakesed viimased 20 aastat olnud teadlaste huviobjektiks. Võimalikud kasutusala on muuhulgas näiteks katalüsaatorites, elektrokatalüüsis, sensorites, filtrites, nanoskaala elektroonikas, kütuseelementides, kosmeetikas, energeetikas, mootorites, vee ja keskkonna puhastamises, optoelektronikas jm [13].

2.1.1. Hõbenanoosakeste omadused ja kasutusala

Aastal 2012 kasutati inimloodud nanomaterjale üle 1300 nanotehnoloogial baseerivas kommertsiaalses rakenduses 30 erinevas riigis. Nanoosakesi toodeti tehastes 2011. aastal ligikaudu 60 000 tonni. Hõbe on tarbija-aruannetes kõige tähtsam nanomaterjal, mida kasutati 313 nanoosakesi sisaldavas tootes (55% kõigist nanoosakesi sisaldavatest toodetest), kus peamiseks efektiks oli selle antibakteriaalne toime [4]. Hõbenanoosakestel on lisaks antibakteriaalsele toimele ka unikaalsed optilised ja elektrilised omadused. Seetõttu kasutatakse neid toodetes, mis varieeruvad fotoelementidest kuni biokeemiliste sensoriteni. Eelpool toodud põhjuste ning töö iseloomu tõttu keskendutakse edaspidi just hõbenanoosakestele.

Optilised omadused ja rakendused. Kolmest metallist (Ag, Au, Cu), millel on täheldatud pinnaplasmonresonantsi nähtavas spektris, on hõbedal kõige kõrgem plasmoni ergastuse efektiivsus. Üksik hõbenanoosake interakteerub valgusega efektiivsemalt kui ükskõik milline sama suurusega orgaaniline või anorgaaniline osake. Valgusega interakteerumise ristlõige on hõbedal jaoks kuni kümme korda suurem kui tema tegelik geomeetiline läbilõige, mis näitab, et osake püüab rohkem valgust, kui temaga füüsiliselt kokku puutub. Hõbe on ka ainus materjal, mille plasmonresonantsi saab häälestada ükskõik millisele lainepikkusele nähtavas spektris [16]. See omadus muudab hõbenanoosakesed väga nõutud materjalideks erinevates optika, optoelektronika, fotoonika ja molekulaarse diagnostika lahendustes [17].

Peatükis 2.4 kirjeldatakse täpsemalt, kuidas pinnaplasmonresonantsi saab ära kasutada hõbenanoosakeste karakteriseerimiseks UV-Vis spektroskoopia abil.

Elektrilised omadused ja rakendused. Hõbedal on puhastest metallidest kõige madalam elektritakistus ja erinevalt teistest metallidest on juhtiv ka selle oksiidne vorm. Nendel põhjustel on hõbe peamine juhtivates liimmaterjalides (ingl *conductive adhesive materials*) kasutatav sideaine. Juhtivate liimmaterjalidega loodetakse asendada elektroonikas jootmisel laialdaselt kasutatav tervisele ohtlikku mürgist pliidi sisaldav tina-pliidi jootmispasta. Kuna uue generatsiooni elektroonikaühendused vajavad peenemaid osakesi (<100 nm), on hõbenanoosakesed täitematerjalina sobivaimad kandidaadid [19]. Hõbenanoosakeste kasutamise eeliseks juhtivates trükivärvides ja -pastades on lisaks nende kõrgele elektrijuhtivusele veel nende stabiilsus ning madal paakumistemperatuur [17].

Antibakteriaalsed omadused ja rakendused. Hõbesoolade antibakteriaalset toimet märgati juba antiikajal ja seda kasutatakse hetkel bakterite kasvu kontrollimiseks paljudes rakendustes nagu hambaravi, põletushaavade ravi vms. On üldtuntud fakt, et hõbeioonid ja hõbedad ühendid on ülimalt toksilised mitmetele mikroorganismidele. Osakese suuruse vähendamine on efektiivne ja usaldusväärne moodus tõsta materjalide bioühilduvust [20]. Seetõttu ongi üha enam levinud hõbenanoosakeste kasutusala antibakteriaalsed katted, tekstiilid, klaviatuurid, haavaplaastrid ja paljud teised biomeditsiinilised rakendused. Hõbenanoosakeste antibakteriaalne toime tuleneb sellest, et nanoosakesed vabastavad pidevalt madala kontsentratsiooniga hõbedad ioone, mis on bakteritele surmavalt toksilised [17]. Hõbenanoosakeste toksilisuse ja laialt kasutatavuse tõttu on tekkinud teadlastel üha suurem huvi nende mõju vastu inimeste tervisele ja keskkonnale [4], [21].

2.2. Hõbenanoosakeste sünteesimeetodid

Kirjandusest võib leida väga mitmeid erinevaid nanoosakeste sünteesimeetodeid. Need meetodid võib laias laastus jagada keemilisteks ja füüsikalisteks. Füüsikalised meetodid on näiteks tolmustamine (DC, raadiosageduslik ja reaktiivne), aurustamine (termiline ja elektronkiir-), pulsslaseraurustamine ja ioondopeerimine. Keemilised meetodid on sool-geel meetodid, sadestamine, impregneerimine, keemiline sadestamine aurufaasis, keemiline redutseerimine jne [13]. Viimasel ajal on üha rohkem tähelepanu pöörama hakatud ka loodussõbralikele sünteesimeetoditele. Ühe näitena võib tuua nanoosakeste sünteesi maasikalehe ekstraktist [18].

Järgmises kahes alapeatükis on valikuliselt kirjeldatud mõningaid levinuimaid hõbenanoosakeste tootmisel kasutatavaid meetodeid.

2.2.1. Keemilised sünteesimeetodid

2009. aastal kirjeldas 96% hõbenanoosakeste sünteesi käsitlevaid artikleid nn alt-üles keemilisi sünteesimeetodeid [22]. Selle põhjuseks on keemiliste meetodite abil saadavate nanoosakeste omaduste parem kontrollitavus võrreldes füüsikaliste meetoditega. Nanoosakeste omaduse üle kontrolli omamine on oluline, et neid saaks kasutada erinevates rakendustes, sest nanoosakeste omadused sõltuvad tugevalt nende suurusest, morfoloogiast ning kujust.

Keemiline redutseerimine. Hõbenanoosakeste tootmisel on kõige laiemalt uuritud meetod nn märg keemiline meetod, milleks on hõbesoolade lahuste redutseerimine kasutades selleks sobivaid redutseerijaid. Nendeks on tugevad keemilised redutseerijad nagu naatriumborohüdriid [23], [24], hüdrasiin [25], [26] või nõrgad redutseerijad nagu askorbaadid [26], tsitraadid [27], alkohol [28], suhkrud [29] jne. Naatriumborohüdriidiga redutseerimist tuntakse ka kui Creightoni meetodit, naatriumtsitraadiga redutseerimist Lee–Meiseli meetodina [30]. Keemilise redutseerimise mehhanismis tekivad üldiselt tugeva redutseerija toimel väiksemad osakesed kui nõrga redutseerijaga [31]. Hõbenanoosakeste omadusi saab kontrollida reaktsiooni parameetrite abil nagu reagentide kontsentratsioon, redutseerija potentsiaal, stabilisaatormaterjalid, pH ja reaktsiooni temperatuur. Selle meetodi peamine probleem on limiteeritud paindlikkus nanoosakese suuruse muutmisel, sest sellel viisil ei ole üldiselt võimalik alla 10 nm osakesi sünteesida, mis on aga mõnes rakenduses vajalik [11].

Elektromagnetkiirgusega redutseerimine. Lisaks kemikaalidele kasutatakse hõbesoolade redutseerimiseks ka väga intensiivset gammakiirgust [32], UV-kiirgust [33] ja mikrolaineid [34]. On näidatud, et valgusega kiiritamine võimaldab edasist nanoosakese suuruse ja kuju manipulatsiooni läbi selektiivse plasmoni ergastuse ka pärast algset reduktsiooni [30].

Sool-geel meetod. Sool-geel protsess on materjali valmistamise meetod, milles kasutatakse orgaaniliste prekursorite toatemperatuurilisi reaktsioone. Seda meetodit kasutatakse tihti klaaside ja keraamika tootmiseks. Kolloidse sooli osakesed moodustavad omavahel geeli, mis pärast kuivatamist moodustab poorse klaasi. Sool-geel protsess baseerub metall-orgaaniliste ühendite nagu ränialkoksiid (segatud vee, katalüsaatori ja lahustiga) hüdrolüüsil ja polükondensatsioonil. Madala temperatuuri, tulemi homogeensuse ja keemilise puhtuse ning

madalakontsentratsiooniliste redutseerijate ja oksüdeerijate lisamise võimaluse tõttu peetakse sool-geel meetodit üheks kasulikumaks ning paindlikumaks nanoosakesi sisaldava oksiidse kile valmistamise meetodiks [35]. Sool-geel meetodit nanoosakeste tootmiseks on kasutanud veel [36] ja [37].

2.2.2. Füüsikalised sünteesimeetodid

Tolmustamine. Tolmustamise käigus pommitatakse sobivast materjalist märklauda, mis hõbenanoosakeste korral on hõbe, eelnevalt kiirendatud inertsete (nt Ar) aatomite või molekulidega. Pommitamise käigus välja löödud hõbeda osakesed sadestuvad selleks ette nähtud alusel. Kui tekkiv kile on piisavalt õhuke, tekivad alusele materjalis leiduvate jõudude toimel nanoosakeste saared. Tolmustamise meetodil on nanoosakesi valmistanud [38] ja [39].

Iondopeerimine. Iondopeerimine on tuntud meetod, milles dopeeritakse tahkiseid neid elektrivälja mõjul kiirendatud ionidega pommitades. Eriti kasulik on see metallinanoosakesi sisaldavate dielektrikute valmistamiseks, sest iondopeerimise käigus saab erinevalt teistest meetoditest lisada ükskõik millise metalli aatomeid. Kui aatomite kontsentratsioon ületab kriitilise lahustuvuse piiri, moodustuvad nanoosakesed. Nanoosakeste omadusi kontrollitakse parameetritega nagu iooni energia, doos, ionide koguvool ning sihtmärgi temperatuur [40]. Hõbenanoosakesi on sellel meetodil lisaks [40] veel sünteesinud [41] ja [42].

Laserablatsioon. Laserablatsiooni meetodil sihitakse inertatmosfääris või vedelikus olevat hõbesihtmärki laseriga. Allikast vabaneva energia abil sulab sihtmärk ning aurustuvast materjalist tekivad nanoosakesed. Laserablatsiooni meetodit hõbenanoosakese tootmisel on kasutanud [43], [44] ja [45].

2.3. Plasma ja selle kasutamine nanoosakeste sünteesil

Üha enam on nanoosakeste sünteesil hakatud kasutama plasmat. Plasma on aine neljas olek. See on gaas, mis on osaliselt ioniseeritud ning milles tekib välise elektrivälja rakendudes elektriline läbilöökk. On olemas kahte tüüpi plasmasid: termilises tasakaalus plasma ja mitte-termilises tasakaalus plasma. Termilises tasakaalus plasmas on kõigi elektronide, ionide ja neutraalsete osakeste temperatuur sama. Samas termilises tasakaalus mitte oleva plasma korral see nii ei ole, sest elektronidel on võrreldes teiste osakestega palju kõrgem temperatuur. Termilises tasakaalus mitte oleva plasma olulisus seisneb selles, et selle abil saab juhtida

kõrgetemperatuurilisi keemilisi protsesse madalatemperatuurilises keskkonnas kasutades madalat sisendenergiat [46].

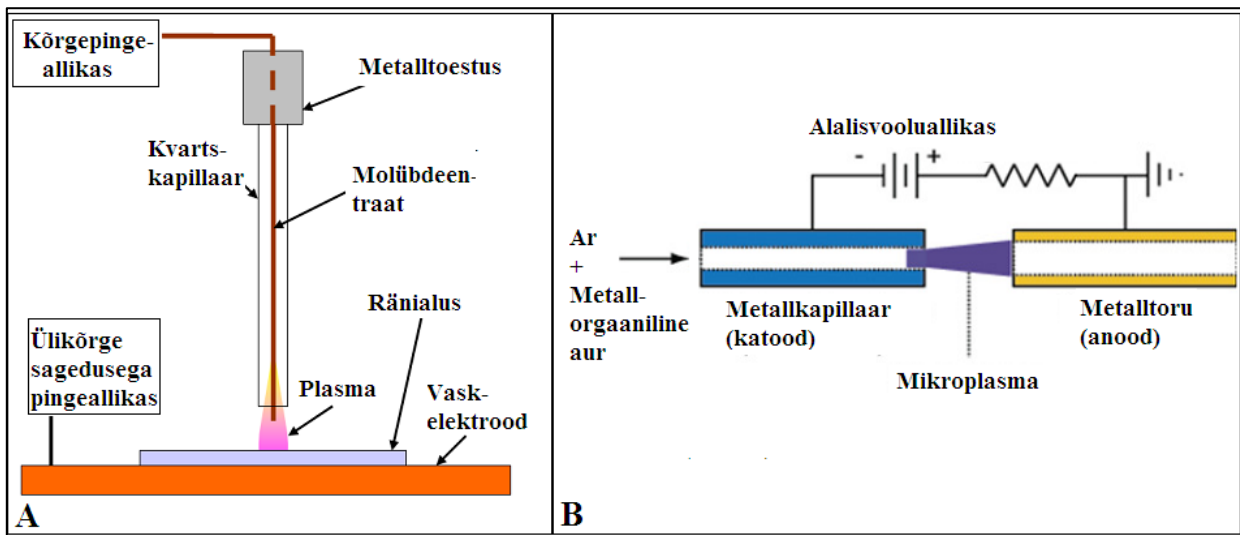
Plasmat saab tekitada näiteks rakendades pinge kahe gaasiga täidetud rakus oleva elektroodi vahele. Elektronid kiirendatakse katoodilt ning nad põrkuvad gaasi aatomitega. Ergastunud osakesed kiirgavad valgust. Ioniseerivatel põrgetel tekivad ioon-elektron paarid ja ioonid vabastavad sekundaarseid elektrone, kui neid kiirendatakse katoodi suunas. Sekundaarelektronide vabanemine omakorda tekitab ioniseerivaid põrkeid ning plasma säilib. Plasmat saab kirjeldada erinevate parameetrite abil nagu elektrontemperatuur, gaasifaasi koostis, plasma gaasi entalpia jne [46].

Kuigi traditsiooniliste madalarõhuliste ja laiaulatuslike plasmareaktorite kasutamine on olnud väga edukas õhukeste kilede söövitamisel ning sadestamisel, ei ole neid õnnestunud alla 10 nm suuruste nanomaterjalide tootmisel rakendada. Seetõttu on nanomaterjalide tootmisel kasutusele võetud uudne plasma liik – mikroplasma. Mikroplasmad on defineeritud kui gaasilised elektrilahendused, mis tekivad selliste geomeetriaga elektroodide korral, millel vähemalt üks dimensioon on alla 1 mm. Plasma sellesse vahemikku piiritlemine tagab selle stabiilsuse kõrgetel rõhkudel (>1 atm), kuid samas säilitatakse madalad gaasi temperatuurid [6]. Stabiilsuse tingib elektronide ostsilleerumine alla 1 mm läbimõõduga õõnsa geomeetriaga katoodi seinte vahel, mis suurendab drastiliselt ionisatsiooniprotsesside hulka. Selle tulemusena on mikroplasmad suure voolutihedusega, kõrge (atmosfääri või kõrgema) rõhu taluvusega ja madala gaasi temperatuuriga, mis muudab nad sobivaks kasutamiseks ka vedelates keskkondades. Need omadused muudavad nad sobilikuks laiale hulgale materjalitootmise meetoditele [7]. Lisaks kirjeldab mikroplasmad veel mittestabiilne termodünaamika, Maxwelli jaotusele mittevastav elektronide energiajaotusfunktsioon, kõrge elektronide tihedus, eksimeeride genereerimine jne [10]. Nanomaterjalide sünteesi meetodid, milles kasutatakse mikroplasmad, võib laias laastus jagada kolmeks: gaasifaasis, vedelikes ning vedelike piirpindadel teostatavad meetodid.

Nanoosakeste süntees plasmaga gaasifaasis. Üle 10 eV-se energiaga elektronide suur tihedus mikroplasmad soodustab aurustunud prekursorite mitte-termilistel dissotsiatsioonidel radikaalide tekkimist. Kõrgel rõhul on põrgete sagedus gaasifaasis suurenenud, mis tekitab unikaalseid võimalusi nanomaterjalide sünteesiks. Nanoosakeste sünteesi eeliseks gaasifaasis on

pidev vool ja mikroreaktori geometria, mis limiteerib osakeste kasvu. Tagajärjeks on kitsa suurusjaotusega (alla 10 nm) nanoosakesed [6].

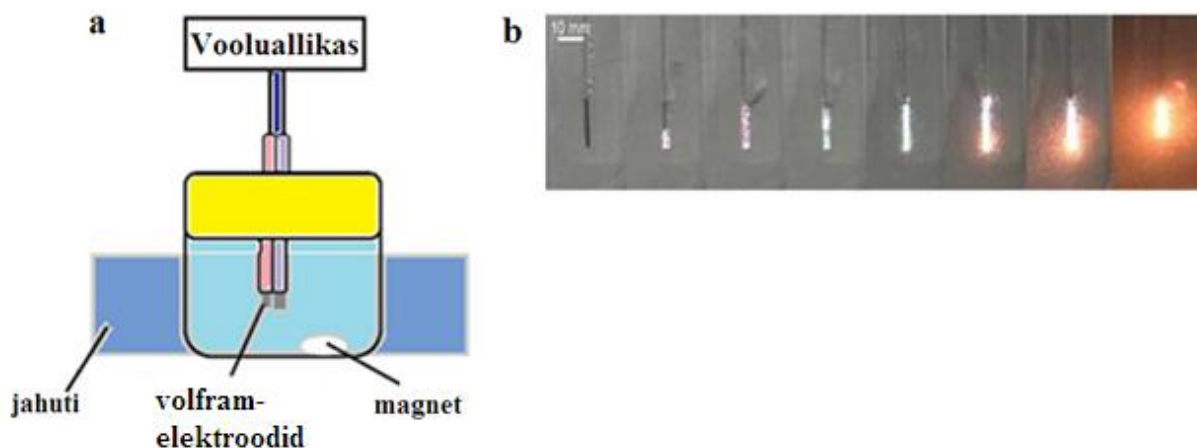
Atmosfäärirõhulise mikroplasma protsessi (ingl *atmospheric-pressure microplasma processing*) gaasifaasis on kasutanud näiteks [5], [6], [47], [48] ja [49]. Nanoosakeste sünteesimiseks gaasifaasis kasutatakse kahte elektroodi, millest üks on peen kapillaar (katood) ning teine plaat, võrestik või jämedam toru (anood). Kahe elektroodi vahel võib asuda ka alus, millele nanoosakesi sadestatakse. Läbi peene kapillaari juhitakse inertgaas (Ar, He), millest tekib elektrodidele sobiva pinge rakendudes mikroplasma. Materjal, millest nanoosakesed tekivad, saadakse inertgaasile metallorgaanilist lisandit nagu ferrotseen lisades (vt joonis 3, B) või kapillaaris asuva traadi aurustumisel (vt joonis 3, A).



Joonis 3. Näited katseskeemist, mida kasutasid nanoosakeste tootmiseks mikroplasmaga gaasifaasis a) Mariotti *et al.* [47] ja b) Chiang *et al.* [6].

Nanoosakeste süntees plasmaga vedelikes. Teise võimalusena saab ühildada mikroplasmad vedelikega. Sellel meetodil saab sünteesida kolloidseid metallinanoosakesi. Erinevalt madalarõhulistest plasmadest, mis nõuavad madala aururõhuga vedelike (nt ionvedelike) kasutamist, saab mikroplasmad kasutada ka vesilahustes. Mikroplasma tekkinud energetilised osakesed on võimelised tekitama elektrokeemilisi reaktsioone ja osakeste nukleatsioone lahustes ilma keemilisi redutseerijaid lisamata [6]. Kuna mürgiseid keemilisi redutseerijaid ei kasutata, on seda meetodit kutsutud ka nn „rohelisteks“ meetodiks [46].

Käesolevat meetodit, mis on tuntud ka kui elektrokeemiline elektrilahendus (ingl *electrochemical discharge*) vedelikes, on kasutanud metallinanoosakeste sünteesiks näiteks [46], [50], [51] ja [52]. Seda meetodit tuntakse veel ka kui kontakthuumlahenduse-elektrolüüsi (ingl *contact glow discharge electrolysis*, lüh CGDE), elektroodefekti-elektrolüüsi (ingl *electrode effect electrolysis*) või tasakaalutu plasma elektrolüüsi (ingl *non-equilibrium plasma electrolysis*). Nanoosakeste sünteesimiseks kasutatakse elektrokeemilist rakku, milles vedelas elektrolüüdis paikneb kaks elektroodi, kusjuures vastandelektrood on palju suurem kui töötav elektrood. Plasma tekitamiseks rakendatakse elektroodide vahele kõrgepinge [46]. Suure voolutiheduse (1 A/mm^2) juures tekib töötava elektroodi ümber „gaasiline kile“, läbi mille toimub elektrilahendus. Kui elektrolüüdis leidub metalliioone (vastandelektroodist või metallisooladest) ja kui on rakendatud katoodepotentsiaal, toimub 10–150 nm nanoosakeste süntees. Nanoosakesed tekivad lahuses ja „gaasiline kile“ takistab neist enamikul elektrodile sadestumast [51].



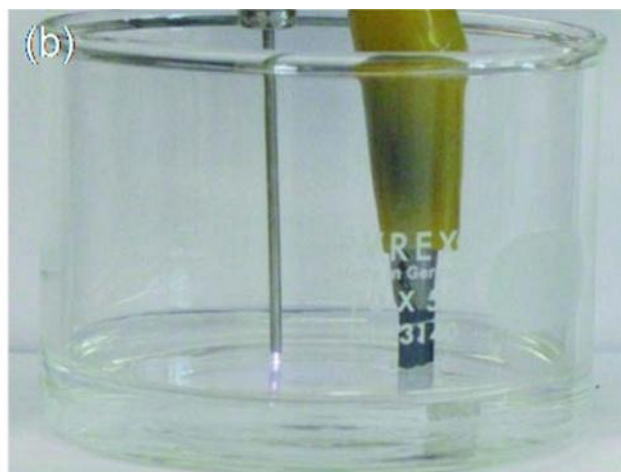
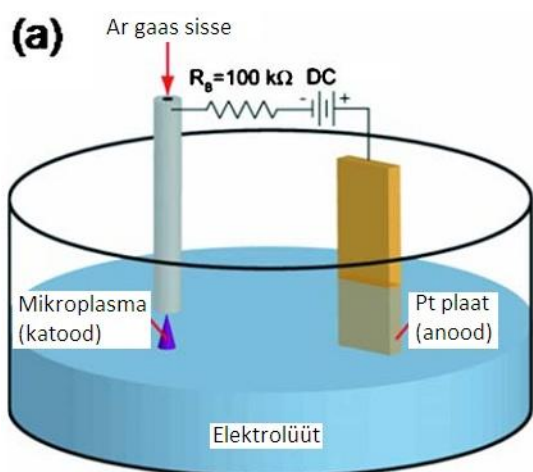
Joonis 4. a) Näide elektrokeemilise elektrilahenduse rakust. b) Elektrilahenduse intensiivsuse sõltuvus rakendatavast pingest [46].

Nanoosakeste süntees plasmaga vedelike pindadel. Kuna kolmas meetod, nanoosakeste süntees plasmaga vedelike pindadel, on käesoleva töö seisukohalt eriti oluline, pühendatakse selle meetodi kirjeldusele terve järgnev alapeatükk 2.3.1.

2.3.1. Nanoosakeste süntees mikroplasmaga redutseerimise meetodil elektrolüüdi pinnal

Nagu juba mainitud, on mikroplasmad tänu kõrgele töörohule ja madalale temperatuurile sobivad ka vesikeskkondades töötamiseks, sest vedelik ei kuumene ega aurustu [8]. Seda kasutatakse ära kolmandas mikroplasmaga nanoosakeste sünteesimeetodis, milleks on huumlahenduse-elektrolüüs (ingl *glow discharge electrolysis with microplasma*) mikroplasmaga elektrolüüdi pinnal. See on elektrokeemiline tehnika, milles tekitatakse kõrgepinget rakendades elektrilahendus metallist elektroodi ja vesilahuse vahel olevas gaasis [46].

Elektrilahendus tekitatakse elektrokeemilises raku, kus paikneb kaks elektroodi. Esimene elektroodidest paikneb vesilahuses (elektrolüüdis) ja teine torujas elektrood asub elektrolüüdi pinnast üldiselt kuni 1 mm kaugusel. Läbi toruja elektrolüüdi juhitakse inertgaasi (Ar, He). Rakendades elektroodidele kriitilisest kõrgemat alalispinget tekib toruja elektroodi ja elektrolüüdi vahele inertgaasijoasse elektrilahendus (vt joonis 5).

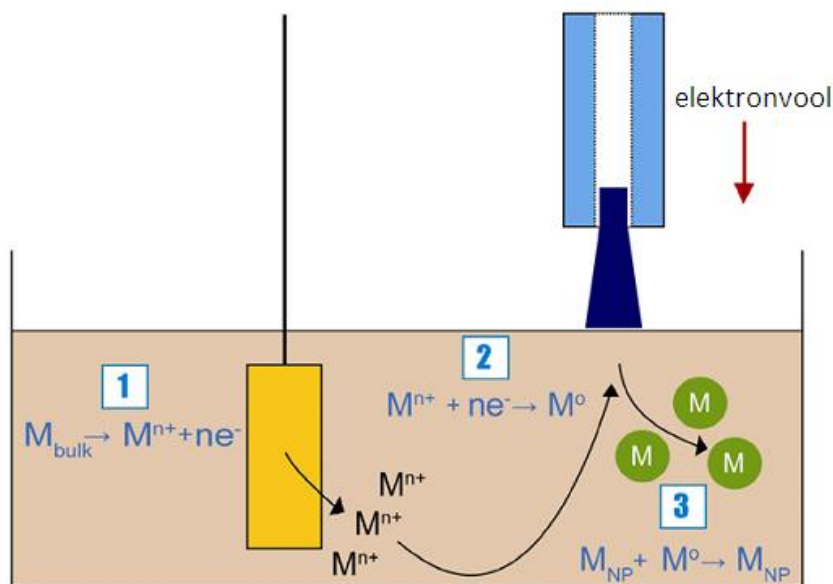


Joonis 5. a) Nanoosakeste sünteesiks kasutatava elektrokeemilise raku skeem. b) Foto töötavast elektrokeemilisest rakust [8].

Nanoosakeste sünteesiks sellel meetodil on kaks moodust. Ühes neist kasutatakse soovitatavate metallinanoosakeste sünteesiks sobivat metallelektroodi (nt hõbe või kuld), millest sünteesi käigus eraldub elektrolüüti metallikatioone. Teine võimalus on lahustada elektrolüüdis metallisoolasid, mis annavad lahusesse lahustudes vajalikke katioone (vt joonis 5, a). Nanoosakeste kasv, kasutades teist meetodit, on kiirem, sest vajalikud laetud osakesed on olemas

protsessi algusest peale. Samas on osakeste kasv piiratud elektrolüüdis algset olemas olevate ionidega, sest kasvuks vajalikke osakesi protsessi käigus juurde ei teki ja nende otsa lõppemisel protsess peatub. Esimese mooduse korral on ionide tagavara lõputu ja protsess ei peatu. Samas on protsess aeglane [46].

Eksperimentaalsed vaatlused on näidanud, et osakeste nukleatsioon ja kasv vannis toimuvad läbi mikroplasma algatatud redoksreaktsioonide. Nanoosakeste lihtsustatud kasvumehhanism on välja pakutud allikas [6]. Selle kohaselt kiirendatakse mikroplasma leitud ja energeetilised osakesed elektrilahenduses lahuse pinna suunas ning need algatavad läbi gaas-vedelik interaktsiooni elektrokeemilised reaktsioonid. Elektrolüüti läbiv vool tekitab metallelektroodi oksüdatsiooni ja metallikatioonide lahusesse eraldumise. Anoodil toimuv lahustumine toimub metallide jaoks kiiremini kergelt happelistes lahustes ja suurtel voolutihedustel. Seetõttu lisatakse tihti elektrolüüti väike kogus hapet. Metalliooniid liiguvad seejärel mööda elektrolüüdis olevat potentsiaaligradiendi katoodile. Kui katioonid jõuavad mikroplasma-vedeliku piirpinnal defineeritud katoodile, toimub nende redutseerimine oksüdatsiooniastmesse null. Metallinanoosakesed nukleeruvad vabalt, kasvavad ning dispergeeruvad elektrolüüdi lahusesse (vt joonis 6).



Joonis 6. Kolloidsete metallinanoosakeste kasvu mehhanism lahtiseletatuna. (1) Metallanoodilt (M_{bulk}) metallikatioonide (M^{n+}) eraldumine, (2) metallikatioonide liikumine ja mikroplasma poolt oksüdatsiooniastmesse null (M^0) redutseerimine, (3) osakeste (M_{NP}) nukleatsioon ja kasv [6].

Võrreldes konventsionaalsete nanoosakeste sünteesi meetoditega (vt peatükk 2.2) on elektrokeemilised meetodid kõrge puhtusastmega, võimaldavad suuremat kontrolli nanoosakeste suuruse üle ja pakuvad võimalust muuta stabilisaatoreid. Samas on nanoosakeste hilisem isolatsioon elektrolüüdis paikneva tahke juhtiva katodi olemasolul raskendatud (vt peatükk 2.3), sest nanoosakesed jäävad selle pinnale. Asendades tahke katodi plasma elektrilahendusega, on võimalik juhtida vool läbi elektrolüüdi jättes ühe elektroodi „kontakтивabaks“. Plasmakatood laseb osakestel vabalt nukleeruda, kasvada ja hajuda. Tihti kasutatakse ka stabilisaatoraineid nanoosakeste pinna katmiseks, et vältida liigset kasvu ja aglomerisatsiooni [7]. Selle meetodi eeliseks on veel see, et tegu on lihtsa ning kiire üheastmelise sünteesiga, kus ei kasutata keskkonnale ohtlikke mürgiseid keemilisi redutseerijaid. Seetõttu võib öelda, et tegu on „roheline“ meetodiga [46]. Lisaks on süntees potentsiaalselt kontrollitav plasmas leiduvate elektronide tihedusega, mis standardses elektrokeemias või laseriga kiiritamisel on limiteeritud või palju madalam [5]. Samuti muudab meetodi odavamaks fakt, et ühe tavaliselt kallist plaatinast elektroodi saab asendada odavamaga terasest nõelaga, mille otsa tekitatakse plasma [9].

Meetodi väljatöötajateks on Case Western Reserve'i Ülikoolis keemilise inseneriteaduse osakonnas töötav tööriühm eesotsas professor R. M. Sanakraniga. Nad on seda meetodit kirjeldanud paljudes publikatsioonides. Esmakordselt kirjeldati selle tööriühma poolt käesolevat meetodit 2008. aastal artiklis „*Plasma-Liquid Electrochemistry: Rapid Synthesis of Colloidal Metal Nanoparticles by Microplasma Reduction of Aqueous Cations*“ [7]. Selles artiklis kirjeldati nii hõbeda kui kulla nanoosakeste sünteesi kasutades peatüki alguses kirjeldatud elektrokeemilist rakku. Metallikatioonide saamiseks kasutati nii väärismetallidest elektroode kui ka lahustatud metallisoolasid. Tulemusi analüüsiti nii UV-Vis spektromeetria kui ka TEM-i abil. Stabiliseerijana kasutati elektrolüüdis lahustatud fruktoosi. 2010. aastal ilmunud publikatsioonis „*Continuous-flow, Atmospheric-pressure Microplasmas: a Versatile Source for Metal Nanoparticle Synthesis in the Gas or Liquid Phase*“ [6] kirjeldatakse lisaks mikroplasmaga gaasifaasis nikkel- ja raudnanoosakeste sünteesile ka hõbe- ja kuld nanoosakeste sünteesi huumlahenduse-elektrolüüsi mikroplasma meetodil elektrolüüdi pinnal H-kujulises anumal. Artiklis tuuakse ära ka lihtne nanoosakeste kasvu mehhanism ning karakteriseeritakse saadud nanoosakesi.

Aastal 2010 ilmus tööruhmil veel teinegi publikatsioon nimega „*Microplasma-assisted Growth of Colloidal Ag Nanoparticles for Point-of-use Surface-enhanced Raman Scattering Applications*“ [8]. Selles sünteesiti hõbenanoosakesi pindvõimendatud Ramani hajumise (ingl *surface-enhanced Raman scattering*) rakenduste jaoks kasutamata kattematerjale. Hõbekatioonide jaoks lahustati deioniseeritud vees AgNO₃. Lisaks pandi elektrolüüti veel märklauamaterjal *Gentian violet*, millel on tuntud SERS spekter. Kõige uuem artikkel pealkirjaga „*Electron-transfer Reactions at the Plasma Liquid Interface*“ [9] ilmus 2011. aastal. Kasutades mudelsüsteemina ferritsüaniid/ferrotsüaniid redokspaari, näidati, et laengu ülekanne sõltub elektrilahenduse omadustest. Näiteks leiti, et ferritsüaniidi redutseerimise kiirus suureneb koos elektrilahenduse vooluga, mis omakorda on seotud plasma elektronide vooga lahuse pinnale. Need avastused peaks avama uue suuna elektrokeemias, kus muudetava voolu või energiaga gaasifaasi elektronid on kasutatavad elektrokeemiliste reaktsioonide algatamiseks ja kontrollimiseks.

Meetodit on veel kasutanud McKenna *et al.* artiklis „*Synthesis and Surface Engineering of Nanomaterials by Atmospheric-pressure Microplasmas*“ [5], kus sünteesiti elektriliselt stabiliseeritud erineva suurusega stabilisaatorivabasid kuldnanoosakesi. Lisaks kasutati meetodit räinanoosakeste pinnaomaduste modifitseerimiseks ja grafeenoksiidi redutseerimiseks grafeeniks. Meetodit on mainitud ka ülevaateartiklites T. A. Kareem *et al.* [46] ja D. Mariotti *et al.* [10].

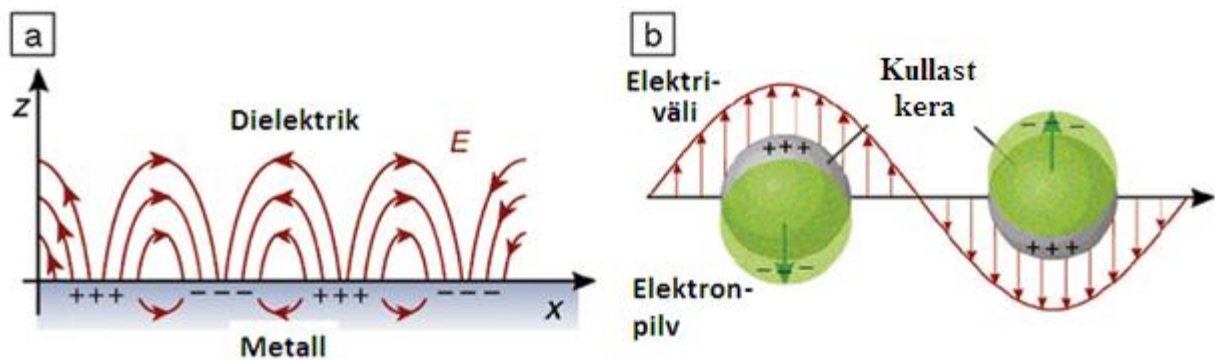
Veel on seda nanoosakeste sünteesi meetodit kirjeldatud Mohan R. Sankarani patendiuuringu käigus leitud patenditaotluses „*Electrochemical Cell Including a Plasma Source and Method of Operating the Electrochemical Cell*“ [11]. Selles 03.03.2011 avaldatud patenditaotluses on üsna põhjalikult kirjeldatud nanoosakeste sünteesiks kasutatavat ühikraku ehitust. Leiutise objektiks on toodud alalisvoolul töötav ühikrakk, opereerimise meetod ja nanoosakeste tootmise meetod. Selles töös kasutatud eksperimendiseadet, selle edasiarendusi ning saavutatud eeliseid kirjeldatakse järgnevates peatükkides.

2.4. UV-Vis spektroskoopia nanoosakeste karakteriseerimise meetodina

Paljusid metalle (leelismetallid, Mg, Al ja mõned väärismetallid nagu Ag ja Au) võib vaadelda kui vabade elektronide süsteeme, mille elektroonilised ja optilised omadused on määratletud ainult juhtivtsooni elektronide poolt. Drude–Lorentzi mudelis on selliseid metalle

käsitletud plasmana, sest need sisaldavad võrdsel hulgal paigalseisvaid positiivseid ioone ja juhtivelektrone, mis on vabad ja ülimalt mobiilsed. Alates 1908. aastal ilmunud Gustav Mie teoreetilisest tööst, on nüüdseks juba üle sajandi teatud, et valguse interakteerumine selliste vabade elektronidega kuld- või hõbenanoosakestes põhjustab kollektiivseid ostsillatsioone, mida üldisemalt tuntakse kui pinnaplasmonideid. Ekstinktsioonispektris (hajumise ja neeldumise summa) tekivad teravad maksimumi piigid millal iganes pinnaplasmonid on pealelangeva valguse elektrivälja poolt ergastatud resonantstingimustel. Sellised ekstinktsioonipiigid on põhjus, miks näiteks keskaegsed kullananoosakesed sisaldavad kirikuklaasid on erepunast värvi [14].

Klassikalise mudeli järgi indutseeritakse pealelangeva valguslaine elektrivälja poolt materjalis dipoolmoment. Resultantlaengu erinevus eksisteerib ainult osakese pinnal, mis omakorda käitub kui taastav jõud. Kõige lihtsamal juhul tekib samas faasis elektronide dipolaarne ostsillatsioon (vt joonis 7). Vaadeldav värv tuleneb metallinanoosakeste tugevast neelamisest, kui elektromagnetlaine sagedus on resonantne koherentse elektronide liikumisega [2].



Joonis 7. Vabade elektronide võnkumise skemaatiline illustatsioon (a) metall-dielektrik piirpinnal, (b) kerakujulise nanoosakese pinnal. Pealelangeva valguse elektrivälja poolt ergastatuna võivad vabad elektronid liikuda kollektiivselt positiivsete ionide võres (koosneb tuumast ja seotud elektronidest). Kui plasmon joonisel (a) saab levida üle terve pinna kui laengutiheduse laine, siis plasmon joonisel (b) on lokaliseeritud individuaalsetesse osakestesse [14].

Pinnaplasmoni neeldumisriba kesksagedus ja laius sõltub nii nanoosakese suurusest, kujust, metalli dielektrilisest läbitavusest kui ka ümbritseva keskkonna dielektrilisest konstandist. Metallid nagu vask, hõbe ja kuld omavad tugevaid plasmoni resonantse nähtavas piirkonnas, samas kui teised siirdemetallid omavad vaid laiu ja halvasti registreeritavaid neeldumisjooni ultraviolettpiirkonnas. See erinevus tuleneb elektronide tugevast paardumisest. Lisaks liiguvad väärismetallide juhtivustsooni elektronid vabalt, sõltumata ioonsest taustast ja ioonid käituvad ainult hajumistsentritena. See annab väärismetallidele kõrgema polariseeritavuse, mis nihutab plasmonresonantsi madalamatele sagedustele kitsama sagedusvahemikuga [2].

Kullale ning hõbedale ainuomaste plasmonresonantside tekitatud tugevate ja teravate piikide tõttu neeldumisspektris on nanoosakeste karakteriseerimiseks väga hea moodus UV-Vis spektroskoopia. Selle abil on väga lihtne neeldumisspektrit registreerida. Piigi asukoha ja kuju järgi on võimalik hinnata nanoosakeste suurust, kontsentratsiooni ja agregatsiooniastet. Lisaks sellele on UV-Vis spektromeetrid olemas enamikus laborites ja analüüs iseenesest ei muuda proovi omadusi ega võta kaua aega (erinevalt SEM või TEM mõõtmistest). UV-Vis spektroskoopia abil salvestatud nanoosakeste spektrit on võimalik analüüsida, kasutades Mie teooriat, kui sellesse viiakse sisse kuju, keskkonda ja metalli omadusi arvestavad vajalikud parandid [53].

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

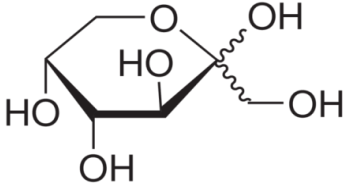
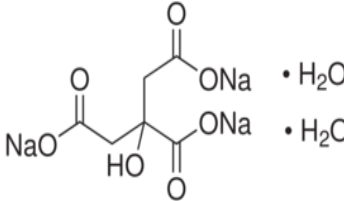
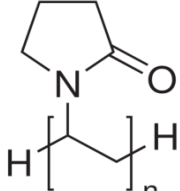
3.1. Eksperimentides kasutatud ained ja seadmed

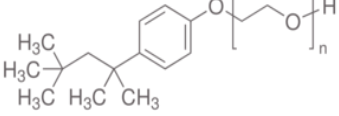
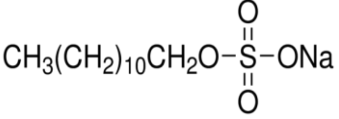
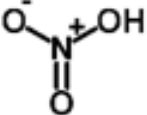
Nanoosakeste sünteesiks vajaliku elektrolüüdi valmistamisel kasutati baasina 1 mM lämmastikhappe ja deioniseeritud vee lahust. Stabilisaatorina lisati lahusele kirjanduse alusel erinevates kontsentratsioonides nanoosakeste sünteesil vesikeskkonnas enim kasutatud aineid. Kõik kasutatud ained olid keemiliselt kõrge puhtusastmega. Käesoleva töö seisukohalt olulised keemiliste ainete omadused on ära toodud alapeatükis 3.1.1.

Nanoosakeste sünteesiks vajalik aparatuur konstrueeriti ja ehitati ise. Selle ülesehitus ja seletus on ära toodud alapeatükis 3.1.2.1. Saadud nanoosakeste karakteriseerimiseks kasutati kahte meetodit: UV-Vis spektromeetriat ja skaneeriva elektronmikroskoobi pilte. Spektrite mõõtmiseks kasutatud spektrofotomeetrit on kirjeldatud alapeatükis 3.1.2.2 ja piltide tegemiseks kasutatud SEM-i alapeatükis 3.1.2.3.

3.1.1. Eksperimentides kasutatud ained

Tabel 2. Eksperimentides kasutatud ained ja nende omadused [54], [55], [56]

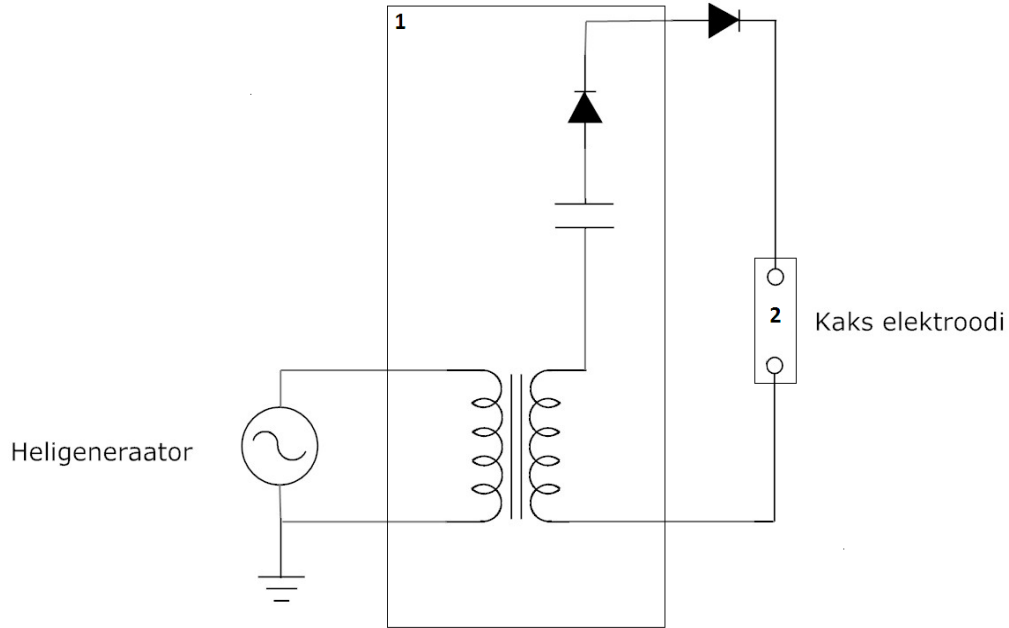
Aine	Aine valem	Molekuli kuju	Molekul-mass (g/mol)	Tihedus (g/ml)	Lah vees
Fruktoos – valge kristalliline tahkis või pulber	$C_6H_{12}O_6$		180	1,7	+
Naatrium-tsitraat – valge kristalliline pulber	$C_6H_9Na_3O_9$		294	1,7	+
Polüvinüül-pürrolidoon – valge pulber	$(C_6H_9NO)_n$		40 000	1,2	+

Triton X-100 – värvitu viskoosne vedelik	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ (n = 9–10)		625	1,1	+
Naatrium-dodeküül-sulfaat – valge pulber	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$		288,38	1	+
Hõbe-kloriid – valge pulber	AgCl	Ag-Cl	143,3	5,6	+
Lämmastik-hape (60%) – värvitu vedelik	HNO ₃		63	1,5	+

3.1.2. Eksperimentides kasutatud seadmed

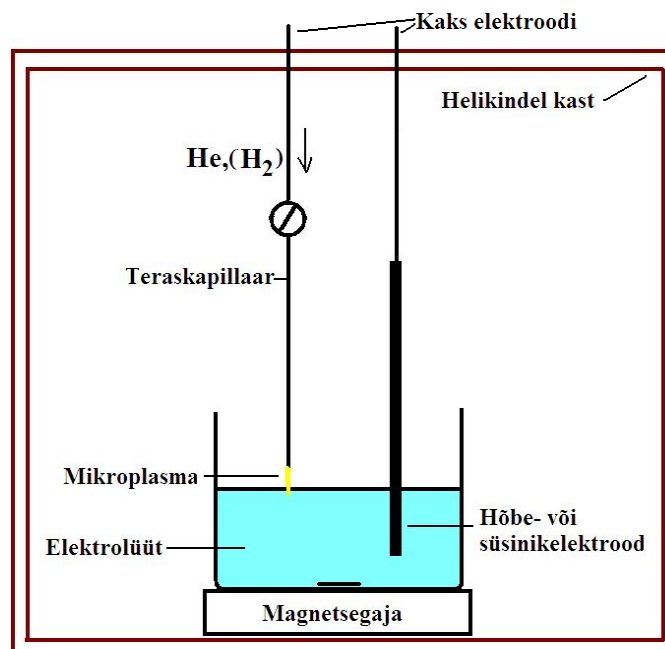
3.1.2.1. Katseseade

Katseseade konstrueeriti ning valmistati ise. See koosnes kahest osast. Esimene osa on ära toodud joonisel 8. See on katseseadme elektrooniline pool, mis tekitab teatud sagedusega pinget. Erinevalt kirjanduses kirjeldatud katseseadmetest, mis kasutavad alalisvooluallikaid, kasutati siin vahelduvvooluallikat. Vahelduvvoolu signaalist lõigati diodide abil pool signaali ära, et tagada elektrolüüsi teke. Sellega saavutati pulssidena tekkiv elektrilahendus. Siinussignaali tekitava heligeneraatori abil oli võimalik läbilöövide sagedust muuta vahemikus 5–9 kHz. Madalamatel sagedustel plasma tekitamine ei õnnestunud.



Joonis 8. Katseseadme lihtsustatud skeem. Heligeneraatoriga tekitati siinussignaali, mis karbis 1 muundati kõrgepingeks. Kastiga 2 tähistatud piirkonna täpne ülesehitus on ära toodud joonisel 9.

Teine pool katseseadmest koosnes kahest elektroodist, millele genereeritud pinget rakendati. Üks elektroodidest oli hõbe- või grafiitelektrood, mis asus elektrolüüdis. Grafiitelektroodi kasutati juhul kui elektrolüüdile lisati hõbesoolasid, hõbeelektroodi aga soolavaba elektrolüüdi korral. Teine elektrood oli esimesest 3 cm kaugusel lahuse kohal asuv teraskapillaar, millest juhiti läbi heeliumi gaasi. Pinge rakendumisel tekkis läbi gaasijoa teraskapillaari ja Petri tassis paikneva elektrolüüdi vahele elektrilahendus ehk mikroplasma, mis käitus elektrolüüsil teise elektroodina. Teraskapillaari kaugust elektrolüüdi pinnast oli võimalik reguleerida vahemikus 1–6 mm. Kui tehti katseid vesiniku rolli väljaselgitamiseks redutseerimisprotsessis, lisati heeliumile ka 40% vesinikku. Täiesti puhtast vesinikust elektrilahendust tekitada ei õnnestunud. Nanoosakeste kitsama suurusjaotuse saavutamiseks segati elektrolüüti magnetsegaja abil konstantse kiirusega. Selle tegevuse eesmärgiks oli hoida vahetult redutseeriva mikroplasma all olevat elektrolüüti pidevas liikumises. Nii on uued nanoosakesed plasmani juhitud katioonide tõttu pidevas tekkimises ja ei kasva liiga suureks. Elektrolüüsi rakule ehitati ümber ka helikindel kast, sest katseseade tekitas ebameeldivat müra ja oli häiriv samas ruumis viibivatele töötajatele.



Joonis 9. Elektrolüüsi raku ülesehitus. Kahe elektroodi, millest üks asub elektrolüüdis ja teine elektrolüüdi kohal, vahele tekitati poolik siinuspinge. Läbi elektrolüüdi kohal asuva teraskapillaarist elektroodi puhuti inertgaasi heelium, mõningates katsetes lisati joale ka vesinikku. Pinge all tekkis gaasijoas elektroodi ja elektrolüüdi pinna vahele elektrilahendus ehk mikroplasma.

3.1.2.2. UV-Vis spektrofotomeeter Jasco V-570

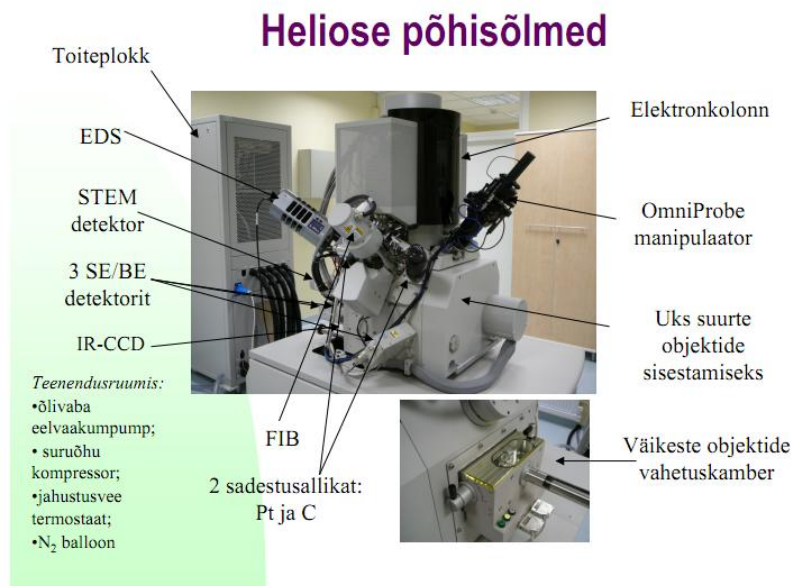
Hõbenanoosakesi sisaldavate lahuste neeldumisspektrid mõõdeti UV-Vis spektrofotomeeter Jasco V-570 abil. Selle seadmega on võimalik mõõta neeldumis-, transmissiooni- ja peegeldumisspektrit vahemikus 190–2500 nm. Vahemikus 190–356 nm kasutab seade deuteriumlampi, 365–2500 nm halogeenlampi. Lisaks kasutatakse detektoris vahemikus 190–886 nm fotokordistit ning 886–2500 nm PbS rakku. Nanoosakeste neeldumisspektrid mõõdeti kirjanduse põhjal valitud vahemikus 300–850 nm. Sünteesitud hõbenanoosakeste lahused asetati mõõtmise ajaks spetsiaalsetesse UV-Vis spektromeetria mõõtmisteks mõeldud plastikküvetitesse. Mõõtmiste alguses mõõdeti ära tausta spekter, mis hiljem andmetöötluste käigus lahutati.



Joonis 10. UV-Vis spektrofotomeeter Jasco V-570.

3.1.2.3. Skaneeriv elektronmikroskoop Helios NanoLab 600

Elektronmikroskoobi pildid tehti kasutades skaneerivat elektron- ja ioonsond-mikroskoopi Helios NanoLab 600. SEM-i olulisemad sõlmed on ära toodud joonisel 11. Hõbenanoosakesi sisaldav lahus tsentrifuugiti üleliigse stabilisaatori eemaldamiseks 14300 g-ga 10 minutit ning loputati seejärel deioniseeritud veega. Protseduuri korrati 3 korda. Välja tsentrifuugitud osakesed tilgutati ränialusele ning lasti üleöö õhu käes kuivada. Alusele tilgutatud nanoosakesi prooviti ka protsessi kiirendamiseks kuuma õhuga kuivatada, kuid selline teguviis deformeeris saadud nanoosakesi, ning seetõttu otsustati pikaldase kuivatamisprotsessi kasuks.



Joonis 11. Skaneeriva elektron- ja ionsondmikroskoobi Helios NanoLab 600 põhiosõlmed [57].

3.2. Hõbenanoosakeste süntees

Nanoosakeste sünteesiks valmistati kõigepealt elektrolüüt. Elektrolüüt koosnes 1 mM lämmastikhappe ja deioniseeritud vee lahusest. Hapet lisati lahuse elektrijuhtivuse parandamiseks. Esimesed katsed tehti hõbeelektroodiga. Sel juhul elektrolüüdile hõbesoolasid ei lisatud. Läbi teraskapillaari juhiti 30 sccm heeliumit ja seda voolukiirust hoiti konstantsena terve katseseeria jooksul. Elektroodidele rakendati pinge sagedusega 7 kHz. Toiteplokkist rakendatav sisendpinge hoiti terve katseseeria jooksul konstantne. Sünteesi käigus segati elektrolüüti konstantse kiirusega.

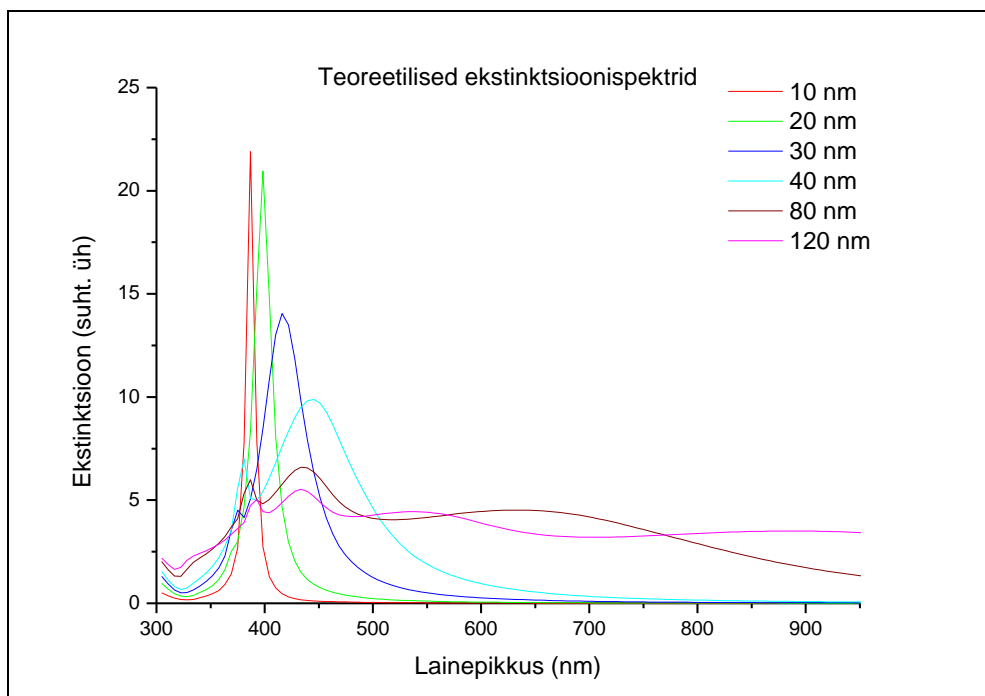
Sünteesid erinevate elektrolüütidega teostati seeriatena ja alati samal päeval, et tagada tulemuste parim võrreldavus. Ühte elektrolüüti redutseeriti mikroplasmaga 2, 5 ja 10 minutit, et hiljem oleks võimalik analüüsida kasvu dünaamikat erinevate lahuste korral. Saadud nanoosakesi sisaldavate lahuste neeldumisspektrid mõõdeti UV-Vis spektromeetriga. Lisaks sellele jäädvustati saadud hõbenanoosakesi sisaldavad lahused illustratiivsetel eesmärkidel ka fotodele.

3.3. Teoreetiliste spektrite arvutus ja analüüs

Katsetulemuste paremaks mõistmiseks ja interpreteerimiseks võrreldi eksperimentaalseid neeldumisspektreid Mie teooria abil leitud teoreetiliste neeldumisspektritega. Ajalooliselt sündis Mie teooria nähtusest, kus laengud hakkasid elektromagnetlainel langemisel osakesele liikuma (vt peatükk 2.4). Selline laetud osakeste vastasmõju pealelangeva valgusega tekitab läbi neeldumise energia ülekandumise ümbritsevasse keskkonda ja läbi hajumise elektromagnetvälja taaskiirgamise. Valguse lainepikkusest suuremate objektide kirjeldamiseks piisab geomeetrisest optikast, kuid kui osake on lainepikkusega samas suurusjärgus, tuleb kasutada komplitseeritumat lähenemisviisi. Sel juhul kasutatakse probleemi lahendamiseks Maxwelli võrrandeid. Üldiselt on Maxwelli võrrandite täpsete lahendite leidmine suvalise kujuga osakese jaoks keeruline. Probleemi saab lihtsustada vaadeldes valguse-osakese interaktsiooni vaid sfääriliste osakeste korral. Lahendus sfäärilisi osakesi käsitlevale probleemile anti esmakordselt Gustav Mie poolt 1908. aastal ja seetõttu on see tuntud kui Mie teooria [58]. See teooria on siiani laialdaselt kasutatav.

Katsetulemuste teooriaga võrdlemiseks tuli Mie teooriast lähtudes erinevate suurustega osakeste jaoks genereerida teoreetilised spektrid. Nendeks arvutusteks kasutati veebileheküljel <http://nanohub.org> vabavarana saadaval olevat simulatsiooniprogrammi Nanosphere Optics Lab [58]. Nanosphere Optics Lab kasutab Mie teooriat, et arvutada neeldumist, hajumist ja ekstinktsiooni (neeldumise ja hajumise summa) sfääriliste osakeste jaoks kindla raadiuse ja dielektrilise konstandi korral. Arvesse võetakse ka ümbritseva keskkonna dielektrilist läbitavust. Nanosphere Optics Lab kasutab B. T. Draine'i modifitseeritud versiooni Mie teooria koodist, mis loodi 1983. aastal C. F. Bohreni ja D. R. Huffmani poolt.

Spektrid genereeriti hõbenanoosakeste jaoks vesikeskkonnas, kuna käesoleva lihtsustatud mudeli korral ei muuda stabilisaatori lisamine vedelikule saadud tulemusi palju. Suurused arvutamiseks valiti piirkonnas 10–120 nm. Saadud tulemused on välja toodud joonisel 12. Jooniselt on näha, et mida väiksem on osake, seda väiksemate lainepikkuste poole kaldub piik spektris. Osakese läbimõõdu kasvamisel liigub piik paremale ning muutub laiemaks. Samuti nihkub spektri parempoolne osa üha kõrgemale. Veel on näha, et alates suurusest 40 nm tekib graafikule ka teine piik, mis suuruse kasvades muutub esimese piigiga üha võrdsemaks. Saadud teoreetilistel spektritel täheldatud trendidest lähtuti edaspidi erinevate katsetulemuste omavahel võrdlemisel.



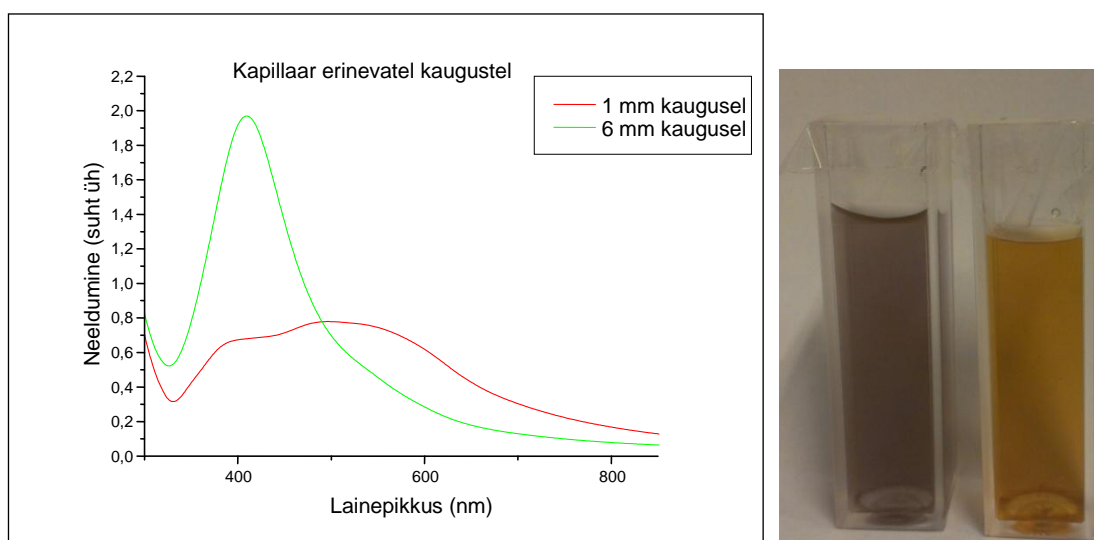
Joonis 12. Programmi Nanosphere Optics Lab abil Mie teooriast lähtuvalt arvutatud erineva suurusega hõbenanoosakeste ekstinktsioonispektrid.

4. TULEMUSED JA ANALÜÜS

Käesolevas peatükis on ära toodud töö alguses püstitatud erinevate ülesannete lahendamiseks teostatud katsete tulemused ning nende tulemuste analüüs.

4.1. Nanoosakeste suuruse sõltuvus kapillaari kaugusest elektrolüüdi pinnast

Katsete süstemaatiliseks tegemiseks sooviti esmalt välja selgitada redutseeriva plasma pikkuse mõju nanoosakeste kasvule. Seda seetõttu, et eesmärgiks oli elimineerida sünteesi algoritmist võimalikult palju muutuvaid parameetreid. Sünteesiks valmistati standardne elektrolüüt 1 mM lämmastikhapest ning deioniseeritud veest. Lahusele lisati 0,03 M PVP, sest proovikatsed eksperimentaalseadme ehitamisel näitasid, et ilma stabilisaatorita ei olnud võimalik ühtlaselt dispergeeritud nanoosakeste lahust saada. Selleks, et olla kindel, et katse on õnnestunud ning elimineerida vigu edaspidistes katsetes, korrati katset maksimaalsel kaugusel 6 mm ja minimaalsel kaugusel 1 mm kolm korda. Kõigi korduskatsete tulemused on ära toodud lisas 1. Kolme katse keskmistatud tulemused on välja joonistatud joonisel 13. Spektrite graafiliseks kujutamiseks ning töötlemiseks on siin ja edaspidi kasutatud tarkvarapaketti OriginPro 8.5. Nanoosakeste süntees käesoleval juhul kestis 5 minutit.



Joonis 13. Vasakul on ära toodud mõõdetud neeldumisspektrid juhul kui plasmaga kapillaar oli elektrolüüdile võimalikult lähedal ja võimalikult kaugel. Paremalt on foto saadud lahustega (pruunikas 1 mm kaugusel ja kollane 6 mm kaugusel).

Jooniselt on võimalik näha, et plasmaga kapillaari kaugus elektrolüüdi pinnast mõjutab tulemusi märkimisväärselt. Toetudes eelnevalt tehtud teoreetilistele arvutustele (vt peatükk 3.3, joonis 12) võib väita, et kui plasmaga kapillaar oli maksimaalsel kaugusel, sünteesiti väiksemad nanoosakesed. See järeldeb sellest, et 6 mm kaugusel olnud kapillaariga sünteesil saadud lahuse mõõdetud spektri piigi maksimum asub väiksemal lainepikkusel kui 1 mm kaugusel. Samuti on lähedal olnud kapillaariga tulemuse spektrijoonel kahte kühmu, mis võib viidata suurematele kui 40 nm osakestele.

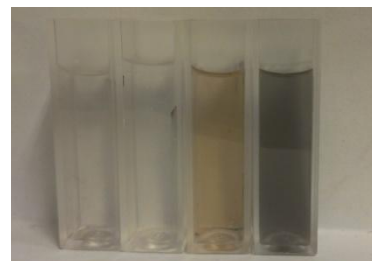
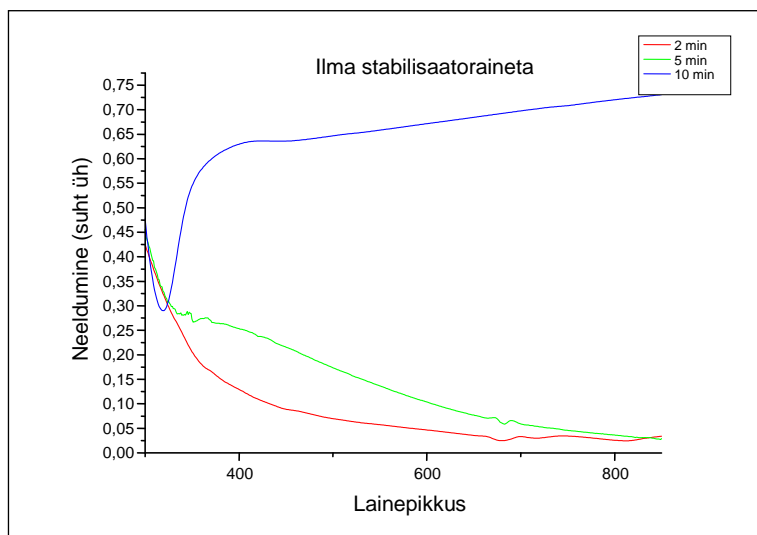
Saadud tulemuse üks võimalikest seletustest on järgnev. Kapillaarist väljuv gaasijuga on koonusekujuline, kitsenedes elektrolüüdile lähenedes. Mida lähemal on kapillaar elektrolüüdile, seda suurem on plasmajoa elektrolüüdiga kontaktis olev ristlõige. Samas elektrolüüti kaugemale viies on see ristlõige palju väiksem. Väiksem ristlõige muudab sünteesi lokaalsemaks ning nanoosakesed kasvavad väiksemad, sest nad veedavad liikuva elektrolüüdi tõttu plasma mõjualas väiksema aja.

Teine seletus põhineb teostatud elektrimõõtmistel (vt peatükk 4.5). Kuna selles eksperimendis kasutati pulssidena tekkivat plasmata, siis lähedalolevast kapillaarist tekivad pikemaajalised vooluimpulsid kui kaugelolevast. Seega on nanoosakestel kaugemal asuva kapillaari korral vähem aega kasvada.

Sellest katseseeriast järeldati, et väikeste nanoosakeste sünteesil tuleks eelistada kapillaari elektrolüüdist võimalikult kaugemal positsiooni. Seda ka järgnevatel katsetel tehti, jättes kapillaari asukoht fikseeritult 6 mm kaugusele elektrolüüdi pinnast.

4.2. Sobivaima stabilisaatoraine leidmine

Nanoosakeste kõrge keemiline aktiivsus on põhjuseks, miks sünnivad tihti tugevalt mittesoovitavad spontaansed protsessid nagu osakeste aglomeratsioon. Nanoosakesed on tundlikud ebapuhtuste suhtes, hakkavad kokku suurtes lahuse kontsentratsioonides, samuti keemisel või radioaktiivse kiirgusega kokkupuutel. Nimetatud soovimatud protsessid on üldiselt pöördumatud. Siiani on üks olulisemaid eesmärke tõsta nanoosakeste stabiilsust hoiustamise ja transpordi ajal. Selle eesmärgiga kasutatakse mitmeid stabilisaatoraineid. Varem olid need madalmolekulaarsed orgaanilised ühendid (süsihapped, alkoholid, amiidid) ja looduslikud polümeerid (želatiin, kummi, agar-agar, tärklis, tselluloos jne). Tänapäeval kasutatakse rohkem sünteetilisi polümeere [59].

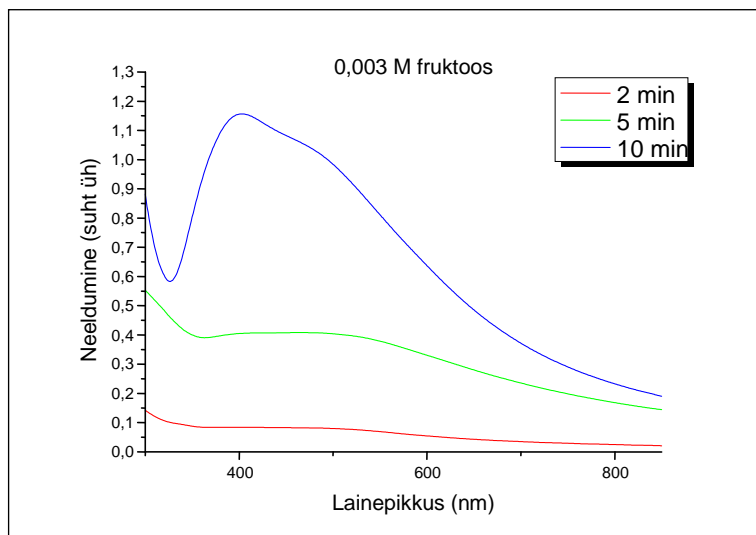


Joonis 14. Ilma stabilisaatoraineid lisamata saadud katsetulemuste neeldumisspekter (vasakul) ja foto saadud lahustest (paremal) 0, 2, 5 ja 10 minuti järel.

Katsete käigus täheldati, et sellel meetodil ei ole võimalik ilma stabilisaatoriteta nanoosakesi sünteesida (vt joonis 14), sest mõõdetud neeldumisspektril ei esinenud ühtegi selgelt eristatavat piiki. Järelikult tekkisid nanoosakestest koheselt aglomeraadid. Seetõttu teostati kirjanduses otsing, et leida hõbenanoosakeste sünteesil vesilahustes laiemat kasutust leidvad stabilisaatormaterjalid. Kirjandusest leitud info ning materjali kättesaadavuse põhjal langetati otsus järgneva viie stabilisaatoraine kasuks: fruktoos, naatriumtsitraat, polüvinüülpürrolidoon, Triton X-100 ja naatriumdodeküülsulfaat. Kuna käesolevat meetodit kasutades ei ole varem süstemaatilist erinevate stabilisaatormaterjalide võrdlust tehtud, alustati nullist. Selleks valmistati 3 erineva stabilisaatormaterjali kontsentratsiooniga elektrolüüdi lahust. Valitud kontsentratsioonideks olid 0,003 M, 0,01 M ja 0,03 M. Nanoosakese kasvudünaamika jälgimiseks tehti iga erineva kontsentratsiooniga lahusega 3 erineva pikkusega sünteesi: 2, 5 ja 10 minutit. Katseseeriade lõpus võrreldi saadud tulemusi ning langetati otsus parima stabilisaatormaterjali ja selle kontsentratsiooni kasuks edaspidistes katsetes. Saadud katsetulemused erinevate stabilisaatormaterjalide ja kontsentratsioonidega on ära toodud järgnevatel alapeatükkides.

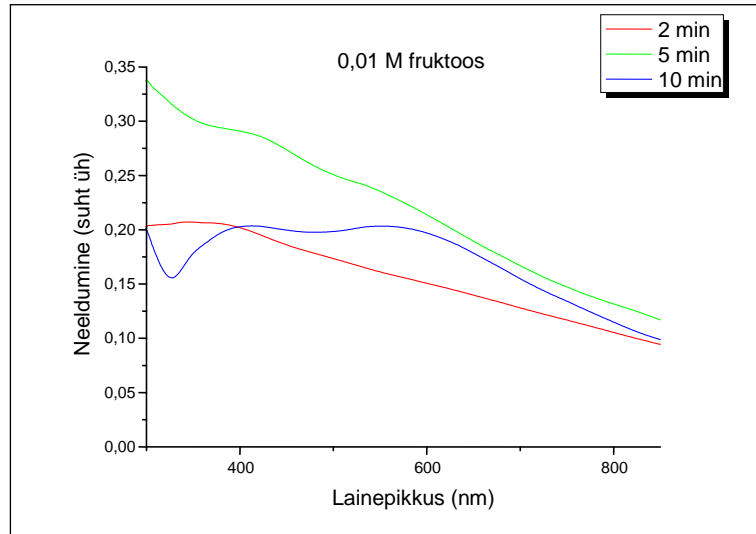
4.2.1. Fruktoos

Esimene katseseeria tehti fruktoosi lahustega. Fruktoosi on stabilisaatorainena ühena paljudest kasutanud näiteks sünteesimeetodi pioneer R. M. Sankaran oma publikatsioonis [7]. Veel on fruktoosi hõbenanoosakeste stabilisaatorina kasutanud F.-C. Chang *et al.* [8] ja W.-H. Chiang *et al.* [6]. Katsete ettevalmistuseks valmistati 3 erinevat elektrolüüti lisades standardsele 1 mM lämmastikhappes ning deioniseeritud veest koosnevale lahusele 0,003 M, 0,01 M ja 0,03 M fruktoosi. Iga lahuse kontsentratsiooniga tehti 3 katseseeriat, mis kestsid vastavalt 2, 5 ja 10 minutit, et välja selgitada nanoosakeste kasvu dünaamika. Saadud nanoosakesi sisaldavaid lahuseid analüüsiti UV-Vis spektromeetri abil. Spekter võeti ka algsest nanoosakesi mittedisaldavast lahusest ning see lahutati kui taust andmetötluse käigus spektritest maha. Andmetötlusprogrammiga OriginPro 8.5 töödeldud spektrid fruktoosi lahuste katseseeriast on ära toodud joonistel 15, 16, 17 ja 18.



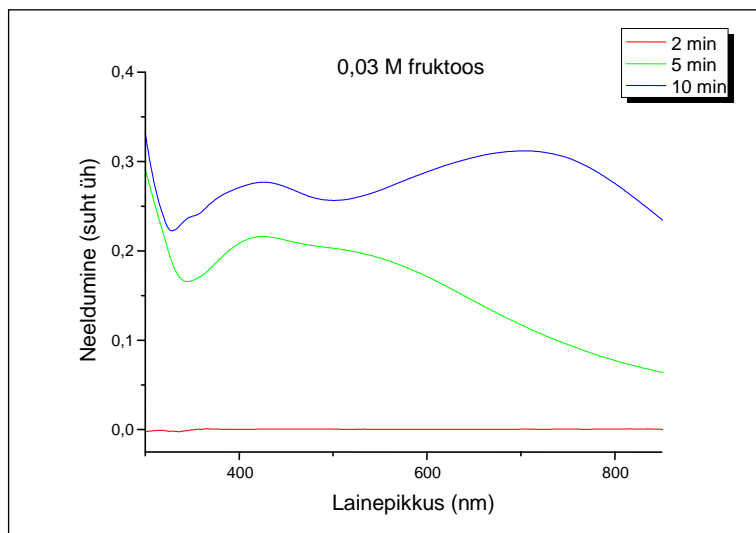
Joonis 15. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 3 mM fruktoosi, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

Jooniselt 15 on näha, et 3 mM fruktoosi elektrolüüdi sünteesi dünaamika oli küllaltki aeglane. Alles 10 minuti möödumisel tekkis esimene piik. See piik on aga küllaltki tugev ning kuna kõrvalpiik sellel spektril puudub, võib väita, et sellel sünteesil õnnestus sünteesida nanoosakesed, mis on piisavalt väikesed.



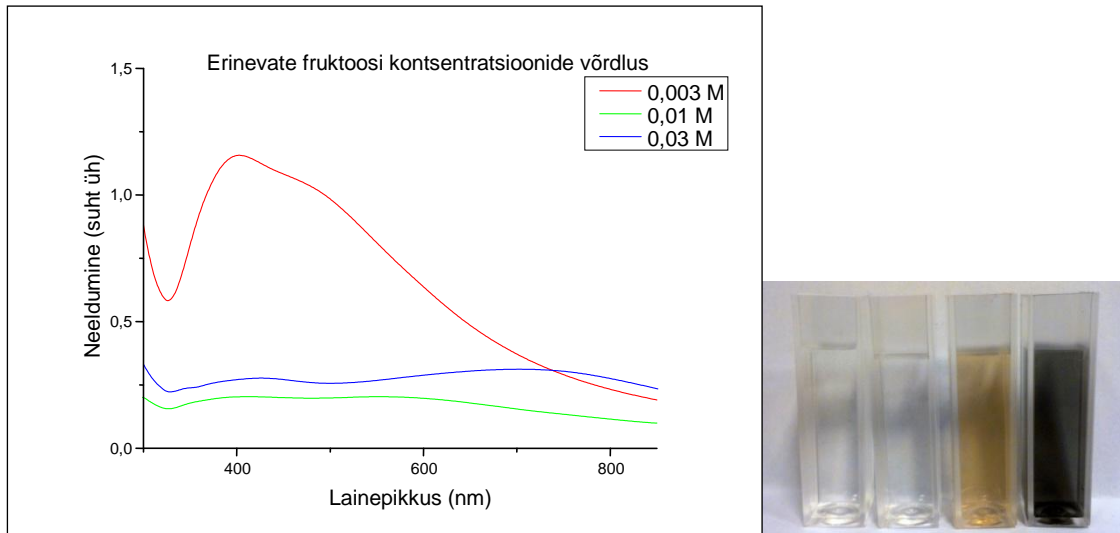
Joonis 16. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 0,01 M fruktoosi, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

0,01 M fruktoosi lahuse sünteesi tulemusena leitud spektrilt, mis on ära toodud joonisel 16, on näha, et süntees ei olnud selle elektrolüüdi kontsentratsiooniga edukas. Selgelt eristatavat piiki ei tekkinud isegi kõige pikema sünteesiaja, 10 minuti jooksul.



Joonis 17. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 0,03 M fruktoosi, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

Kõige kangema fruktoosilahuse, 0,03 M fruktoosi elektrolüüdi katseseeria tulemusel võib järeldada, et hõbenanoosakesed küll tekkisid, kuid need on üsna suured. Võrreldes spektreid Mie teooria alusel teoreetiliselt arvutatud spektritega, võib väita, et kuna spektrisse tekkis aja möödudes kaks laia piiki, õnnestus sünteesida üle 40 nm suuruseid osakesi. See ei ole soovitud tulemus, sest mida väiksemad on nanoosakesed, seda tugevamalt neil avalduvad unikaalsed nanoskaalaga seotud omadused.

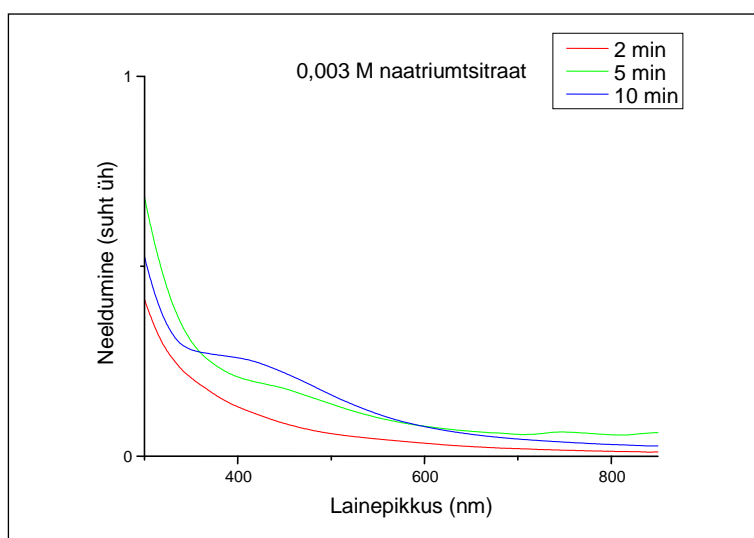


Joonis 18. Vasakul on kolme 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati erinev kogus fruktoosi, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrite võrdlus 10 minuti möödudes sünteesi algusest. Paremalt on foto 0,003 M fruktoosi elektrolüüdi – mis osutus parimaks – sünteesi tulemustes 0, 2, 5 ja 10 minuti möödumisel sünteesi algusest.

Katseseerias tehtud erinevate fruktoosi kontsentratsioonidega elektrolüütide korral saadud tulemuste paremaks võrdlemiseks kanti kõik maksimaalse sünteesiajaga saadud spektrid ühele graafikule, mis on ära toodud joonisel 18 (vasakul). Graafikult on näha, et parima tulemuse andis kõige lahjema fruktoosi kontsentratsiooniga elektrolüüdiga tehtud süntees. Selle kontsentratsiooniga katseseeria tulemusel valmistatud nanoosakesi sisaldavad laused on illustreerival eesmärgil üles jäädvustatud ka fotol, mis asub joonisel 18 paremal pool. Nagu näha, muutus 10 minutise sünteesi tulemusena algselt läbipaistev lahusest tumepruuniks.

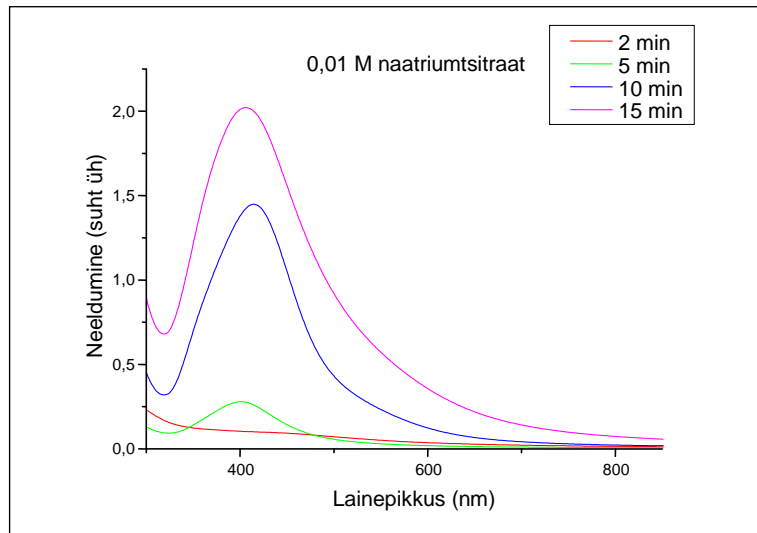
4.2.2. Naatriumtsitraat

Valge kristallilise pulbrina esinevat naatriumtsitraati on nanoosakeste sünteesil stabilisaatorainena kasutanud näiteks M. G. Guzmán *et al.* [60], K.K. Caswell *et al.* [61] ja M. R. Das *et al.* [62]. Sarnaselt eelnevaga tehti käesoleva katseseeria ettevalmistuseks 3 erineva naatriumtsitraadi kontsentratsiooniga lahust standartse 1 mM lämmastikhappe lahuse baasil – 0,003 M, 0,01 M ja 0,03 M. Nendest lahustest tehti eelnevat fruktoosi katseseeriat järgides sünteesi 3 erineva ajaintervalliga – 2, 5 ja 10 minutit, et näha nanoosakeste sünteesidünaamikat. Saadud katsetulemused on ära toodud joonistel 19, 20, 21 ja 22.



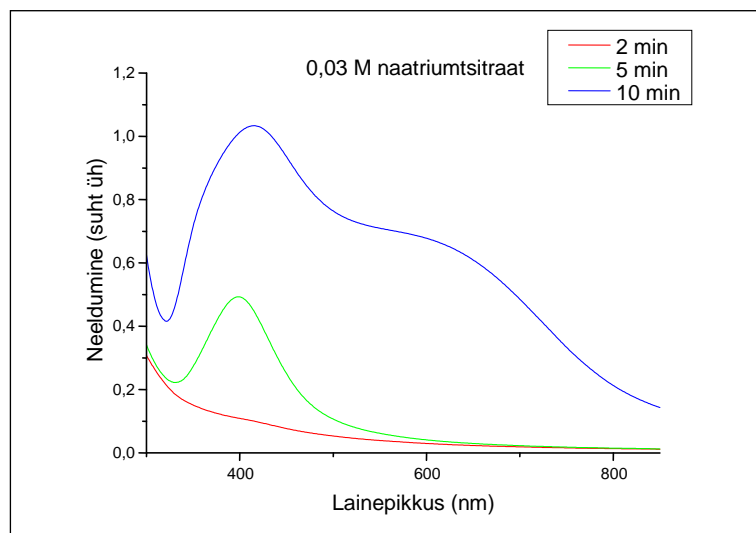
Joonis 19. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 3 mM naatriumtsitraati, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

Kõige lahjema naatriumtsitraadi kontsentratsiooniga lahuse katseseeria tulemustest on näha, et katse ei olnud väga edukas. Joonisel 19 on näidatud, et 10 minuti möödudes tekkis väga väike piik, mis oli seejuures küllaltki lai. Selline tulemus viitab kas väga väiksele nanoosakeste kontsentratsioonile lahuses või suurte aglomeraatide tekkele, mille olemasolu ei ole võimalik UV-Vis spektroskoopiaga tuvastada.



Joonis 20. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 0,01 M naatriumsitraati, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5, 10 ja 15 minutit pärast sünteesi algust.

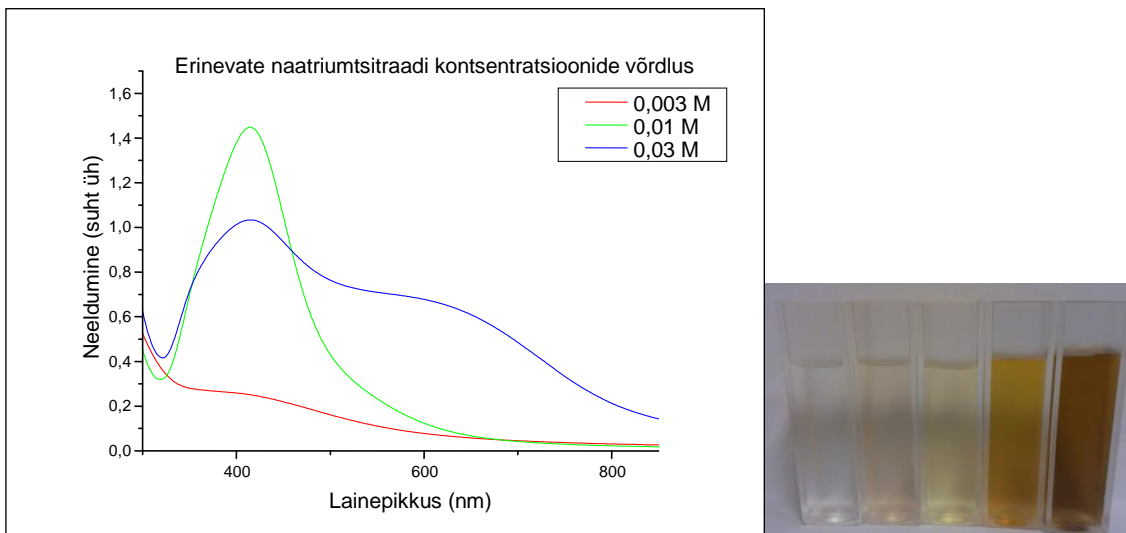
Keskmise, 0,01 M naatriumsitraadi kontsentratsiooniga lahuse katseseeria tulemused olid kõige lahjemaga võrreldes paremad. Joonisel 20 kasvudünaamikat järgides on spektritel selgelt näha üks kindel piik, mis aja möödudes kasvab. Kuna spetritel on näha ainult ühte piiki, mille maksimum paikneb küllaltki madalatel lainepikkustel, võib väita, et selle naatriumsitraadi kontsentratsiooniga lahusega õnnestus sünteesida soovitud väikesed, alla 40 nm suurused hõbenanoosakesed. Katse edukuse tõttu pikendati sünteesiaega 15 minutini, et näha selle mõju kasvudünaamikale. Järeldati, et aja pikenedes piigi intensiivsus küll kasvab, aga samas kasvab ka selle laius, mis võib viidata nanoosakeste suuruse dispersiooni kasvule. See on aga nanoosakeste sünteesil mittesoovitav efekt.



Joonis 21. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 0,03 M naatriumsitraati, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

Käesolevas katseseerias kangeima, 0,03 M naatriumsitraadi lahusega tehtud katseseeria tulemused on toodud joonisel 21. Sellel spektril on näha, et kuigi 5 minuti möödudes on tekkinud ainult üksik piik, siis pikema aja möödudes ilmub lisaks veel teinegi. Topeltpiik viitab sellele, et aja möödudes nanoosakesed kasvavad suuremaks ning see kogus naatriumsitraati ei ole soovitud väikeste nanoosakeste sünteesiks efektiivne.

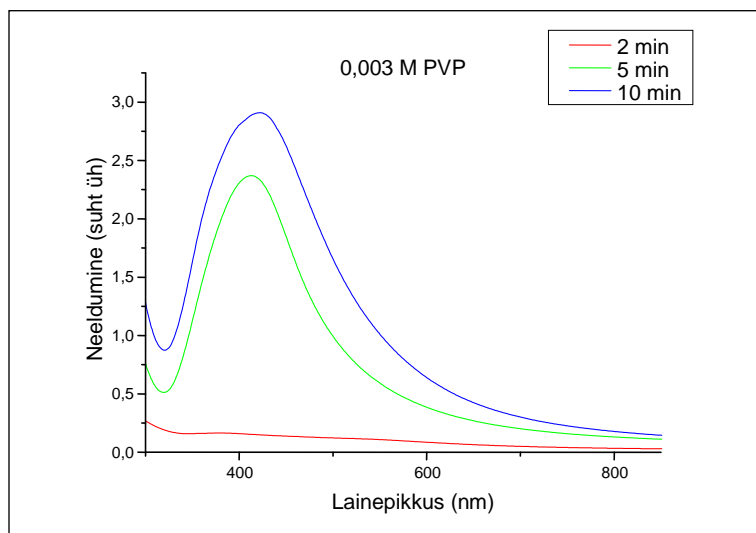
Erinevate naatriumsitraadi koguste omavaheliseks võrdlemiseks kanti joonisel 22 vasakul pool ära toodud graafikule erinevate kontsentratsioonide korral sünteesi algusest 10 minuti möödumisel mõõdetud spektrid. Jooniselt on näha, et üksiku selge spektripiigi andis ainult 0,01 M naatriumsulfaadi lahusega tehtud katse. Kuna see kogus naatriumsitraati osutus selles katseseerias edukaimaks, jäädvustati erinevate sünteesi kestvuste korral saadud lahused ka fotole, mida on võimalik näha joonisel 22 paremal pool. Fotolt on näha, et esialgu läbipaistev elektrolüüt muutus aja möödudes roosakaks, seejärel kollaseks ning lõpuks roostekarva pruuniks.



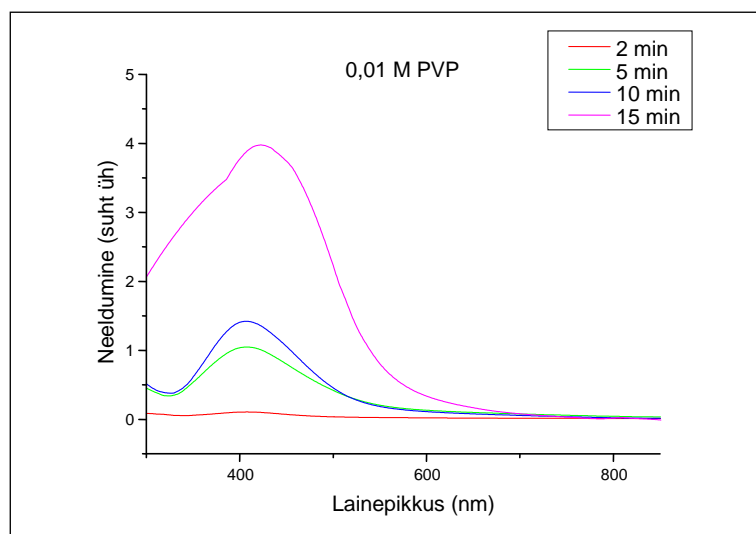
Joonis 22. Vasakul on kolme 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati erinev kogus naatriumsitraati, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrite võrdlus 10 minuti möödudes sünteesi algusest. Paremalt on foto 0,01 M naatriumsitraadiga elektrolüüdi – mis osutus parimaks – sünteesitulemustest 0, 2, 5, 10 ja 15 minuti möödudes sünteesi algusest.

4.2.3. Polüvinüülpirrolidoon

Kolmandaks nanoosakeste aglomeratsiooni ja kasvu peatavaks stabilisaatoriks valiti polüvinüülpirrolidoon ehk PVP. Seda laialt kasutatavat polümeerset ainet on nanoosakeste sünteesil kasutanud näiteks H. Ma *et al.* [63]. Samuti on seda stabilisaatorit hõbenanoosakeste sünteesiks kasutanud L.-P. Jian *et al.* [64] ja D. Malina *et al.* [65]. Taaskord valmistati kolm erineva kontsentratsiooniga lahust – 0,003 M, 0,1 M ja 0,3 M; ning katsedünaamika jälgimiseks tehti kolm erineva kestvusega katset – 2, 5 ja 10 minutit. Katsetulemused on spektrite kujul ära toodud joonistel 23, 24, 25, 26 ja 27.



Joonis 23. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 3 mM polüvinüülpürrolidooni, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

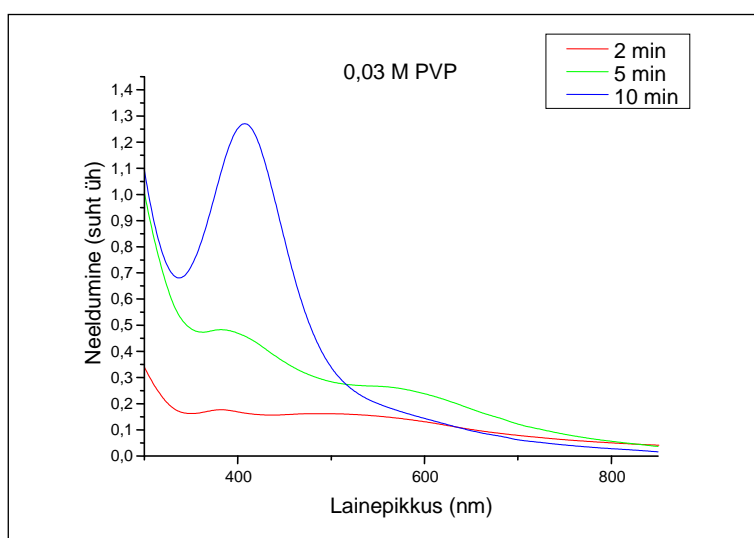


Joonis 24. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 0,01 M polüvinüülpürrolidooni, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5, 10 ja 15 minutit pärast sünteesi algust.

0,003 M polüvinüülpürrolidooni lahuse spektritest joonisel 23 on näha, et tulemused olid väga head. Kasv oli suhteliselt kiire, kuna juba 5 minuti möödudes on näha selgelt eristuvat üksikut piiki. Pikema aja möödudes see piik kasvab ning teist piiki ei ilmu. See on märk väikeste

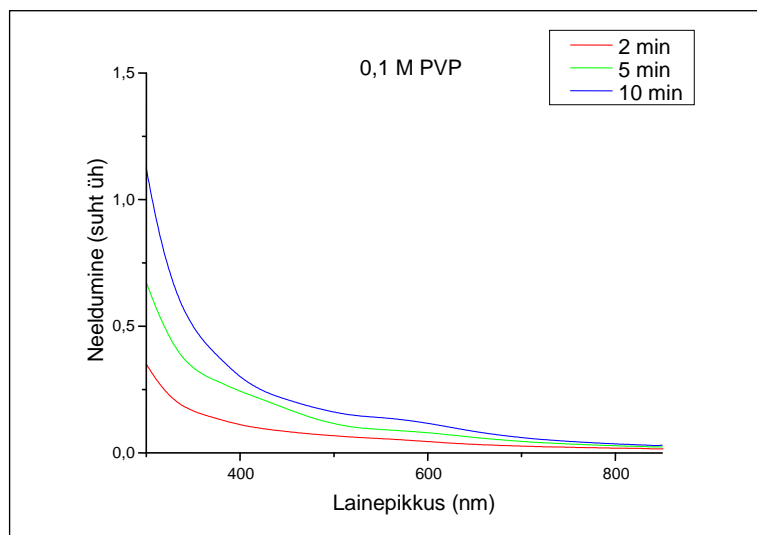
hõbenanoosakeste kasvust ning sellest, et nende aglomeratsioon on stabilisaatori lisamisega suuremalt jaolt ära hoitud.

PVP kontsentratsiooni suurendamisega 0,01 M-ni on katsetulemused endiselt head. Spektritelt joonisel 24 on näha, et aja jooksul üksik spektripiik kasvab ning teist piiki ei teki. Järelikult on õnnestunud piisavalt väikeste nanoosakeste süntees. Seda võib väita katsetulemuste spektri võrdlemisel eelpool toodud teoreetiliselt arvutatud spektritega. Kuna katsetulemused olid head, pikendati sünteesi aega selle kontsentratsiooniga ka 15 minutini, mille korral piik kasvas kõrgemaks ning muutus märgatavalt laiemaks.



Joonis 25. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 0,03 M polüvinüülpürrolidooni, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

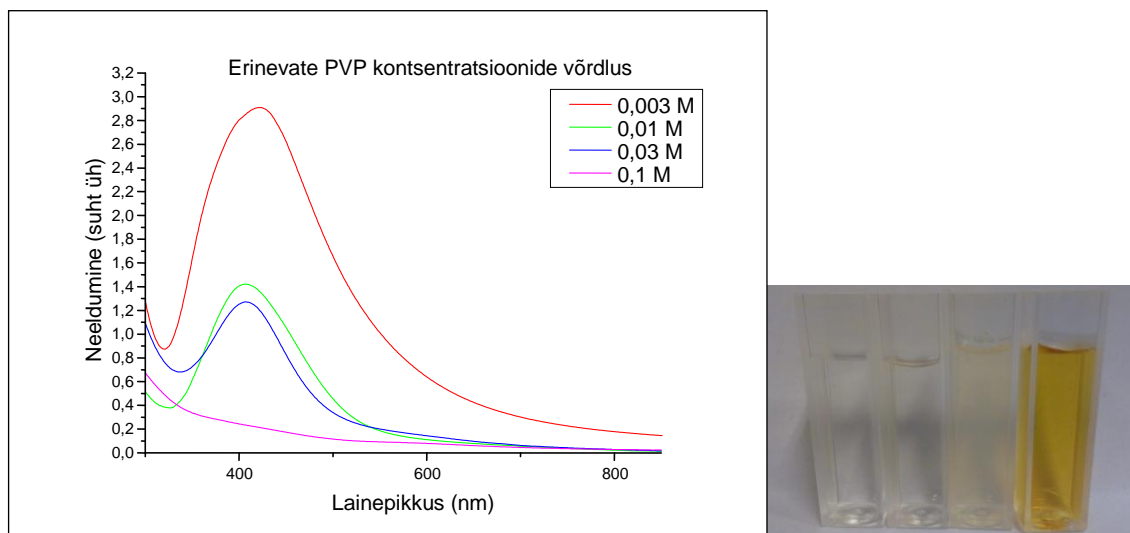
Ka kolmanda, kõige kangema kontsentratsiooni korral olid katsetulemused head. Neid võib näha joonisel 25. Kümnenda sünteesiminuti lõpuks oli spektrisse tekkinud üksik selge piik, osutades väikeste nanoosakeste tekkele. Kõigi kolme kontsentratsiooni õnnestumise tõttu võib järeldada, et selle sünteesimeetodi jaoks on PVP väga sobiv stabilisaator, mis annab häid tulemusi laias kontsentratsioonivahemikus.



Joonis 26. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 0,1 M polüvinüülpürrolidooni, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

Kuna katsetulemused 0,003 M, 0,1 M ja 0,3 M PVP lahustega olid väga head, otsustati kontsentratsiooni veelgi suurendada, et näha, kas katsetulemused paranevad. Joonisel 26 on ära toodud 0,1 M polüvinüülpürrolidooni lahusega tehtud katsete tulemused. Graafikult on näha, et nii suure kontsentratsiooni korral on stabilisaatoraine pigem takistav kui nanoosakeste kasvu soodustav lisand. Kuna spektritel ei ole piigi tekkimine täheldatav, võib väita, et nanoosakeste süntees 0,1 M PVP lahusega ei õnnestunud.

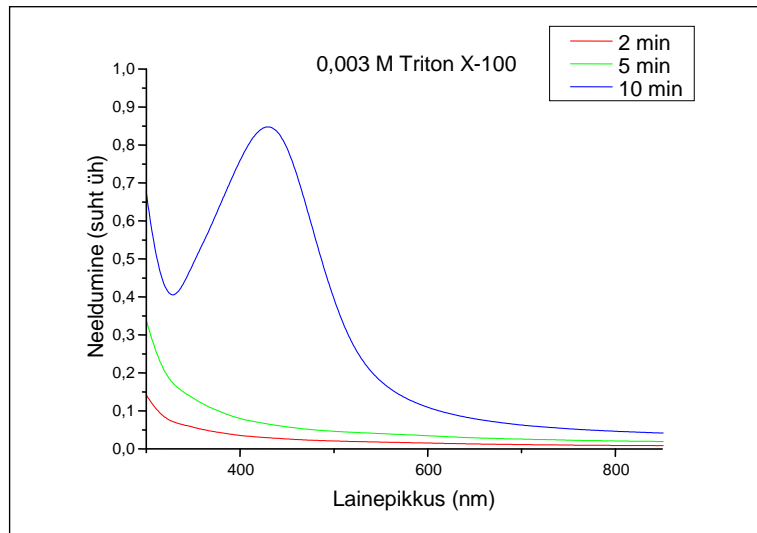
Erinevate polüvinüülpürrolidooni kontsentratsioonidega lahuste sünteesi katsetulemuste võrdlemiseks kanti 10 minuti pikkuse sünteesiajaga lahuste spektrid ühele graafikule, mis on ära toodud joonisel 27. Jooniselt 27 on näha, et üksik eristuv piik tekkis kõigi kolme kontsentratsiooni – 0,003 M, 0,01 M ja 0,03 M korral. Kontsentratsiooni suurendamisel 0,1 M-ni süntees aga enam ei õnnestunud. Parimaks katsetulemuseks loeti piigi kõrguse ning laiuse alusel 0,01 M PVP katsetulemus. 0,03 M on küll kõrgem, kuid laiem piik. See on märk palju suuremast osakeste suuruse dispersioonist. 0,01 M lahuse katsetulemused on jäädvustatud fotole, mis on ära toodud joonise 27 paremal pool. Fotolt on näha, et algselt läbipaistev lahus muutub aja möödudes tumekollaseks.



Joonis 27. Vasakul on 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati erinev kogus polüvinüülpürrolidooni, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrite võrdlus 10 minuti möödudes sünteesi algusest. Paremalt on foto 0,01 M naatriumtsitraadiga elektrolüüdi – mis osutus parimaks – sünteesitulemustest 0, 2, 5 ja 10 minuti möödudes sünteesi algusest.

4.2.4. Triton X-100

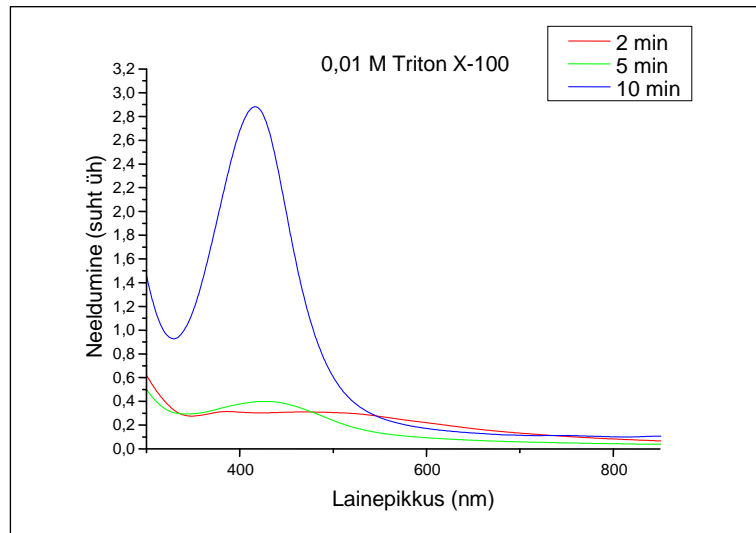
Neljas kasutatud stabilisaatoraine oli Triton X-100. Kirjanduse andmetel on see kemikaal hõbenanoosakeste sünteesil kasutusel olnud järgnevates publikatsioonides: A. Mandal *et.al.* [66], Lee *et.al.* [67] ja P. P. Ingole *et.al.* [68]. Katseseeriad teostati sarnaselt eelnevatega. Valmistati kolm erineva kontsentratsiooniga lahust – 0,003 M, 0,01 M, 0,03 M, ning tehti kolme eri kestvusega sünteesid – 2, 5 ja 10 minutit. Saadud lahuseid analüüsiti UV-Vis spektromeetria meetodil ning saadud tulemusi kujutati graafiliselt joonistel 28, 29, 30 ja 31.



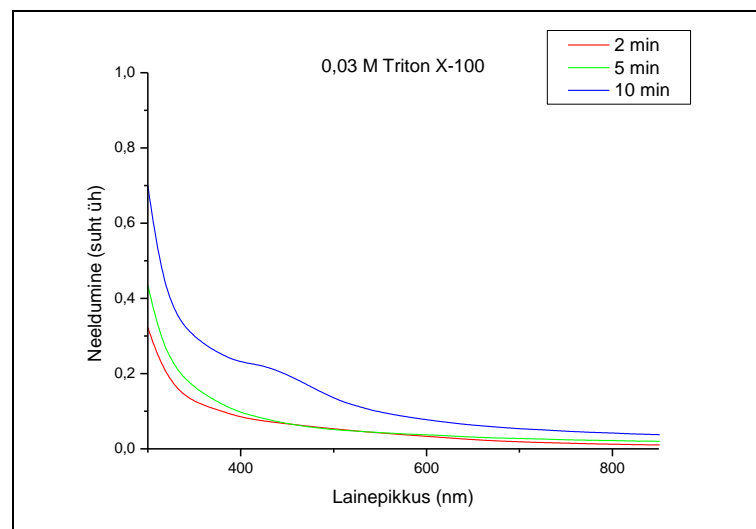
Joonis 28. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 3 mM Triton X-100, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

Kõige väiksema Triton X-100 sisaldusega lahusega tehtud süntees õnnestus hästi. Joonisel 28 on näha, et kümneminutilise sünteesi tulemusena tekkis UV-Vis spektromeetri abil tehtud spektrisse selgelt eristuv üksik piik. Kõrvalpiigi puudumine näitab piisavalt väikeste nanoosakeste sünteesi õnnestumist.

Keskmise, 0,01 M Triton X-100 lahusega tehtud sünteesil õnnestus nanoosakeste süntees juba pärast 5 minutit. 10 minuti möödumisel intensiivistus piik veelgi, nagu näha joonisel 29 toodud graafikul. Kahjuks oli sünteesi keeruline teostada, kuna lahuse pinnale tekkis segamise tõttu vaht, mis muutis elektrilahenduse ebastabiilseks ning sünteesi raskendatuks. Väga viskoosne Triton X-100 ei ole seega tõenäoliselt parim stabilisaatoraine selle meetodiga töötamisel, kuigi see annab häid tulemusi.



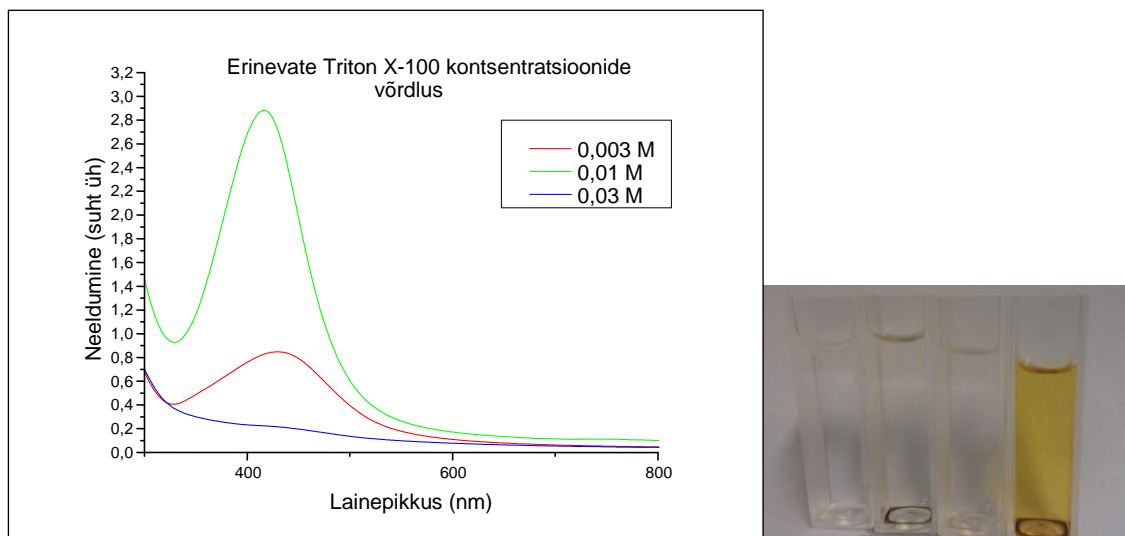
Joonis 29. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 0,01 M Triton X-100, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.



Joonis 30. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 0,03 M Triton X-100, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

Kõige kangema, 0,03 M Triton X-100 lahusega ei õnnestunud nanoosakeste süntees. Joonisel 30 toodud graafikult on näha, et pärast kümne minuti sünteesi spektrisse selgelt

eristuvat piiki ei ilmunud. Sarnaselt eelneva kontsentratsiooniga esines sünteesi tagemisel probleeme lahuse pinnale tekkiva vahuga ning sellest tuleneva mikroplasma ebastabiilsusega.

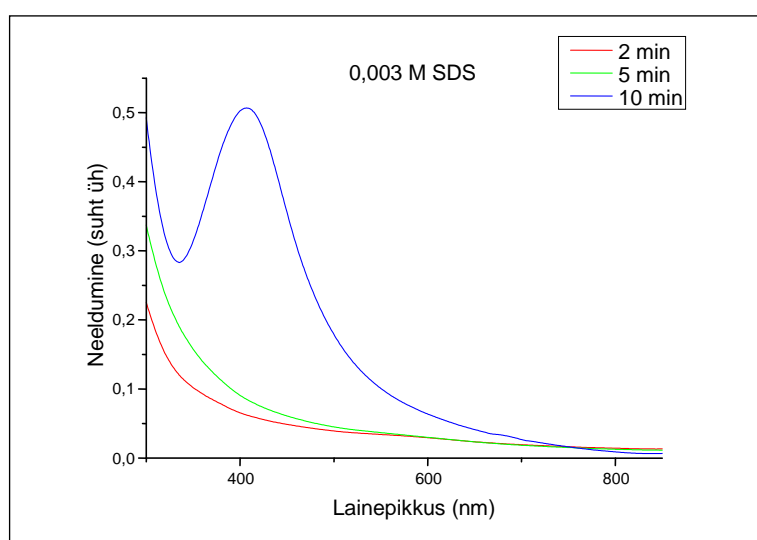


Joonis 31. Vasakul on kolme 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati erinev kogus Triton X-100, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrite võrdlus 10 minuti möödudes sünteesi algusest. Paremal on foto 0,01 M Triton X-100 elektrolüüdi – mis osutus parimaks – sünteesitulemustest 0, 2, 5 ja 10 minuti möödudes sünteesi algusest.

Erineva kangusega lahuste omavaheliseks võrdlemiseks kanti spektrid ühele graafikule ning see on ära toodud joonisel 31. Graafikult on näha, et parimaid tulemusi andis keskmine, 0,01 M Triton X-100 lahus. Selle lahusega tehtud sünteesil esinesid mõningad lahuse vahutamisega ning mikroplasma ebastabiilsusega seotud probleemid. Lahusega saadud tulemuste fotograafiline ülevõtte on ära toodud joonise 31 paremal pool. Fotolt on näha, et algselt läbipaistev lahus muutus aja möödudes järjest tumedamaks kollaseks. Fotel on ka näha, et küveti põhja tekkis sade juba lühikese aja jooksul pärast sünteesi. Seega võib väita, et Triton X-100 ei ole käesoleval meetodil hõbenanoosakeste sünteesiks parim lahendus kuna selle lahusega esinevad vahutamisega seotud probleemid ning nanoosakesed ei püsi lahuses pikemat aega dispergeeritult.

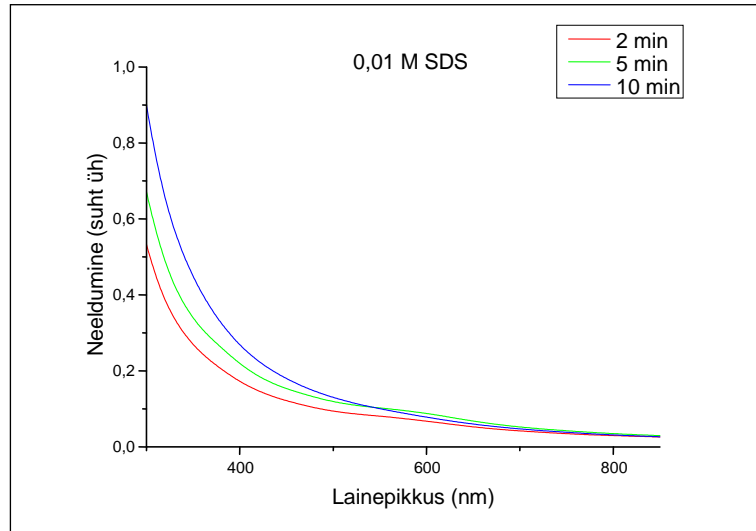
4.2.5. Naatriumdodeküülsulfaat

Viimane käesolevas magistritöös kasutatud stabiliseeriv aine oli naatriumdodeküülsulfaat ehk SDS. Seda detergendina laialt kasutatavat ainet on nanoosakeste stabiliseerimiseks kasutanud näiteks M. G. Guzmán *et al.* [60]. Lisaks on nanoosakeste sünteesil SDS-i kasutanud veel W. Zhang *et al.* [69] ja X. Li *et al.* [70]. Nagu eelneva nelja stabilisaatoriga tehti ka selle ainega kolm erineva kontsentratsiooniga lahust, milles kasvatati kolme erineva ajalise kestvusega sünteesi käigus hõbenanoosakesi. Saadud UV-Vis spektromeetria graafikud on ära toodud joonistel 32, 33, 34 ja 35.



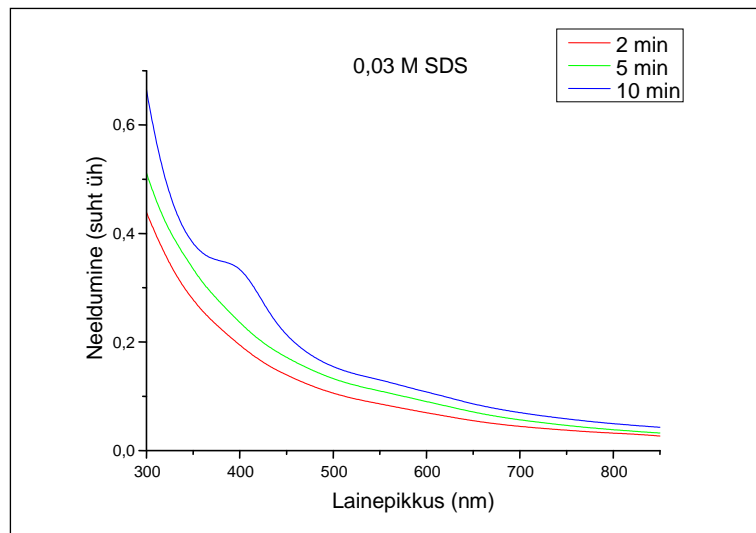
Joonis 32. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 3 mM naatriumdodeküülsulfaati, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

3 mM naatriumdodeküülsulfaadi lahusega õnnestus nanoosakeste süntees kümne minutiga. Joonisel 32 on näha, et selle ajaga ilmub spektrisse selge üksik piik, mis tähistab teoreetiliste graafikute analüüsi kohaselt alla 40 nm dispergeeritud nanoosakeste tekkimist selle kontsentratsiooniga lahusesse.



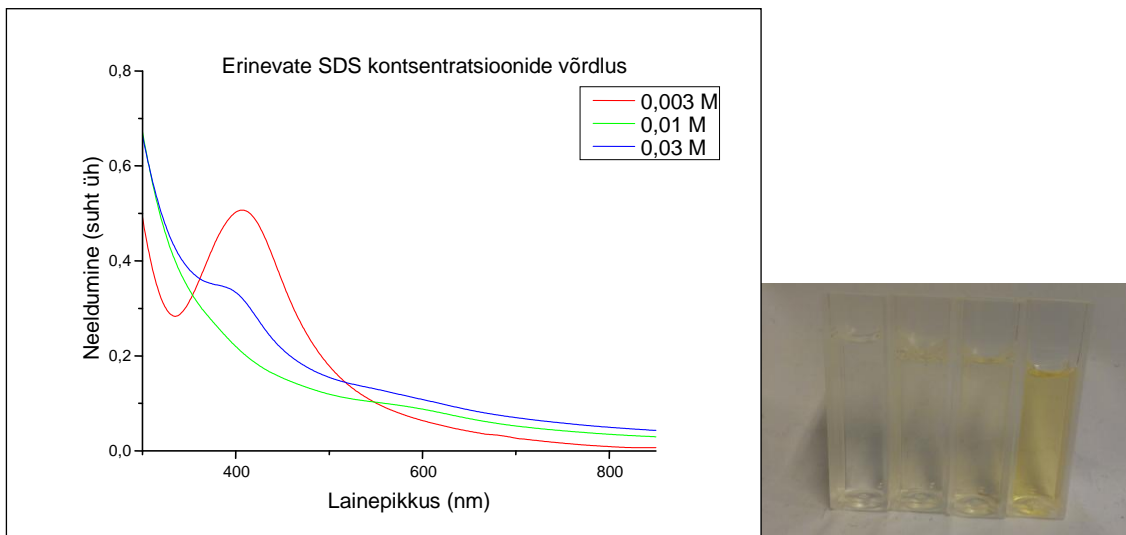
Joonis 33. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 0,01 M naatriumdodeküülsulfaati, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

0,01 M naatriumdodeküülsulfaadi lahusega tehtud sünteeside tulemused on ära toodud joonisel 33. Jooniselt on näha, et maksimaalse sünteesiaja lõpuks spektrisse piiki ei ilmunud ning järelilikult nanoosakeste süntees selle kontsentratsiooniga lahuses ebaõnnestus.



Joonis 34. 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati 0,03 M naatriumdodeküülsulfaati, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid 2, 5 ja 10 minutit pärast sünteesi algust.

Kangeima, 0,03 M SDS lahuses tehtud hõbenanoosakeste süntees ei olnud samuti väga edukas. Jooniselt 34 on näha, et 10 minuti möödumisel tekkis väga nõrk piik, mis viitab väikesele nanoosakeste kontsentratsioonile lahuses. Samuti ilmned selle kontsentratsiooni korral sarnased probleemid nagu Triton X-100 korral: lahuse pind vahutas ning takistas mikroplasma stabiilset tekkimist.



Joonis 35. Vasakul on 1 mM lämmastikhappe ning deioniseeritud vee elektrolüüdiga, millele lisati erinev kogus naatriumdodeküülsulfaati, sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrite võrdlus 10 minuti möödudes sünteesi algusest. Paremalt foto 0,003 M naatriumdodeküülsulfaadi elektrolüüdist – mis osutus parimaks – sünteesitulemustest 0, 2, 5 ja 10 minuti möödudes sünteesi algusest.

Jooniselt 35, kus on võrreldud erinevate SDS kontsentratsioonidega tehtud sünteeside tulemusi, on näha, et käesolevas katseserias osutus edukaimaks kõige lahjem, 0,003 M naatriumdodeküülsulfaadi elektrolüüt. Kängemate lahuste korral nanoosakeste süntees ebaõnnestus ning ilmned probleemid vahutamisega. Parimast katseseriast tehtud foto on joonise 35 paremas servas. 0,003 M SDS lahus, mis algselt oli läbipaistev, muutus sünteesi aja pikenedes järjest tumedamaks kollaseks.

4.2.6. Erinevate stabilisaatorainete võrdlus

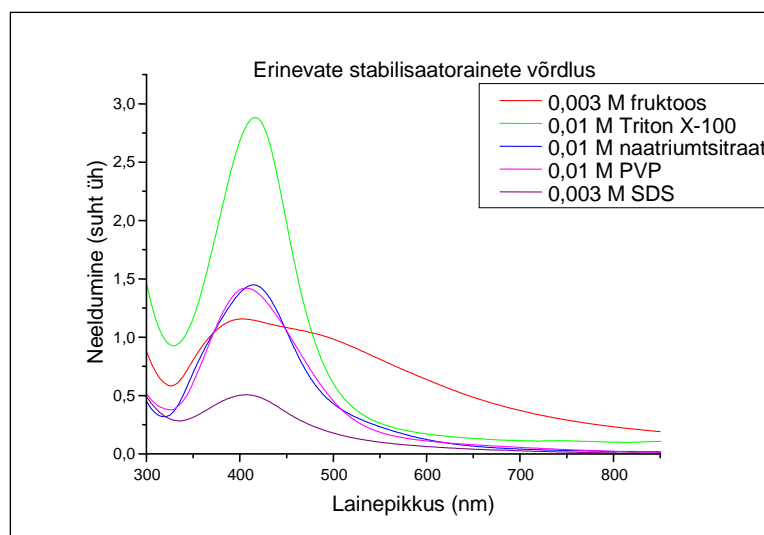
Pärast süsteemselt teostatud katseseeriaid koostati viie kasutatud stabilisaatoraine seast sobivaima valimiseks võrdlev tabel 3. Tabelis on ära toodud kolme erineva kontsentratsiooniga lahuse katsetulemused iga kasutatud stabilisaatoraine jaoks. Otsuse lihtsustamiseks mõõdeti spektritelt ära piigi pindala, piigi laius poolel kõrgusel (FWHM), maksimumi asukoht ja kõrgus. Otsuse tegemisel eelistati võimalikult suure pindala ja kõrgusega piike, sest intensiivne suure pindalaga üksikpiik viitab heale nanoosakeste kontsentratsioonile lahuses. Eelistati väikese piigi laiusega lahuseid, sest see on märk kitsast nanoosakeste suurusjaotusest, mis on paljude rakenduste jaoks väga oluline faktor. Maksimumi asukoht oli oluline seetõttu, et teoreetiliselt arvutatud graafikutelt võis näha, et mida väiksemal lainepikkusel asus maksimum, seda väiksemad olid nanoosakesed. Seetõttu eelistati võimalikult madalal lainepikkusel paikneva maksimumi asukohaga piike.

Tabel 3. Neeldumisspektrite olulisemate andmete koondtabel

Stabilisaatoraine	Kontsentratsioon (M)	Pindala	FWHM	Maksimumi asukoht (nm)	Kõrgus	NP väljasadenemise aste	Parim
Fruktoos	0,003	246,48	249,17	403	0,97	sade	x
	0,01	14,12	149	412	0,1	sade	
	0,03	6,48	134,01	425	0,05	sade	
Tsitraat	0,003	-	-	-	-	vähene sade	
	0,01	195,57	117,32	415	1,43	vähene sade	x
	0,03	250,36	319,87	415	0,89	sade	
PVP	0,003	503,6	160,6	422	2,76	vähene sade	
	0,01	193,37	120,37	407	1,41	vähene sade	x
	0,03	170,43	126,83	407	1,25	sade	
	0,1	-	-	-	-	sade	
Triton X-100	0,003	125,51	151,84	430	0,81	vähene sade	
	0,01	320,27	100,23	417	2,79	vähene sade	x
	0,03	-	-	-	-	vähene sade	
SDS	0,003	74,81	138,01	407	0,5	sade	x
	0,01	-	-	-	-	sade	
	0,03	-	-	-	-	sade	

Üks oluline kriteerium nanoosakeste säilitamisel vesilahuses on nende disperseerituse säilimine pika aja jooksul. Seetõttu lisati erinevate stabilisaatorite võrdlusesse veel ka nanoosakeste väljasadenemise aste kuu aja jooksul pärast sünteesi. Nagu tabelist näha, tekkis iga stabilisaatoraine korral sade. Mõne stabilisaatori korral oli sade aga väiksem ja mõnega suurem. Iga stabilisaatoriga tehtud katseseeriast valiti eelpool mainitud kriteeriumitele toetudes välja parim kontsentratsioon.

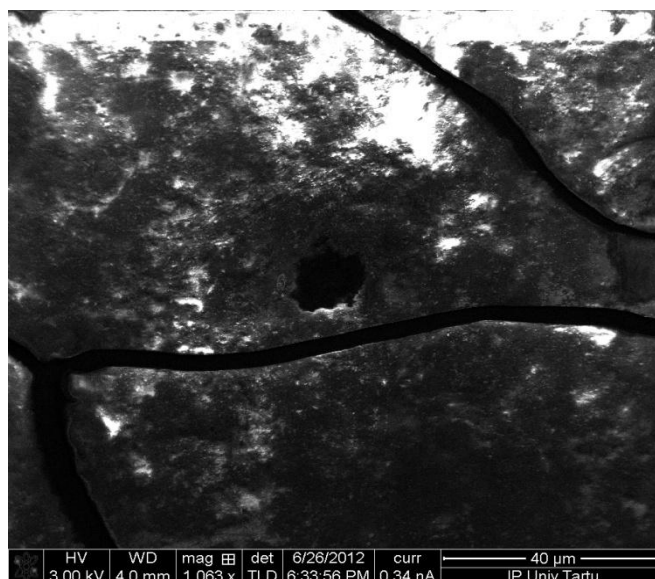
Erinevate stabilisaatorite võrdluse paremaks illustreerimiseks koostati ka graafik iga stabilisaatori parima kontsentratsiooni neeldumisspektritega. See on ära toodud joonisel 36. Jooniselt on näha, et kõige intensiivsema piigi andis 0,01 M Triton X-100 lahus. 0,01 M naatriumtsitraadi ja 0,01 M PVP lahus andsid üsna sarnased tulemused. Lähtudes eelpooltoodud tabelist 3 ning joonisest 36, valiti need kolm lahust parimateks kandidaatideks nanoosakeste sünteesil mikroplasmaga redutseerimise meetodil ning neid analüüsiti skaneeriva elektronmikroskoobi piltide abil (vt peatükk 4.2.7). Lõplik otsus sünteesimeetodi jaoks parima stabilisaatoraine leidmiseks tehti skaneeriva elektronmikroskoobi piltide põhjal, mis on ära toodud järnevas alapeatükis.



Joonis 36. Erinevate stabilisaatorite parimaid tulemusi andnud kontsentratsioone võrdlev graafik.

4.2.7. Skaneeriva elektronmikroskoobi pildid ja analüüs

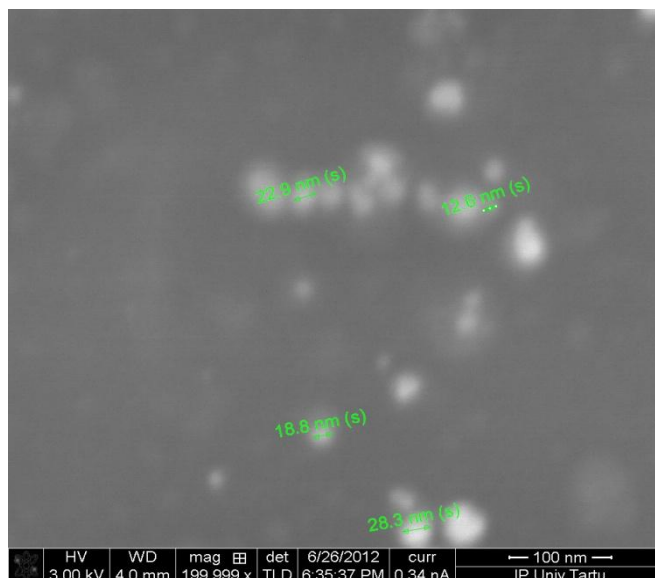
Kuna skaneeriva elektronmikroskoobi ja tsentrifuugi kasutusaeg oli piiratud, valiti piltide tegemiseks välja neeldumisspektrite põhjal kolm parimaid tulemusi andnud lahust. Nendeks olid 0,01 M naatriumtsitraadi, 0,01 M PVP ja 0,01 M Triton X-100 lahused. Lahuseid tsentrifugiti 16 000 pöördega minutis (14300 g-ga) 10 minutit ning välja sadenenud nanoosakesi loputati seejärel deioniseeritud veega. Protseduuri korrati 3 korda, et eemaldada üleliigne skaneeriva elektronmikroskoobi piltide tegemist segav stabilisaatorainekiht. Seejärel tilgutati lahused pipeti abil ränialusele ning lasti üleöö õhu käes kuivada. Valitud SEM-i pildid sünteesitud hõbenanoosakestest koos analüüsiga on ära toodud joonistel 37 kuni 41. Veel mõningaid huvitavaid pilte nanoosakestest on võimalik näha lisas 2.



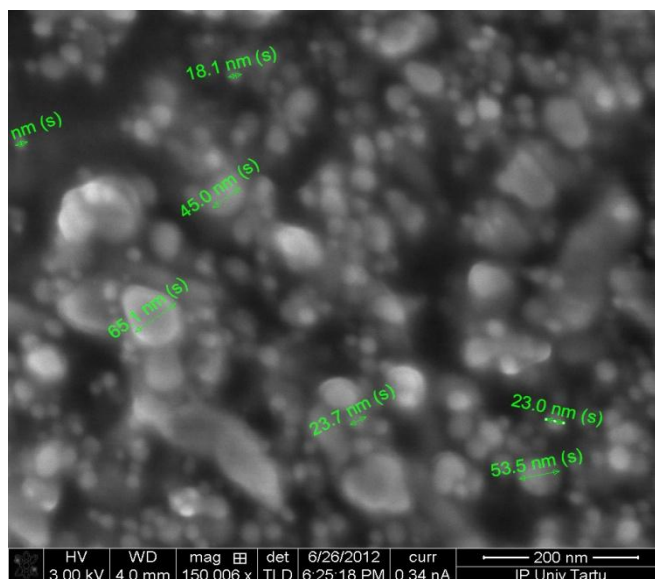
Joonis 37. Skaneeriva elektronmikroskoobi pilt 0,01 M PVP lahusest moodustunud polümeersest kilest, mis takistas nanoosakestest piltide tegemist.

Pärast lahuse tsentrifugimist ja deioniseeritud veega korduvat loputamist jäi PVP-d sisaldanud lahusesse ikkagi küllaltki palju stabilisaatorainet. Selle tulemusena oli SEM-iga analüüsides näha polümeerset kile, mis elektronkiire all kahjustus ning proovi tekkis kiiresti „auk“, nagu näha pildi keskel joonisel 37. Selline polümeerne kile takistas nanoosakeste analüüsi skaneeriva elektronmikroskoobi abil. Mõnes üksikus kohas vaadeldud proovis, kuhu oli sattunud vähem stabilisaatorainet PVP, õnnestus näha kuni 30 nm-seid osakesi nagu näha joonisel 38. Kui

võrrelda pilte teooria abil UV-Vis spektri põhjal tehtud ennustustega nanoosakeste suuruse kohta (vt peatükk 4.2.2 ja joonis 24), on mõnemed tulemused heas kooskõlas.

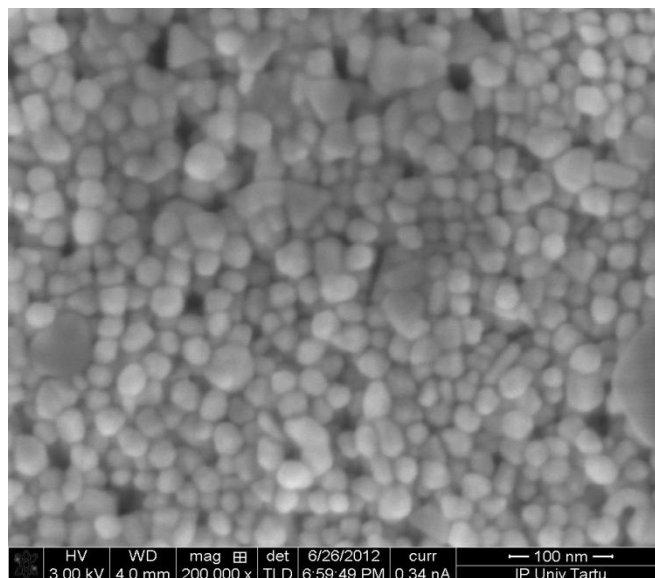


Joonis 38. Skaneeriva elektronmikroskoobi pilt 0,01 M PVP lahuses sünteesitud nanoosakestest. Pildil on näha alla 30 nm suurused hõbenanoosakesed.



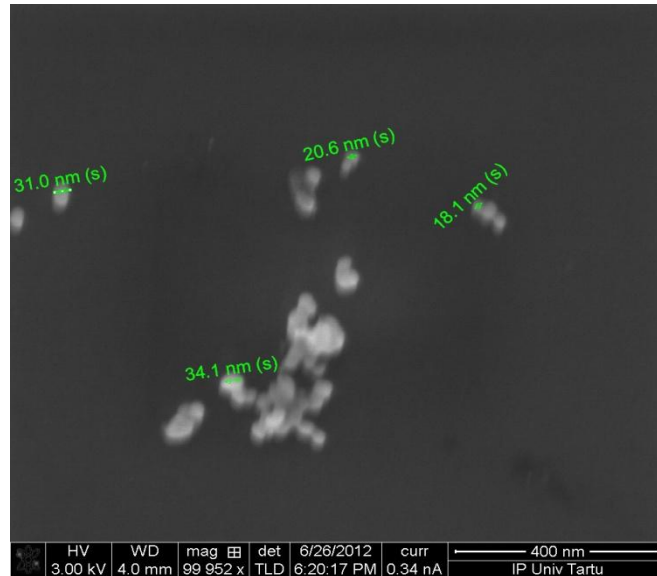
Joonis 39. Skaneeriva elektronmikroskoobi pilt 0,01 M Triton X-100 lahuses sünteesitud nanoosakestest. Pildil on näha hõbenanoosakesed, mille suurus varieerub 18 nm-st kuni 65 nm-ni.

Triton X-100 lahuses sünteesitud hõbenanoosakestest tehtud SEM pildilt on näha, et nanoosakesi on suuruses 18 nm kuni 65 nm, kusjuures enamik nanoosakesi on 30 nm suurusjärgus. Nõnda lai suurusjaotus võimaldab seletada mõõtmisel saadud küllalt laia spektrijoont (vt peatükk 4.2.4 ja joonis 29). Lai suurusjaotus ei ole nanoosakeste rakendustes üldiselt soovitatav, sest nanoosakeste omadused sõltuvad tugevalt nende suurusel. Samuti oli selle stabilisaatorainega tehtud sünteesidel probleeme elektrolüüdi pinna vahutamisega.



Joonis 40. Skaneeriva elektronmikroskoobi pilt 0,01 M naatriumtsitraadi lahuses sünteesitud nanoosakestest. Pildil on näha kitsa suurusjaotusega nanoosakesed.

Kolmanda stabilisaatoraine, naatriumtsitraadi lahuses sünteesitud nanoosakestest tehtud pilte on võimalik näha joonistel 40 ja 41. Naatriumtsitraadi eemaldamine tsentrifuugimisel õnnestus kõige paremini ning seetõttu olid ka selles lahuses sünteesitud nanoosakeste pildid SEM-iga kõige paremini analüüsitavad. Joonisel 40 on näha väga ühtlase suurusega nanoosakesed. Pildil on lisaks sfäärilisele kujule näha ka näiteid teistest erinevatest mitmetahulise kujuga nanoosakestest. Suurema lahutusega pildil joonisel 41 on näha, et 0,01 M naatriumtsitraadi lahuses sünteesitud nanoosakesed olid üldiselt alla 40 nm suurusega, mis on heas kooskõlas peatükis 4.2.2 spektrite alusel tehtud ennustustega (vt joonis 20).



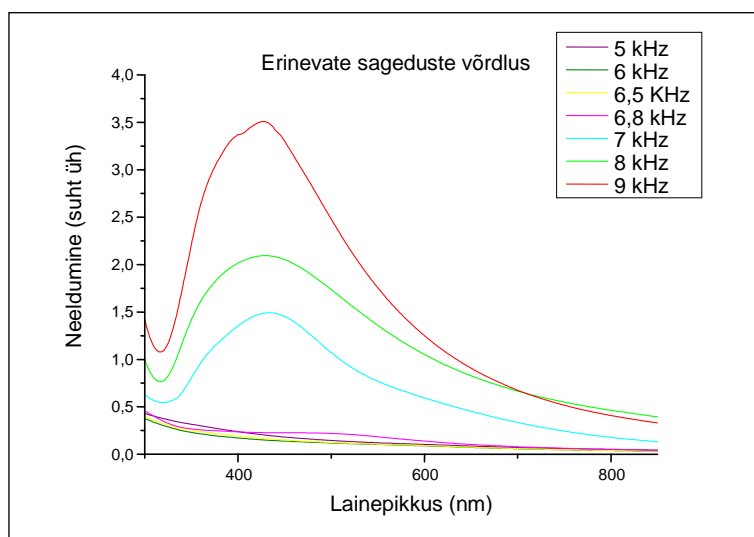
Joonis 41. Skanneeriva elektronmikroskoobi pilt 0,01 M naatriumtsitraadi lahuses sünteesitud nanoosakestest suurendatult. Pildil on näha alla 35 nm suuruseid hõbenanoosakesi.

Kokkuvõtteks võib öelda, et kuigi spektrite analüüs põhines väga lihtsustatud ümmargustel nanoosakestel põhineval Mie teoorial, mille alusel arvutatud teoreetilistel spektritel nähtud trendidest lähtuvalt tehti järeldusi ka eksperimentides saadud spektrite kohta, on tulemused reaalsusega heas kooskõlas. Valitud proovidest tehtud skaneeriva elektronmikroskoobi pildid kinnitavad, et nendel sünteesidel õnnestus tõepoolest sünteesida suuremalt jaolt alla 40 nm suuruseid nanoosakesi, nagu spektrite põhjal ennustati.

Edaspidistes katsetes otsustati kasutada 0,01 M naatriumtsitraadi lahust. Seda järgnevatel põhjustel. Skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud pildid näitasid, et naatriumtsitraati õnnestus erinevalt PVP-st lihtsamalt välja tsentrifugida. Paljudes rakendustes on see väga oluline, sest osakesi kattev stabilisaatorainekiht võib soovitud nanoosakeste omadusi pärssida. Samuti ei tekkinud naatriumtsitraadiga väga laia suurusjaotusega osakesi. Lisaks ei esinenud veel probleeme elektrolüüdi vahutamise nägu Triton X-100 lahuse korral, seetõttu õnnestus süntees rohkem kontrollitult ning stabiilsemalt teostada, mis on ülioluline tulemuste võrreldavuse seisukohast.

4.3. Mikroplasma impulsside sageduse varieerimine

Olles välja valinud sobivaima elektrolüüdi, sooviti selgitada, kuidas avaldab nanoosakeste kasvule mõju elektriimpulsside sagedus. Kasutatud katseseadmega oli võimalik mikroplasma tekkimise sagedust varieerida vahemikus 5–9 kHz. Välja valitud 0,01 M naatriumsitraadi elektrolüüdis tehti 7 kümneminutilise kestusega sünteesi sagedustel 5 kHz, 6 kHz, 6,5 kHz, 6,8 kHz, 7 kHz, 8 kHz ja 9 kHz. Saadud nanoosakesi sisaldavates lahustes leiti UV-Vis spektroskoopia abil neeldumisspektrid, mis on kantud joonisel 42 toodud graafikule.



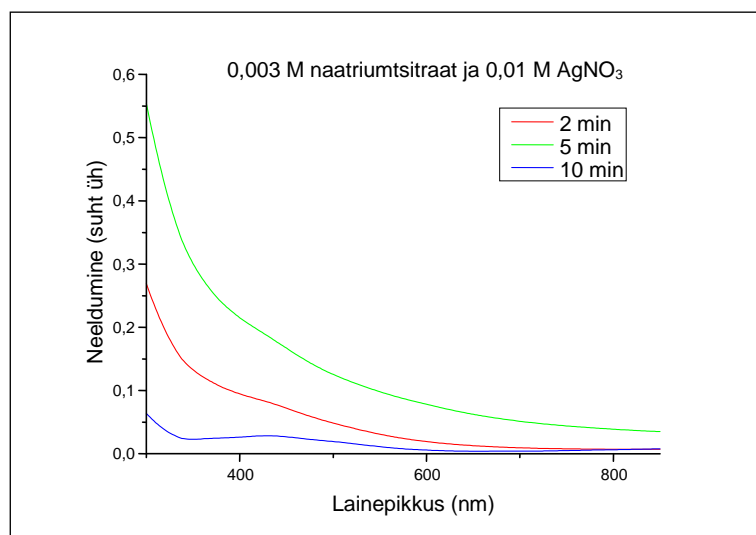
Joonis 42. Erinevatel plasma läbilöögi sagedustel saadud neeldumisspektrid.

Joonisel 42 toodud erinevatel sagedustel sünteesitud nanoosakeste lahuste spektreid vaadates võib järeldada, et alla 7 kHz sagedusel tekitatud mikroplasmaga nanoosakesi sünteesida ei õnnestunud, kuna neeldumisspektritel selgelt eristatavat piiki ei ilmunud. Sageduse suurendamisel muutus piik spektris järjest intensiivsemaks, mis näitas nanoosakeste kontsentratsiooni suurenemist. Ühe põhjenduse selle fenomeni seletamiseks võib saada elektrimõõtmistest peatükis 4.5, kus on näha, et mida suurem on sagedus, seda suurem on ka elektrolüüti läbiv vool, mis viib elektrolüüsi kiirenemiseni. Väga suure elektrolüüsi kiiruse tulemusena tekkisid 9 kHz sagedusel tehtud katsete juures lahusesse aglomeraadid, mis sadenesid vahetult pärast sünteesi lahuse põhja. Võrreldes 7 kHz ning 8 kHz sagedusega sünteesitud lahuste neeldumisspektreid, on näha, et 8 kHz spektri piik on laiem ning seetõttu on lahuses tõenäoliselt ka suuremad nanoosakesed. Kuna eesmärgiks oli võimalikult kitsa

suurusjaotusega ning stabiilsete nanoosakeste lahuse süntees, valiti edaspidistes katsetes sageduseks 7 kHz.

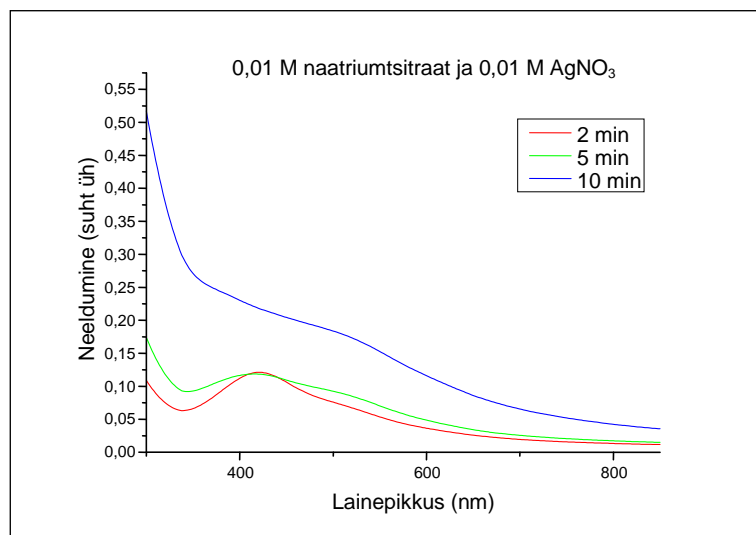
4.4. Elektrolüüt hõbenitraadi lahusest

Kirjanduse [6], [8] alusel on võimalik mikroplasmaga redutseerimise meetodil teha kahte tüüpi sünteesi. Ühes tüübis saadakse hõbeioonid elektrolüüdi lahusesse, kasutades hõbeelektroodi, nagu tehti eelpool kirjeldatud katsetes. Teise võimalusena saab nanoosakeste tekkeks vajalikud hõbeioonid lahusesse tekitada, kasutades hõbedat sisaldavaid vees lahustuvaid soolasisid, mis lisatakse elektrolüüdile enne sünteesi. Teise elektroodina kasutatakse mõnd inertset elektrit juhtivat materjali. Selles katseseerias oli teiseks elektroodiks grafiitpulk. Katseseeria alguses valmistati kolme tüüpi elektrolüüte. Standardsele 1 mM lämmastikhappesest ning deioniseeritud veest koosnevale lahusele lisati kolmes erinevas koguses stabilisaatorainet naatriumsitraat, hoides hõbedat sisaldava soolana kasutatud hõbenitraadi kontsentratsiooni konstantselt 0,01 M juures. Kuna oluline on hõbedat ja stabilisaatoraine omavaheline suhe, ei sobi hõbedat soola kasutamisel sama stabilisaatoraine optimaalne kontsentratsioon, mis leiti hõbeelektroodi kasutamisel. Seetõttu varieeriti naatriumsitraadi kontsentratsiooni 0,003 M, 0,01 M ja 0,03 M vahel. Saadud katsetulemused on ära toodud joonistel 43 kuni 45.



Joonis 43. 0,01 M hõbenitraadi ja 3 mM naatriumsitraadi vesilahusest sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid.

Joonisel 43 on näha, et 0,01 M hõbenitraadi ja 3 mM naatriumtsitraadi vesilahusest sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektril ei ole näha selgelt eristuvat piiki isegi 10 minuti möödumisel sünteesi algusest. Seega võib väita, et nanoosakeste süntees selle elektrolüüdiga ei õnnestunud.

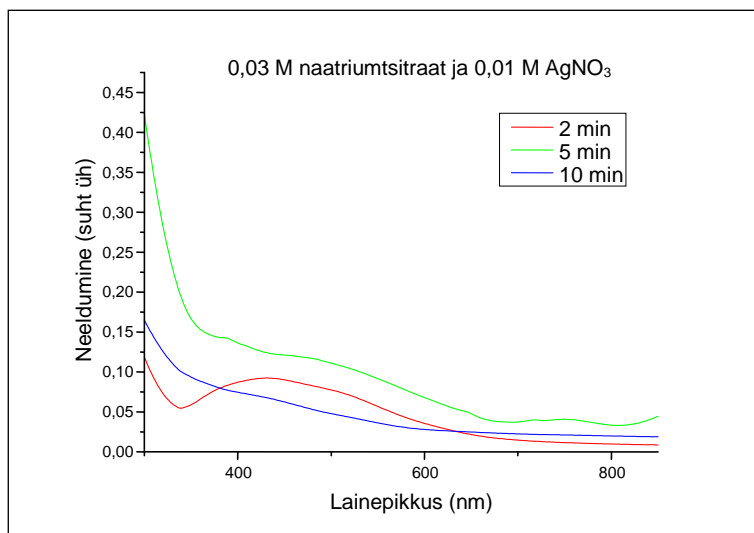


Joonis 44. 0,01 M hõbenitraadi ja 0,01 M naatriumtsitraadi vesilahusest sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid.

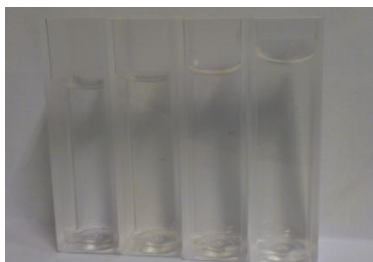
0,01 M hõbenitraadi ja 0,01 M naatriumtsitraadi vesilahusest sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektritelt joonisel 44 on näha, et 2 minuti möödumisel sünteesi algusest tekib spektrisse piik, kuid aja möödudes see laieneb ning kümne minuti möödudes kaob spektrist üldse. Kuna erinevalt hõbeelektroodidega tehtud katsetest on hõbeioonid käesolevas hõbesoolaga tehtud katseseerias lahuses olemas sünteesi algushetkest peale, on vastupidine kasvudünaamika loomulik. Kahjuks on käesoleval meetodil saadud nanoosakesed ebastabiilsed ning lagunevad kas sünteesi käigus või vahetult pärast sünteesi.

Suurima stabilisaatoraine kontsentratsiooniga lahusega tehtud katse tulemused on esitatud joonisel 45. 0,01 M hõbenitraadi ja 0,03 M naatriumtsitraadi vesilahusest sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid järgivad eelneva katsega sarnast trendi. 2 minuti möödudes ilmub graafikusse nanoosakeste tekkimisele viitav piik, mis edasise sünteesi jooksul kaob. Käesolev piik on 0,01 M naatriumtsitraadi lahuse omast laiem, viidates laiemale nanoosakeste

suurusjaotusele. 10 minuti jooksul kaob spektrist vastav piik, mis on märk sellest, et ebastabiilsed nanoosakesed on tõenäoliselt tagasi ioonideks muutunud.



Joonis 45. 0,01 M hõbenitraadi ja 0,03 M naatriumtsitraadi vesilahusest sünteesitud hõbenanoosakeste neeldumisspektrid.

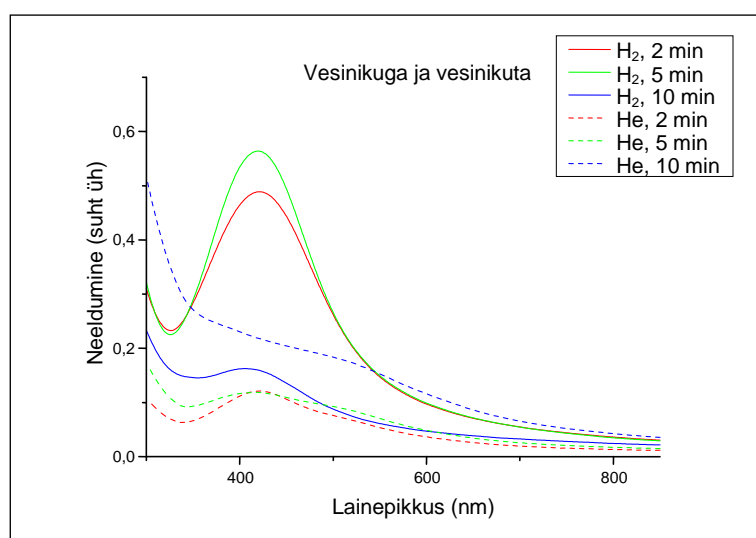


Joonis 46. Foto 0,01 M hõbenitraadi ja 0,01 M naatriumtsitraadi vesilahusest sünteesitud hõbenanoosakeste lahusest 0, 2, 5 ja 10 minutit möödudes sünteesi algusest.

Joonisel 46 toodud 0,01 M naatriumtsitraadi katseseeriast tehtud fotol on näha, et algselt läbipaistev lahus muutus 2 minuti pärast õrnalt helekollaseks, kuid pikema sünteesi käigus muutus tagasi läbipaistvaks. Helekollane lahus muutus tunni jooksul pärast sünteesi samuti tagasi läbipaistvaks. Seega ei õnnestunud hõbenitraadi soolast tehtud lahusest stabiilseid nanoosakesi sisaldavat lahust luua. Seega tuleks eelistada hõbeda elektroodi hõbeda sooladele lahusesse hõbeioonide tekitamisel.

4.4. Vesiniku lisamine mikroplasma gaasijoale

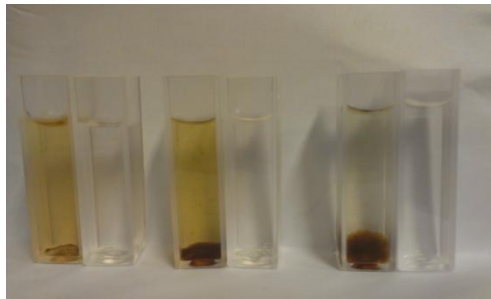
Viimase katsena hõbenitraati sisaldavast lahusest stabiilseid hõbenanoosakesi sünteesida otsustati mikroplasmata tekitavale heeliumi joale lisada vesinikku. Vesinik on tuntud oma redutseerivate omaduste poolest süsiniknanotorude sünteesil [71], seega võiks selle redutseeriva toime olla abistavaks faktoriks ka nanoosakeste sünteesil. Mikroplasmata õnnestus sünteesida maksimaalselt 40% lisatud vesiniku hulgaga. Suurema osakaalu juures muutus mikroplasma ebastabiilseks, tõenäoliselt gaaside erineva tiheduse tõttu. 40% lisatud vesinikuga (gaasivool hoiti konstantsena 30 sccm) tehti eelnevalt edukaimaks osutunud 0,01 M hõbenitraati ja 0,01 M naatriumtsitraati sisaldava elektrolüüdiga sünteesi 2, 5 ja 10 minuti jooksul. Saadud tulemusi võrreldi ilma vesinikuta tehtud katsetulemustega ning need kantakse graafikule, mida on võimalik näha joonisel 47.



Joonis 47. 40% vesiniku lisamisega plasmale ja ilma vesinikuta plasmaga sünteesitud nanoosakeste spektrite võrdlus.

Jooniselt 47 on näha, et vesiniku lisamine mikroplasma tekkimiseks vajalikule gaasijoale omab nanoosakeste sünteesile positiivset mõju. Tekkiv spektripiik on palju intensiivsem ja kõrvalpiigi puudumine viitab alla 40 nm suuruste osakeste tekkimisele. Sünteesi pikenedes piigi kõrgus väheneb, mis on põhjustatud, nagu näha joonisel 48 toodud fotolt, suurte aglomeraatide tekkimisest. Samalt fotolt on ka näha, et kui vesinikku lisamata (pildil parempoolsed küvetid) oli lahuse värvus kahe minutise sünteesi tagajärjel peaaegu läbipaistev, siis vesiniku korral omandas

lahus tugeva kollase värvuse. Pikema sünteesi käigus tekkisid suured nanoosakeste aglomeraadid, mis sadenesid lahuse põhja, nagu näha fotol. Kahjuks osutusid ka sellel meetodil sünteesitud nanoosakesed ebastabiilseks ning paari tunni möödudes muutus tumekollane lahus tagasi läbipaistvaks. Küll aga võib katseseeriast järeldada, et redutseeriva vesiniku lisamine mikroplasma joale omab nanoosakeste sünteesil protsessi kiirendavat efekti ning selle kasulikkus vajab edaspidi lähemat uurimist. Kui eesmärgiks on sünteesiaja vähendamine, võib vesiniku lisamine olla suurema koguse juures sünteesiaja pikendamisele heaks alternatiiviks.



Joonis 48. Foto vesiniku lisamisega saadud katsetulemustest (vasakult 1., 3. ning 5. küvett) ning ilma vesiniku lisamiseta (vasakult 2., 4. ja 6. küvett) saadud katsetulemustest 2, 5 ning 10 minutit sünteesi algusest.

4.5. Mikroplasma elektrilised mõõtmised

Käesoleval meetodil eelnevalt nanoosakesi valmistanud töörühma artiklis J. McKenna *et al.* [5] on kirjeldatud, et mikroplasmaga nanoosakeste redutseerimise katsetes kasutati 2 kV alalispinge allikat. Tekitatud mikroplasma oli 0,5–1 mm pikkune. Mikroplasma tekkimiseks vajalik pinge oli 500 V või rohkem ja vool oli kuni 5 mA. Gaasivoogusid varieeriti ning leiti, et kuigi gaasivoolu suurendades on võimalik mikroplasmata pikendada, muudab üle 50 sccm suurune vool mikroplasma ebastabiilseks, kuna vedeliku pinnale tekivad turbulentsid. Samuti loobusid nad mikroplasma ebastabiilsuse tõttu vedeliku segamisest.

Käesolevas töös kasutati edasiarendusena impulssidena töötavat mikroplasmata. 30 sccm gaasivooluga õnnestus tekitada pinge keskväärtuse 800 V juures 6 korda pikem, 6 mm pikkune mikroplasma. Katsete käigus (vt peatükk 4.1) leiti, et mida pikem oli mikroplasma, seda väiksemaid nanoosakesi õnnestus sünteesida. Samuti oli tekitatud mikroplasma piisavalt stabiilne, nii et sünteeside käigus oli võimalik elektrolüüti segada ning vähendada aglomeraatide

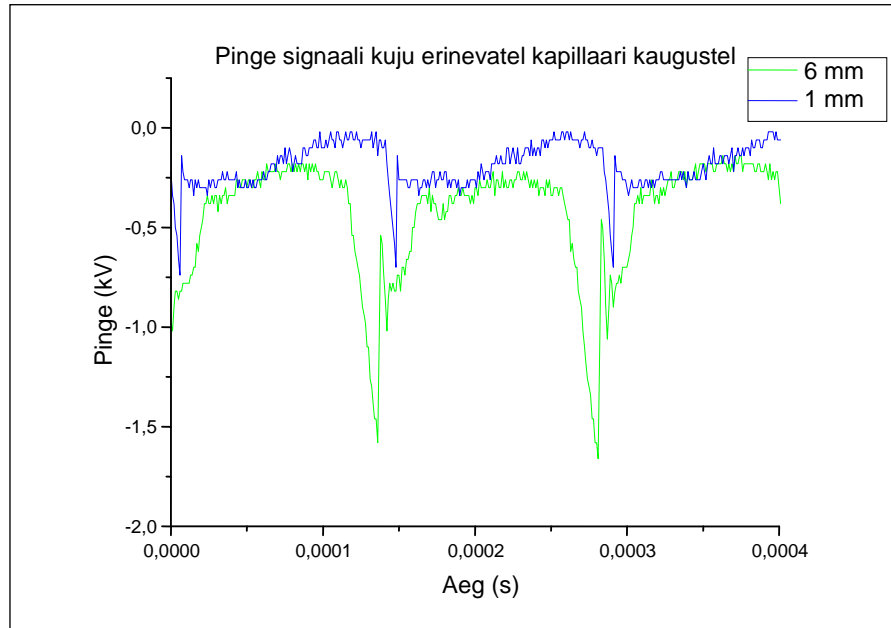
tekkimise riski mikroplasma all. Seega võib väita, et alalisvoolu asemel impulsside kasutamine katseseadmes on oluline edasiarendus väikeste nanoosakeste sünteesimisel mikroplasmaga redutseerimise meetodil.

Käesolevas töös kasutatud katseseadmes tekitatud mikroplasma kirjeldamiseks teostati mõningad elektrimõõtmised elektroonilise ostilloskoobi abil. Pinge signaal ning keskmistatud väärtus mõõdeti asetades ostilloskoobi üks klemm hõbeelektroodile ning teine plasmatakitavale kapillaarile. Voolu signaali ning keskvaartuse mõõtmiseks kasutati eraldi andurit. Tabelis 4 on ära toodud mõõdetud keskmistatud voolu väärtused erinevate sageduste korral. Pinge väärtus hoiti konstantsena. Nagu näha, kasvab vool konstantse pinge korral sageduse suurenedes, mille põhjal on võimalik seletada, miks nanoosakeste tekkimine sageduse suurenedes kiirenes (vt peatükk 4.3).

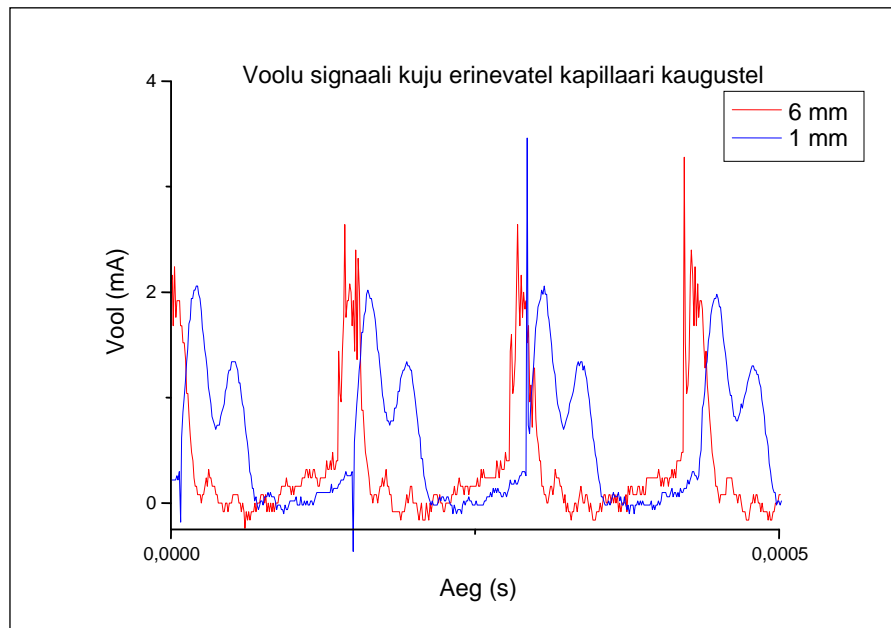
Tabel 4. Elektrimõõtmiste tulemused erinevatel sagedustel

f (kHz)	I (mA)	U (V)
6	3,025	800
7	3,35	800
8	3,65	800
9	4,025	800

Voolu ja pinge võrdlemiseks plasmatakitava kapillaari erinevatel kaugustel elektrolüüdi pinnast tehti mõõtmisi maksimaalsel ning minimaalsel kaugusel – 1 mm ja 6 mm. Joonisel 49 on kujutatud mõõdetud pingesignaali kuju mikroplasma erinevate pikkuste juures. Joonisel 50 on aga ära toodud voolusignaali kuju samadel kapillaari kaugustel. Joonistelt on näha, et mida kaugemal oli kapillaar elektrolüüdi pinnast, seda lühem oli tekkinud vooluimpulss ning seda lühem oli ka elektrolüüdis tekkinud elektrolüüsi kestus. Peatükis 4.1 järeldati, et mida pikem oli mikroplasma, seda väiksemaid nanoosakesi õnnestus sünteesida. Uurides vooluimpulsi kuju on näha, et töö alguses püstitatud hüpotees selle kohta, et impulssidena tehtav nanoosakeste süntees toob endaga kaasa väiksemad nanoosakesed kui alalisvooluga, osutus tõeks. Seda seetõttu, et kaugemal asetseva kapillaari korral tekkisid lühemad impulsid ning samal ajal õnnestus sellel kaugusel sünteesida väiksemaid nanoosakesi.



Joonis 49. Pinge signaali kuju kapillaari 1 mm ja 6 mm kaugustel elektrolüüdi pinnast.



Joonis 50. Voolu signaali kuju kapillaari 1 mm ja 6 mm kaugustel elektrolüüdi pinnast.

Teostatud elektrimõõtmised ei ole ammendavad ning tekitatud mikroplasma põhjalikumaks kirjeldamiseks ning mõistmiseks tuleks teha edasisi mõõtmisi.

5. KOKKUVÕTE JA JÄRELDUSED

5.1. Kokkuvõte

Käesoleva töö kirjanduse osas anti lühiülevaade nanoosakestest, erilise fookusega hõbenanoosakestel. Hõbenanoosakeste puhul kirjeldati omadusi ning vastavaid kasutusalasid. Selgitati erinevaid nanoosakeste keemilisi sünteesimeetodeid, nagu keemiline redutseerimine, elektromagnetkiirgusega redutseerimine ja sool-geel meetod, ning füüsikalisi sünteesimeetodeid, nagu tolmustamine, ioondopeerimine ja laserablatsioon. Anti ülevaade plasma kasutamisest nanoosakeste sünteesil gaasifaasis, vedelikes ning vedelike pindadel. Pikemalt peatuti käesolevas töös uuritud nanoosakeste sünteesil mikroplasmaga redutseerimise meetodil elektrolüüdi pinnal. Meetodi kohta tehti lisaks kirjanduse otsingule ka patendiuuring saadaval olevate lahenduste detailsemaks analüüsimiseks. Anti ülevaade UV-Vis spektrometria võimalustest nanoosakesi sisaldavate lahuste analüüsimiseks.

Eksperimentaalses osas kirjeldati kasutatud keemilisi aineid ning valmistatud katseseadet ning selle tööpõhimõtet. Veel toodi ära katsetulemuste analüüsimisel kasutatud UV-Vis spektrofotomeetri Jasco V-570 ja skaneeriva elektronmikroskoobi Helios NanoLab 600 olulisemad näitajad. Järgnevalt anti ülevaade teostatud katseseeriast. Mie teoorial põhineva tarkvaraprogrammi Nanosphere Optics Lab abil leiti erineva suurusega hõbenanoosakeste neeldumisspektrid, mida kasutati hiljem katseliselt saadud spektrite analüüsimiseks.

Teostatud eksperimentide käigus selgitati välja plasmakanali kaugus elektrolüüdi pinnast nanoosakeste sünteesil, mis andis väikseima nanoosakeste suuruse ja kitsaima suurusjaotuse. Selgitati välja stabilisaatoraine kasutamise vajalikkus väikese dispersiooniga nanoosakesi sisaldava lahuse saavutamiseks. Seejärel kirjeldati katseseeriad viie töös kasutatud stabilisaatorainega. Fruktoosi, naatriumsitraadi, polüvinüülpürrolidooni, Triton X-100 ja naatriumdodeküülsulfaadi seast valiti välja sobivaima kontsentratsiooniga elektrolüüt käesoleva meetodi jaoks. Otsus tehti UV-Vis spektroskoobiga saadud neeldumisspektrite võrdlemisel teooriaga ning skaneeriva elektronmikroskoobi piltide põhjal. Lisaks varieeriti impulsside tekkimise sagedust ning jälgiti selle mõju nanoosakeste suurusele. Veel prooviti sünteesida nanoosakesi lisaks hõbeelektroodi kasutamisele ka hõbeda soolade lahustamisel elektrolüüdis. Selgitati välja mikroplasmale lisatud redutseeriva vesiniku mõju nanoosakeste sünteesi dünaamikale. Viimasena teostati mikroplasma kirjeldamiseks vajalikud elektrimõõtmised.

Eksperimentaalse osa kokkuvõtteks võib öelda, et autori arvates õnnestus püstitatud probleem lahendada planeeritud mahus.

5.2. Järeldused

Käesolevast tööst võib teha järeldused järgnevates kategooriates.

- Pulssidel töötava mikroplasmaga katseseade
 - ◆ Katseseade võimaldas esmakordselt sünteesida hõbenanoosakesi pulssidena tekitatud mikroplasmaga redutseerimise meetodil elektrolüüdi pinnal.
 - ◆ Pulssidel töötav katseseade tekitas varemkirjeldatud seadmetega võrreldes stabiilsema ja kuni 6 korda pikema mikroplasma.
 - ◆ Stabiilne plasma võimaldas elektrolüüti segada, et vältida aglomeraatide tekkimist.
 - ◆ Kitsaima nanoosakeste suurusjaotusega tulemuse andis pikima, elektrolüüdi pinnast 6 mm kaugusel paikneva kapillaari otsast tekitatud mikroplasma kasutamine sünteesil.
- Stabilisaatoraine
 - ◆ Ilma stabilisaatorainet kasutamata tekkisid suured nanoosakeste aglomeraadid.
 - ◆ Süstemaatilises fruktoosi, naatriumtsitraadi, polüvinüülpürrolidooni, Triton X-100 ja naatriumdodeküülsulfaadi võrdluses osutus parimaks stabilisaatorainet sisaldavaks elektrolüüdiks 0,01 M naatriumtsitraadi lahus.
 - ◆ Õnnestus sünteesida alla 40 nm suuruseid kitsa suurusjaotusega nanoosakesi.
- Teoreetiline mudel
 - ◆ Mie teoorial põhineva Nanosphere Optics Labi tarkvara abil arvutatud ning joonistatud teoreetilistel graafikutel nähtud trendid pakkusid suurepäraselt alust UV-Vis spektrometriga tehtud katsetest saadud neeldumisspektrite analüüsil.
 - ◆ Joonistatud erineva suurusega hõbenanoosakeste teoreetilised spektrid olid SEM-iga tehtud piltide põhjal heas vastavuses katsetes saadutega, seega oli analüüsimeetod korrektne.
- Mikroplasma impulsside sageduste varieerimine
 - ◆ Plasmat ei olnud võimalik tekitada alla 7 kHz-se sagedusega.

- ◆ Kitsaima suurusjaotusega stabiilsed nanoosakesed andis 7 kHz-ne impulsside tekitamise sagedus.
- Hõbenitraadi lahusest elektrolüüt
 - ◆ Tekkisid ebastabiilsed nanoosakesed, mis lagunesid paari tunni möödudes sünteesist tagasi ioonideks.
 - ◆ Parim oli hõbenitraadi ja naatriumtsitraadi molaarsuhe lahuses 1:1.
- Vesinik
 - ◆ Lisades heeliumi joale 40% vesinikku, oli võimalik mikroplasma redutseerimisvõimet suurendada ning nanoosakeste sünteesi kiirendada.
- Mikroplasma elektrilised mõõtmised
 - ◆ Sama pinge juures kasvas sageduse suurenedes ka voolutugevus.
 - ◆ Mida kaugemal asus kapillaar elektrolüüdi pinnast, seda lühemad olid vooluimpulsid.

Autori ja juhendaja hinnangul sisaldab magistritöö piisaval hulgal uudseid ideid ja nendega realiseeritud tulemusi, mis võimaldavad kirjutada täiemõõdulise artikli hea mõjuteguriga ajakirja.

5.3. Tänuavaldus

Töö autor soovib tänada kõiki töö valmimisele kaasa aidanud inimesi. Eelkõige soovin ma tänada oma juhendajat Jevgeni Šulgat kannatliku meelega ning abivalmiduse eest. Ants Lõhmust soovib autor tänada nõu ja abi eest töö vormistamise poole pealt. Suur tänu ka Aavo Kippastole ja Aleksei Treštšalovile elektroonikaga seotud abi eest ning toe eest elektrimõõtmiste teostamisel. Jürgen Vahterile tänu abi eest nanoosakeste tsentrifuugimisel kasutatud aparatuuri kasutamisel. Üle ega ümber ei saa oma tänulikkuses ka „õigekirjahaldjate“ Marit Puusepa, Andreas Valdmanni ja Martin Neeroti abi eest lõputöö vormistamisel. Töö on finantseeritud Eesti Teadusfondi grantidest ETF8420, ETF8377 ja Eesti Nanotehnoloogia Arenduskeskuse vahenditest.

Allkiri, kuupäev

6. SUMMARY IN ENGLISH

6.1. Synthesis of Silver Nanoparticles via Pulsed Microplasma Reduction of Electrolyte Surface

by Kristel Kosk

Silver nanoparticles are 1–100 nm sized particles widely used in a variety of applications. Due to their exceptional optical, electrical and antibacterial properties the demand to produce nanoparticles with a certain size and morphology in large quantities in a simple, fast and economically viable way is increasing. Therefore, new and environmentally safe synthesis methods are needed. Synthesis of silver nanoparticles via pulsed microplasma reduction of electrolyte surface is a method that meets the aforementioned criteria.

This method utilizes the reducing powers of microplasma – atmospheric pressure plasma confined within less than 1 mm in one dimension. Microplasma, situated over the surface of a water based electrolyte containing silver ions, is used as a contactless cathode. The silver ions originate from either a silver anode or silver salts, solved in an electrolyte. The ions will be reduced by microplasma and will form nanoparticles. This method has been previously described by J. McKenna *et al.* [5], W. Chiang *et al.* [6], C. Richmonds *et al.* [7], F. Chang *et al.* [8], C. Richmonds *et al.* [9] and D. Mariotti *et al.* [10].

The goal of this master thesis was to further develop and characterize the method by using pulsed microplasma instead of DC generated constant plasma. Also, for the first time systematic analysis of different stabilizing agents with different concentrations was undertaken in order to synthesize the nanoparticles with the smallest possible size distribution.

The following tasks were completed:

- novel nanoparticle synthesis configuration was developed and built;
- the most suitable stabilizing agent was chosen for the electrolyte;
- the effect of changing the distance between the electrolyte and the capillary producing microplasma was studied;
- the effects of different pulsing frequencies on nanoparticle growth were studied;
- nanoparticles were synthesized both with using silver anode and silver salts;
- the effects of hydrogen on microplasma reducing power were studied;
- nanoparticles were characterized via UV-Vis spectroscopy and SEM pictures;

- UV-Vis spectroscopy spectra were compared with theoretical ones based on Mie theory;
- electrical measurements of pulsed microplasma were undertaken.

The main results presented in current thesis can be summarized as follows:

- Developed synthesis cell
 - ◆ For the first time it was possible to synthesize silver nanoparticles using pulsed microplasma.
 - ◆ Developed pulsed microplasma configuration made synthesis more stable, and it was possible to generate up to 6 times longer plasma discharge than previously reported.
 - ◆ Due to more stable plasma, it was possible to stir electrolyte resulting in smaller and better dispersed nanoparticles.
 - ◆ The best results were achieved when the capillary was at the farthest distance from the electrolyte.
- Stabilizing agent
 - ◆ Without the usage of a stabilizing agent big nanoparticle clusters are created and agglomerates resulted.
 - ◆ After systematic comparison on fructose, sodium citrate, PVP, Triton X-100 and SDS, the best capping agent was chosen. It was 0.01 M sodium citrate solution.
 - ◆ It was possible to synthesize less than 40 nm nanoparticles with a very small size variation.
- Theoretical model
 - ◆ Theoretical spectra for different sized silver nanoparticles were generated with Nanosphere Optics Lab software, that is based on the Mie theory. The trends seen on those graphs were well suited to analyze spectra gained through experiments.
 - ◆ Calculated theoretical spectra were in good accordance with the experimental results seen by the SEM analysis, making the UV-Vis spectral analysis correct.

- Variations in microplasma pulse frequency
 - ◆ It was not possible to generate microplasma with less than 7 kHz frequency.
 - ◆ Nanoparticles with the smallest size distribution were generated with 7 kHz frequency.
- Silver nitrate salt in electrolyte
 - ◆ Unstable nanoparticles were synthesized which dissolved within 2 hours after the synthesis.
 - ◆ Best results were achieved with 1:1 molar relation between silver nitrate and sodium citrate.
- Hydrogen
 - ◆ By adding 40% of hydrogen to the helium gas jet the reducing power of microplasma increased and it was possible to synthesize nanoparticles more rapidly.
- Microplasma electrical measurements
 - ◆ With constant voltage the current increases with the increase in frequency.
 - ◆ The further away the capillary from the electrolyte surface, the shorter the created current pulses were.

7. KASUTATUD KIRJANDUS

1. Liang, A., Liu, Q., Wen, G., Jiang, Z., „The Surface-plasmon-resonance Effect of Nanogold/silver and Its Analytical Applications,“ *Tr. Anal. Chem.* 37 (2012)
2. Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M. A., „Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes,“ *Chem. Rev.* 105, 1025–1102 (2005)
3. Bhui, D. K., Bar, H., Sarkar, P., Sahoo, G. P., De, S. P., Misra, A., „Synthesis and UV–vis Spectroscopic Study of Silver Nanoparticles in Aqueous SDS Solution,“ *J. Molec. Liq.* 145, 33–37 (2009)
4. Asghari, S., Johari, S. A., Lee, J. H., Kim, Y. S., Jeon, Y. B., Choi, H. Y., Moon, M. C., Yu, I. J., „Toxicity of Various Silver Nanoparticles Compared to Silver Ions in *Daphnia magna*,“ *J. Nanobiotech.* 10, 14 (2012)
5. McKenna, J., Patel, J., Mitra, S., Soin, N., Švrček, V., Maguire, P., Mariotti, D., „Synthesis and Surface Engineering of Nanomaterials by Atmospheric-pressure Microplasmas,“ *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 56, 24020 (2011)
6. Chiang, W., Richmonds, C., Sankaran, R. M., „Continuous-flow, Atmospheric-pressure Microplasmas: A Versatile Source for Metal Nanoparticle Synthesis in the Gas or Liquid Phase,“ *Pl. Sour. Sci. Technol.* 19, 034011 (2010)
7. Richmonds, C., Sankaran, R. M., „Plasma-liquid Electrochemistry: Rapid Synthesis of Colloidal Metal Nanoparticles by Microplasma Reduction of Aqueous Cations,“ *Appl. Phys. Lett.* 93, 131501 (2008)
8. Chang, F., Richmonds, C., Sankaran, R. M., „Microplasma-assisted Growth of Colloidal Ag Nanoparticles for Point-of-use Surface-enhanced Raman Scattering Applications,“ *J. Vac. Sci. Technol. A* 28 (2010)
9. Richmonds, C., Witzke, M., Bartling, B., Lee, S.W., Wainright, J., Liu, C., Sankaran, R. M., „Electron-Transfer Reactions at the Plasma Liquid Interface,“ *J. Am. Chem. Soc.* 133, 17582–17585 (2011)
10. Mariotti, D., Sankaran, R. M., „Microplasmas for nanomaterials synthesis,“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 323001 (2010)

11. Sankaran, R. M., „Electrochemical Cell Including a Plasma Source and Method of Operating the Electrochemical Cell,“ patendi avalduse publikatsioon, publ. number US2011/0048960, A1 (2011)
12. The Royal Society and The Royal Academy of Engineering, „Nanoscience and Nanotechnology: Opportunities and Uncertainties,“ <http://www.nanotec.org.uk>
13. Moshfegh, A. Z., „Nanoparticle catalysts,“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009)
14. Xia, Y., Halas, N. J., „Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures,“ *Mrs. Bul.* 30 (2005)
15. Auffan, M., Rose, J., Bottero, J., Lowry, G. V., Jolivet, J., Wiesner, M. R., „Towards a Definition of Inorganic Nanoparticles From an Environmental, Health and Safety Perspective,“ *Nat. Nanotech* 4, 634–641 (2009)
16. Evanoff, D. D., Chumanov, G., „Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays,“ *ChemPhysChem* 6, 1221–123 (2005)
17. Oldenburg, S. J., „Silver Nanoparticles: Properties and Applications,“ <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>
18. Kouvaris, P., Delimitis, A., Zaspalis, V., Papadopoulos, D., Tsipas, S. A., Michailidis, N., „Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Produced Using Arbutus Unedo Leaf Extract,“ *Mat. Lett.* 76, 18 (2012)
19. Jiang, H., Moon, K., Lu, J., Wong, C. P., „Conductivity Enhancement of Nano Silver-Filled Conductive Adhesives by Particle Surface Functionalization,“ *J. Elect. Mat.* 34, 11 (2005)
20. Kim, J. S., Kuk, E., Yu, K. N., Kim, J., Park, S. J., Lee, H. J., Kim, S. H., Park, Y. K., Park, Y. H., Hwang, C., Kim, Y., Lee, Y., Jeong, D. H., Cho, M., „Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles,“ *Nanomed.: Nanotech, Bio. and Med.* 3, 1, 95–101 (2007)
21. ScienceDaily, „Nanosilver From Clothing Can Pose Major Environmental Problems,“ Chalmers University of Technology (2012).
22. Tolaymat, T. M., El Badawy, A. M., Genaidy, A., Scheckel, K. G., Luxton, T.P., Suidan, M., „An Evidence-based Environmental Perspective of Manufactured Silver Nanoparticle in Syntheses and Applications: A Systematic Review and Critical

- Appraisal of Peer-reviewed Scientific Papers," *Sc. Tot. Environ.* 408, 5, 999–1006 (2010)
23. Song, K. C., Lee, S. M., Park, T. S., Lee, B. S., „Preparation of Colloidal Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method," *Korean J. Chem. Eng.* 26, 1, 153–155 (2009)
 24. Dong, Q., Su, H., Cao, W., Han, J., Zhang, D., Guo, Q., „Biogenic Synthesis of Hierarchical Hybrid Nanocomposites and Patterning of Silver Nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.* 110, 160–165 (2008)
 25. Gulrajani, M. L., Gupta, D., Periyasamy, S., Muthu, S. G., „Preparation and Application of Silver Nanoparticles on Silk for Imparting Antimicrobial Properties," *J. Appl. Poly. Sc.* 108, 614–623 (2008)
 26. Szczepanowicz, K., Stefańska, J., Socha, R. P., Warszyński, P., „Preparation of Silver Nanoparticles Via Chemical Reduction and Their Antimicrobial Activity," *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 45, 85–98 (2010)
 27. Pillai, Z. S., Kamat, P. V., „What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method?," *J. Phys. Chem. B* 108, 945–951 (2004)
 28. Hah, H. J., Koo, S. M., Lee, S. H., „Preparation of Silver Nanoparticles Through Alcohol Reduction with Organoalkoxysilanes," *J. S.-G. Sc. Tech.* 26, 467–471 (2003)
 29. Panigrahi, S., Kundu, S., Ghosh, S. K., Nath, S., Pal, T., „Sugar Assisted Evolution of Mono- and Bimetallic Nanoparticles," *Col. Surf. A.* 264, 133–138 (2005)
 30. Evanoff, Jr., D. D., Chumanov, G., „Size-Controlled Synthesis of Nanoparticles. 1. "Silver-Only" Aqueous Suspensions via Hydrogen Reduction," *J. Phys. Chem. B* 108, 37, 13948–13956 (2004)
 31. Nair, S. L., Laurencin, C. T., „Silver Nanoparticles: Synthesis and Therapeutic Applications," *J. Biomed. Nanotechnol.* 3, 4 (2007)
 32. Li, T., Park, H. G., Choi, S., „ γ -Irradiation-induced Preparation of Ag and Au Nanoparticles and Their Characterizations," *Mater. Chem. Phys.* 105, 325–330 (2007)
 33. Yang, Y., Huang, H., „A Simple Synthesis of Silver Nanoparticles in Laponite Suspensions," *Key Eng. Mater.* 334–335, 813–816 (2007)

34. Navaladian, S., Viswanathan, B., Varadarajan, T. K., Viswanath, R. P., „Microwave-assisted Rapid Synthesis of Anisotropic Ag Nanoparticles by Solid State Transformation,“ *Nanotech.* 19, 1–7 (2008)
35. Reisfeld, R., Saraidarov, T., Levchenko, V., „Formation and Structural Characterization of Silver Nanoparticles in Ormosil Sol–Gel Films,“ *Opt. Appl.* 38, 1 (2008)
36. Wu, P., Dunn, B., Doan, V., Schwartz, B. J., Yablonovitch, E., Yamane, M., „Controlling the Spontaneous Precipitation of Silver Nanoparticles in Sol-Gel Materials,“ *J. S.-G. Sc. Techn.* 19, 249–252 (2000)
37. Saraidarov, T., Levchenko, V., Reisfeld, R., „Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Stabilization in Different Sol-gel Matrices: Optical and Structural Characterization,“ *Phys. Status Sol. C* 711–12, 2648–2651 (2010)
38. Chen, Q., Zhou, M., Fu, Y., Weng, J., Zhang, Y., Yue, L., Xie, F., Huo, C., „Magnetron Sputtering Synthesis Silver and Organic PEO Nanocomposite,“ *Surf. Coat. Techn.* 202, 5576–5578 (2008)
39. Nuntawong, N., Horprathuma, M., Eiamchai, P., Wong-ek, K., Patthanasettakul, V., Chindaudoma, P., „Surface-enhanced Raman Scattering Substrate of Silver Nanoparticles Depositing on AAO Template Fabricated by Magnetron Sputtering,“ *Vacuum* (2010)
40. Popok, V. N., Stepanov, A. L., Odzhaev, V. B., „Synthesis of Silver Nanoparticles by the Ion Implantation Method and Investigation of Their Optical Properties,“ *J. of Appl. Spectr.* 72, 2 (2005)
41. Dubiel, M., Hofmeister, H., Schurig, E., Wendler, E., Wesch, W., „On the Stress State of Silver Nanoparticles in Ion-implanted Silicate Glasses,“ *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 166–167, 871–876 (2000)
42. Stepanov, A. L., Hole, D. E., Bukharaev, A. A., Townsend, P. D., Nurgazizov, N. I., „Reduction of the Size of the Implanted Silver Nanoparticles in Float Glass During Excimer Laser Annealing,“ *Appl. Surf. Sc.* 136, 298–305 (1998)
43. Švrček, V., Mariotti, D., Kalia, K., Dickinson, C., Kondo, M., „Formation of Single-Crystal Spherical Particle Architectures by Plasma-Induced Low-Temperature

- Coalescence of Silicon Nanocrystals Synthesized by Laser Ablation in Water," *J. Phys. Chem. C* 115, 6235–6242 (2011)
44. Tsuji, T., Thang, D.-H., Okazaki, Y., Nakanishi, M., Tsuboi, Y., Tsuji, M., „Preparation of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Polyvinylpyrrolidone Solutions“, *Appl. Surf. Sc.* 254, 5224–523 (2008)
 45. Binh, N. T., Ly, D. T., Hue, N. T., Quyen, L. T., „Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation and Their Optical Characteristics“, *VNU J. Sc., Math.– Phys.* 24, 1–5 (2008)
 46. Kareem T. A., Kaliani, A. A., „Glow Discharge Plasma Electrolysis for Nanoparticles Synthesis“, *Ionics* 18, 3, 315–327 (2012)
 47. Mariotti, D., Lindström, H., Bose, A. C., Ostrikov, K., „Monoclinic β -MoO₃ Nanosheets Produced by Atmospheric Microplasma: Application to Lithium-ion Batteries“, *Nanotech.* 19, 495302 (2008)
 48. Zhang, Y., Guo, Y., Wang D., Feng, Y., Ma, T., „Fe Nanoparticle Production by an Atmospheric Cold Plasma Jet“, *Chin. Phys. Lett.* 27, 6, 068201 (2010)
 49. Mariotti, D., Ostrikov, K., „Tailoring Microplasma Nanofabrication: From Nanostructures to Nanoarchitectures“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 092002 (2009)
 50. Allagui, A., Wüthrich, R., „The Electrochemical Discharges for the Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles: Characterization and Mechanism“, *Electroch. Act.* 58, 12– 18 (2011)
 51. Lal, A., Bleuler, H., Wüthrich, R., „Fabrication of Metallic Nanoparticles by Electrochemical Discharges“, *Electrochem. Com.* 10, 488–491(2008)
 52. Wüthrich, R., Allagui, A., „Building Micro and Nanosystems With Electrochemical Discharges“, *Electroch. Act.* 55, 8189–8196 (2010)
 53. Amendola, V., Meneghetti, M., „Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV vis Spectroscopy“, *J. Phys. Chem. C* 113, 4277–4285 (2009)
 54. Sigma-Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com>
 55. ChemSpider, <http://www.chemspider.com>
 56. PubChem, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
 57. Sammelselg, V., öppematerjal „Skaneeriv elektron- ja ionsond mikroskoop Helios NanoLab 600– Mis ja milleks?“ (2009)

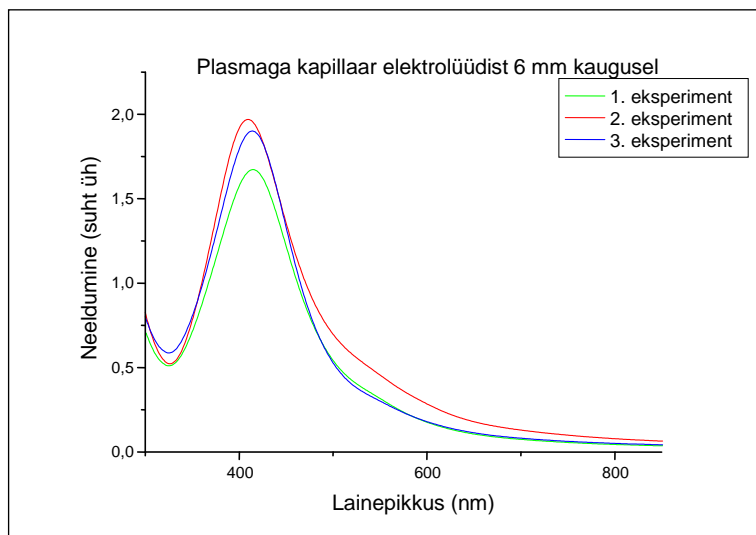
58. Camden, J., Schatz, G. C., „Nanosphere Optics Lab,“ (2009), <http://nanohub.org/resources/nsoptics>.
59. Springer, „Metallopolymer Nanocomposites. Springer Series in Materials Science,“ Osa I, 81, 65–113 (2005)
60. Guzmán, M. G., Dille, J., Godet, S., „Synthesis of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method and Their Antibacterial Activity,“ W. Ac. Sci, Eng. and Tech. 43 (2008)
61. Caswell, K. K., Bender, C. M., Murphy, C. J., „Seedless, Surfactantless Wet Chemical Synthesis of Silver Nanowires,“ Nano Lett. 3, 667 (2003)
62. Das, M. R., Sarma, R. K., Borah, S. C., Kumari, R., Saikia, R., Deshmukh, A. B., Shelke, M. V., Sengupta, P., Szunerits, S., Boukherroub, R., „The Synthesis of Citrate-modified Silver Nanoparticles in an Aqueous Suspension of Graphene Oxide Nanosheets and Their Antibacterial Activity,“ Col. Surf. B: Biointerf. 105, 128–136 (2013)
63. Ma, H.Y., Yin, B.S., Wang, S.Y., Jiao, Y.L., Pan, W., Huang, S.X., Chen, S.H., Meng, F.J., „Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles by a Novel Electrochemical Method“, ChemPhysChem 5, 68 (2004)
64. Jiang, L., Wang, A., Zhao, Y., Zhang, J., Zhu, J., „A Novel Route for the Preparation of Monodisperse Silver Nanoparticles Via a Pulsed Sonoelectrochemical Technique,“ Inorg. Chem. Com. 7, 506–509 (2004)
65. Malina, D., Sobczak-Kupiec, A., Wzorek, Z., Kowalski, Z., „Silver Nanoparticles Synthesis With Different Concentrations of Polyvilylpyrrolidone,“ Dig. J. Nanomat. Biostruct. 7, 4, 1527–1534 (2012)
66. Mandal, A., Meda, V., Zhang, W. J., Farhan, K. M., Gnanamani, A., „Synthesis, Characterization and Comparison of Antimicrobial Activity of PEG/TritonX-100 Capped Silver Nanoparticles on Collagen Scaffold,“ Col. Surf. B Biointerf. 90, 191–196 (2012)
67. Lee, M.-H., Oh, S.-G., Suh, K.-D., Kim, D.-G., Sohn, D., „Preparation of Silver Nanoparticles in Hexagonal Phase Formed by Nonionic Triton X-100 Surfactant,“ Col. Surf. A: Physicochem. and Eng. Asp. 210, 49–60 (2002)

68. Ingole, P. P., Joshi, P. M., Haram, S. K., „Room Temperature Synthesis of 1-hexanethiolate Capped Quantum Dots in Triton X-100 Water-in-oil Microemulsions,“ Col. Surf. A: Physicochem. and Eng. Asp. 337, 1–3, 136–140 (2009)
69. Zhang, W., Qiao, X., Chen, J., Chen, Q., „Self-assembly and Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles in SDS Quaternary Microemulsion,“ Mat. Lett 62, 10–11, 1689–1692 (2008)
70. Li, X., Lenhart, J. J., Walker, H. W., Aggregation Kinetics and Dissolution of Coated Silver Nanoparticles,“ Langmuir 28, 2, 1095–1104 (2012)
71. Kosk, K., „Katalüsaatori söövitusainete mõju süsiniknanotorude orienteeritud kasvule,“ bakalaureusetöö, Tartu Ülikool (2011)

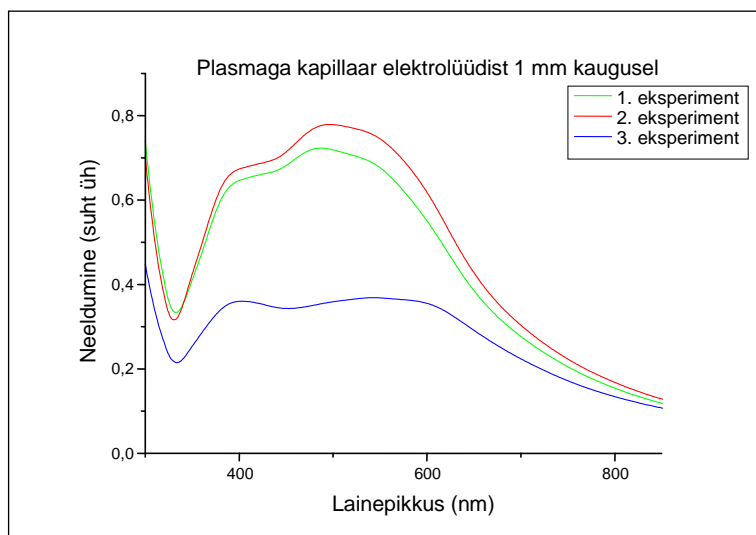
8. LISAD

Lisasse kanti katseteseeriade käigus saadud graafikud ja pildid, mis oma mahukuse tõttu töö põhiosasse ei mahtunud. Küll aga omavad nad autori arvates lisaväärtust katsetulemuste põhjalikumal mõistmisel ja on seetõttu siinkohal ära toodud.

8.1. Lisa 1. Katsekordused sobivaima kapillaari kauguse leidmiseks

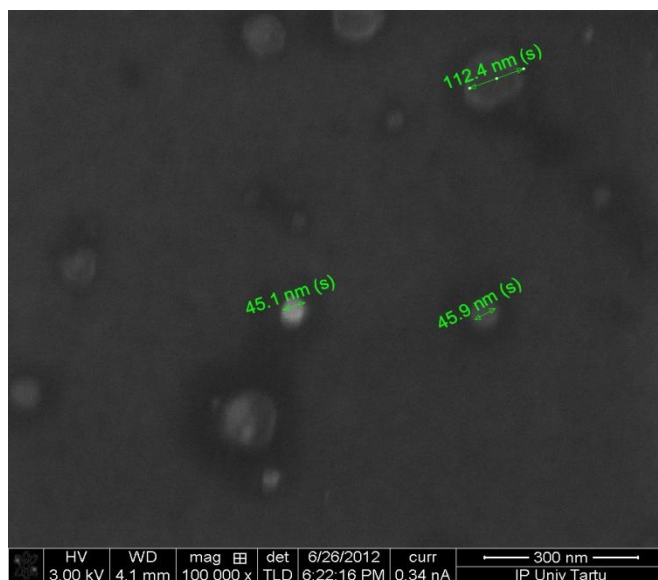


Joonis 51. Katsekordused plasmaga kapillaari 6 mm kaugusel elektrolüüdist.

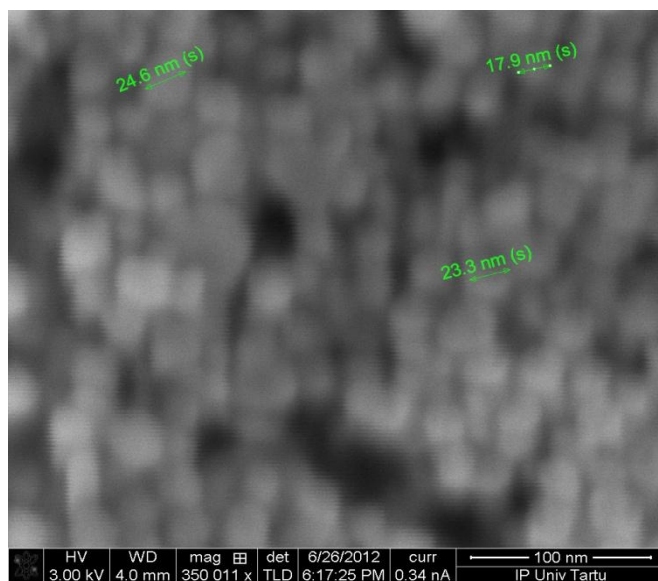


Joonis 52. Katsekordused plasmaga kapillaari 1 mm kaugusel elektrolüüdist.

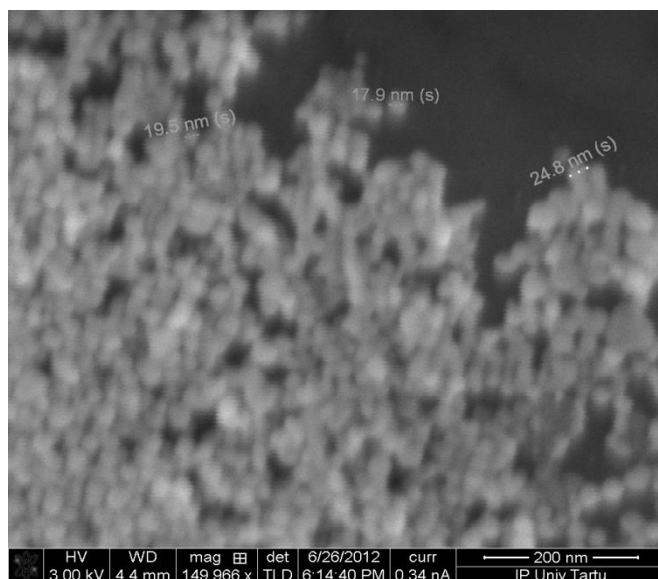
8.2. Lisa 2. Skaneeriva elektronmikroskoobi pildid sünteesitud hõbenanoosakekestest



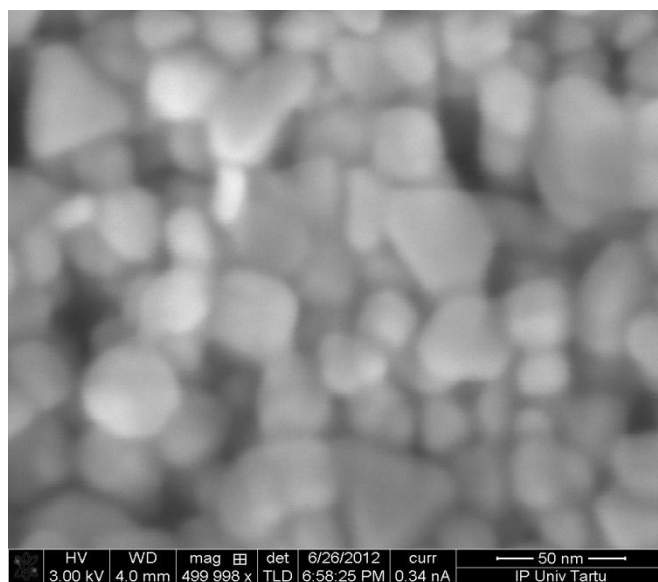
Joonis 53. SEM-i pilt Triton X-100 lahuses sünteesitud nanoosakekestest.



Joonis 54. SEM-i pilt naatriumsitraadi lahuses sünteesitud nanoosakekestest.



Joonis 55. SEM-i pilt naatriumsitraadi lahuses sünteetitud nanoosakestest.



Joonis 56. SEM-i pilt naatriumsitraadi lahuses sünteetitud nanoosakestest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Kristel Kosk (sünnikuupäev: 07.05.1988)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Hõbenanoosakeste süntees elektrolüüdi pinnal mikroplasma pulssidega redutseerimise meetodil,“

mille juhendaja on Jevgeni Šulga,

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Stockholmis, 17.05.2013