

Srebro/poli(*N*-vinil-2-pirolidon) nanokompoziti dobijeni elektrohemijском sintezom

Željka Jovanović¹, Aleksandra Radosavljević², Zorica Kačarević-Popović², Vesna Mišković-Stanković¹

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, Srbija

Izvod

Nanokompoziti srebra i poli(*N*-vinil-2-pirolidona), PVP, dobijeni su elektrohemijском redukcijom Ag⁺ pri konstantnom naponu, *in situ* sintezom nanočestica srebra u umreženoj matrici PVP, prethodno dobijenoj radijaciono-hemijskim putem. Optimizacija elektrohemijske sinteze nanočestica srebra je vršena variranjem sledećih parametara: sastava rastvora za bubrenje PVP hidrogela, vremena implementacije i primenjenog napona. Prisustvo nanočestica srebra u Ag/PVP nanokompozitima potvrđeno je UV-vidljivom spektroskopijom, dok je postojanje interakcija između nanočestica srebra i molekula PVP potvrđeno FTIR spektroskopijom. Rezultati rada ukazuju na to da je redukcija srebra efikasnija kada se koristi rastvor za bubrenje veće provodljivosti, kao i da koncentracija dobijenih nanočestica srebra raste sa produžetkom vremena implementacije i povećanjem primenjenog napona.

Ključne reči: nanočestice srebra; poli(*N*-vinil-2-pirolidon); nanokompoziti; elektrohemijска redukcija; spektroskopija.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Nanokompoziti predstavljaju specifičnu formu kompozitnih materijala, koji podrazumevaju ugrađivanje čestica nanodimenzija u matricu polimernih, metalnih ili keramičkih materijala. Prisustvo nanočestica dovodi do promena u mehaničkim, električnim, optičkim ili magnetnim svojstvima materijala, koje su uzrokovane velikom graničnom površinom između nanočestica i ostatka nanokompozitnog materijala [1]. Trodimenzionalni hidrogelovi predstavljaju bolje matrice za sintezu nanočestica u odnosu na konvencionalne nevodene i polimerne sisteme, pa su metode *in situ* sinteze metalnih nanočestica unutar hidrogelova predmet različitih istraživanja. Nanokompoziti metalnih nanočestica i polimernih hidrogelova imaju široku potencijalnu primenu u biomedicini, zbog svoje izvanredne biokompatibilnosti sa biološkim molekulima, ćelijama i tkivima. U literaturi postoji samo nekoliko podataka koji se odnose na ovaj novi pristup sintezi nanočestica srebra za antimikrobne primene, korišćenjem tečnošću ispunjenih šupljina u umreženoj polimernoj matrici kao nano-reaktora [2–5]. Nanokompoziti srebra i polimera imaju veliki potencijal primene u medicini, jer srebro poseduje snažno antimikrobno dejstvo i širok inhibitory biocidni spektar za bakterije, viruse i eukariotičke mikroorganizme [6–8]. Hidrogelovi različitih oblika (diskovi, čestice) i dimenzija (makro/mikrogelovi) veoma su atraktivni za upotrebu u inženjerstvu tkiva. Kao nosači, hidrogelovi se koriste za imobilizaciju različitih bioak-

tivnih molekula (lekovi, faktori rasta, hormoni, enzimi itd.) i ćelija različitog porekla [9], kao što su ćelije mikroorganizama (bakterije, kvasci, plesni ili alge), insekata, biljaka i životinja, ali i za imobilizaciju humanih ćelija [10].

Elektrohemijском sintezom se dobijaju nanočestice srebra visoke čistoće, što je posebno važno za biomedicinsku primenu. Takođe, variranjem vrednosti primenjenog napona ili gustine struje koja se koristi za sintezu nanočestica, moguća je precizna kontrola veličine čestica [11]. Međutim, proces sinteze nanočestica metala predstavlja rezultat kompeticije između dva procesa na površini katode – sinteze nanočestica metala redukcijom metalnih jona i daljom stabilizacijom polimerom, i taloženja metala na katodi [11]. Taloženje metala na katodi ograničava prinos sinteze nanočestica, jer postaje dominantan proces nakon što površina elektrode postane prekrivena slojem nataloženog metala. Iz tog razloga, taloženje metala na katodi se mora svesti na minimum. Zato se i uvode polimeri, koji, osim što stabilišu rast nanočestica metala, istovremeno inhibiraju proces taloženja metala na katodi [12]. Poli(*N*-vinil-2-pirolidon) (PVP) jedan je od polimera koji se pokazao pogodnim za imobilizaciju i dobijanje suspenzija različitih nanočestica [13], a posebno metalnih, zbog snažnog afiniteta amid-karbonilne grupe ka metalima i sposobnosti PVP da se vezuje vodoničnim vezama sa polarnim grupama [14].

Cilj ovog rada je elektrohemijско dobijanje Ag/poli(*N*-vinil-2-pirolidon) (Ag/PVP) nanokompozita *in situ* sintezom nanočestica srebra u umreženoj matrici poli(*N*-vinil-2-pirolidon)-a, prethodno dobijenoj radijaciono-hemijskim putem. U literaturi su poznati postupci

NAUČNI RAD

UDK 678.743.2.544.6

Hem. Ind. 65 (6) 687–696 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110915064J

Prepiska: V. Mišković-Stanković, Tehnološko–metalurški fakultet, Karijeva 4, Beograd, Srbija.

E-pošta: vesna@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 15. septembar, 2011

Rad prihvaćen: 20. septembar, 2011

hemijskog i radijaciono-hemijskog dobijanja nanokompozita metalnih čestica i polimera, dok je elektrohemijska sinteza nanočestica srebra u polimernoj mreži potpuno neispitana. U ovom radu, optimizacija uslova elektrohemijske sinteze nanočestica srebra u PVP je izvršena ispitivanjem uticaja sastava rastvora, vremena implementacije i primenjenog napona na kvalitet dobijenog materijala. Ultraljubičastom i vidljivom spektroskopijom (UV–Vis) utvrđeno je prisustvo nanočestica srebra u Ag/PVP nanokompozitima, dok je FTIR spektroskopijom ispitano postojanje interakcija između nanočestica srebra i molekula PVP.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali

Za dobijanje Ag/poli(N-vinil-2-pirolidon) nanokompozita (Ag/PVP) korišćeni su: AgNO₃ (M.P. Hemija d.o.o., Beograd, Srbija), KNO₃ (Centrohem, Stara Pazova, Srbija), PVP ($M_w = 360\ 000$, Sigma, St. Louis, MO, SAD) i 2-propanol (Zorka Pharma, Šabac, Srbija). U svim eksperimentima je korišćena demineralizovana voda iz Milli-Q sistema (Millipore, Billerica, MA, SAD), i argon visokog stepena čistoće (99,5%, MESSER TEHNOGAS, AD Beograd, Srbija).

Sinteza Ag/PVP nanokompozita

Radijaciono–hemijska sinteza PVP hidrogela

Rastvor PVP u demineralizovanoj vodi, koncentracije 10 mas%, pripremljen je rastvaranjem PVP praha na povišenoj temperaturi (80 °C) uz konstantno mešanje magnetnom mešalicom tokom 24 h. U rastvor PVP je dodato 0,2 mol dm⁻³ 2-propanola. Nakon uklanjanja kiseonika produvanjem argona odgovarajućeg protoka kroz rastvor tokom 20 min, rastvor je izliven između dve staklene ploče razdvojene gumenim ramom, i ozračen izvorom γ -zračenja ⁶⁰Co tokom 48 h, do ukupne doze od 25 kGy⁻¹.

Elektrohemijska sinteza Ag nanočestica

Diskovi PVP hidrogela ($\delta = 5$ mm, $d = 11$ mm), isecani kalupom iz ploča PVP hidrogela dobijenih radijaciono-hemijskom sintezom, su bubreni u sledećim rastvorima:

- A. $3,9 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ AgNO₃ i
- B. $3,9 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ AgNO₃ i 0,1 mol dm⁻³ KNO₃.

Bubrenje PVP hidrogelova je vršeno na sobnoj temperaturi tokom 24 h, do dostizanja ravnotežnog stepena bubrenja. Vreme dostizanja ravnotežnog stepena bubrenja od 24 h je utvrđeno prethodnim ispitivanjem. Nabubreni hidrogelovi su korišćeni za dobijanje Ag/PVP nanokompozita elektrohemijskom redukcijom Ag⁺ pri konstantnom naponu. Eksperiment je izveden u elektrohemijskoj ćeliji koja je sadržala dve Pt pločice (9

mm×9 mm), koje su korišćene kao radna, odnosno pomoćna elektroda.

Radi dobijanja Ag/PVP nanokompozita sa što većom koncentracijom nanočestica srebra, optimizacija elektrohemijske sinteze je vršena variranjem sastava rastvora za bubrenje hidrogela (rastvori A i B), vremena implementacije, t , u opsegu od 15 s do 5 min, i vrednosti primenjenog napona, U , od 5 do 200 V, korišćenjem instrumenta RTU 0.1-15/1.5 (Iskra d.d., Ljubljana, Slovenija) u opsegu primenjenog napona od 5 do 15 V, odnosno MA 8903 Electro-Phoresis Power Supply (Iskra d.d., Ljubljana, Slovenija) u opsegu primenjenog napona od 30 do 200 V.

Metode

Apsorpcioni spektri umreženih Ag/PVP nanokompozita u ultraljubičastom i vidljivom delu spektra su određeni upotrebom UV–Vis spektrofotometra Evolution 6000 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, SAD), u opsegu merenja od 300–800 nm, brzinom 240 nm min⁻¹. Infracrveni spektri PVP i Ag/PVP nanokompozita su izmereni Nicolet 380™ FT-IR spektrofotometrom (Thermo Electron Scientific Instruments LLC, Madison, WI, SAD), u ATR režimu rada.

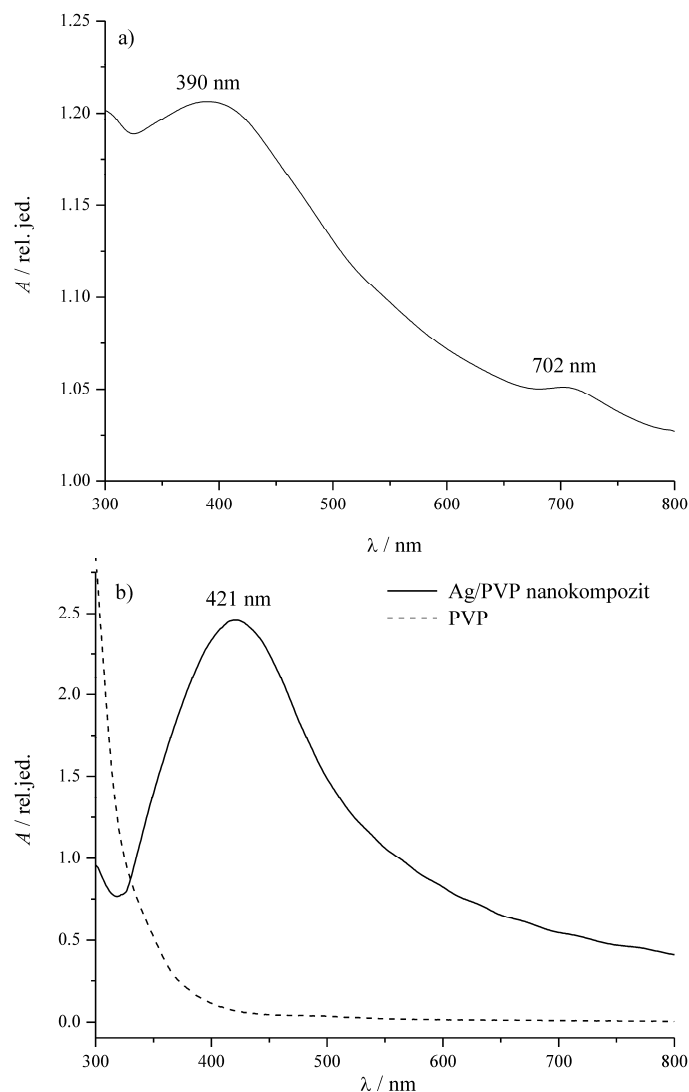
REZULTATI I DISKUSIJA

UV-vidljiva spektroskopija Ag/PVP nanokompozita

Prisustvo nanočestičnog srebra u Ag/PVP nanokompozitima je potvrđeno UV-vidljivom spektroskopijom. Za određivanja optimalnih vrednosti parametara sinteze nanočestica srebra, utvrđene su zavisnosti maksimuma apsorpcije Ag/PVP nanokompozita u funkciji sastava rastvora, vremena implementacije, i primenjenog napona. Merenja apsorpcije su izvedena na talasnoj dužini koja odgovara njenoj maksimalnoj vrednosti.

Na slici 1 prikazani su apsorpcioni spektri Ag/PVP nanokompozita dobijenih pri konstantnom naponu od 150 V tokom 4 min, nakon bubrenja PVP hidrogelova u rastvorima $3,9 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ AgNO₃ (slika 1a) i $3,9 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ AgNO₃ sa 0,1 mol dm⁻³ KNO₃ (slika 1b).

Prisustvo nanočestičnog srebra potvrđuje pojava maksimuma apsorpcionih spektara na talasnim dužinama od oko 400 nm, nezavisno od sastava rastvora za bubrenje. Ipak, apsorpcija Ag/PVP nanokompozita dobijenog sintezom nakon bubrenja PVP hidrogela u rastvoru 3,9 mM AgNO₃ (slika 1a) značajno je niža od apsorpcije Ag/PVP nanokompozita dobijenog sintezom nakon bubrenja PVP hidrogela u rastvoru 3,9 mM AgNO₃ sa 0,1 M KNO₃ (slika 1b). Takođe, pojava novog maksimuma apsorpcije na oko 702 nm u apsorpcionom spektru Ag/PVP nanokompozita dobijenog sintezom nakon bubrenja u rastvoru 3,9 mM AgNO₃ (slika 1a) govori o prisustvu aglomerata srebra [15].



Slika 1. Apsorpcioni spektri Ag/PVP nanokompozita dobijenih pri naponu od 150 V tokom 4 min nakon bubrenja PVP hidrogela u rastvoru: a) 3,9 mM AgNO₃ i b) 3,9 mM AgNO₃ sa 0,1 M KNO₃ i čistog PVP.
 Figure 1. Absorption spectra of Ag/PVP nanocomposites obtained at 150 V during 4 min after the swelling of the PVP hydrogel in solution containing: a) 3.9 mM AgNO₃ and b) 3.9 mM AgNO₃ and 0.1 M KNO₃, and of pure PVP.

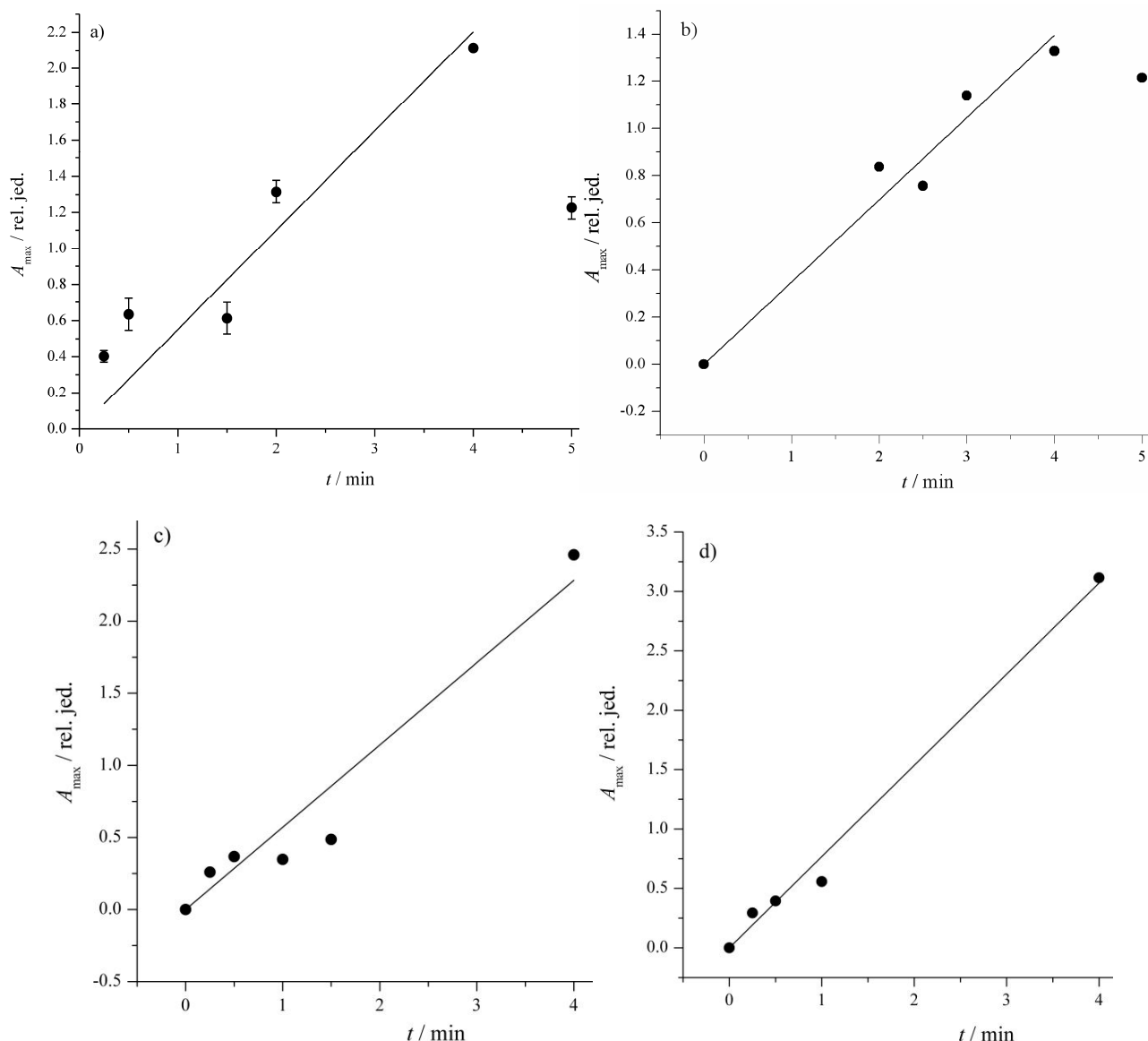
Sve navedeno ukazuje da se korišćenjem rastvora veće provodljivosti (3,9 mM AgNO₃ sa 0,1 M KNO₃) za sintezu Ag/PVP nanokompozita obezbeđuju bolji uslovi za dobijanje veće koncentracije Ag nanočestica, i izbegava njihova aglomeracija. Stoga je za dalja ispitivanja kao rastvor za bubrenje PVP hidrogelova korišćen rastvor 3,9 mM AgNO₃ sa 0,1 M KNO₃.

Rezultati ispitivanja uticaja vremena implementacije na koncentraciju dobijenih nanočestica srebra prikazani su na slici 2, kao zavisnosti maksimuma apsorbancije, A_{max}, Ag/PVP nanokompozita dobijenih sintezom nakon bubrenja u rastvoru 3,9 mM AgNO₃ sa 0,1 M KNO₃ pri različitim vrednostima primenjenog napona, od vremena implementacije.

Na slici 2 uočava se linearna zavisnost maksimuma apsorbancije Ag/PVP nanokompozita od vremena implementacije. Produženje vremena implementacije do

4 min, kao što je i bilo očekivano, dovelo je do porasta maksimuma apsorbancije, usled povećanja koncentracije dobijenih nanočestica srebra, budući da je apsorbancija Ag/PVP nanokompozita proporcionalna koncentraciji prisutnih nanočestica srebra [3,16,17]. Dalje povećanje vremena implementacije, međutim, dovodi do smanjenja koncentracije dobijenih nanočestica srebra, samim tim i do smanjenja maksimuma apsorbancije (slike 2a i 2b), stoga je vreme implementacije od 4 min izabrano kao optimalno za sintezu nanočestica srebra u PVP hidrogelu, odnosno Ag/PVP nanokompozita.

Takođe, maksimumi apsorbancije se i ovde uočavaju na talasnim dužinama od oko 400 nm, što ponovo potvrđuje prisustvo nanočestičnog srebra. S obzirom na to da su vrednosti talasnih dužina koje odgovaraju maksimumima apsorbancije bliske, može se zaključiti da nema značajne razlike u veličini nanočestica, što je pri-



Slika 2. Zavisnosti maksimuma apsorbancije, A_{max} , Ag/PVP nanokompozita, dobijenih sintezom nakon bubrenja u rastvoru 3,9 mM $AgNO_3$ sa 0,1 M KNO_3 pri konstantnoj vrednosti napona od: a) 15, b) 30, c) 150 i d) 200 V, od vremena implementacije.
 Figure 2. Absorbance maxima, A_{max} , of Ag/PVP nanocomposites, obtained after swelling in solution containing 3.9 mM $AgNO_3$ and 0.1 M KNO_3 , at the constant voltage of: a) 15, b) 30, c) 150 and d) 200 V, as a function of implementation time.

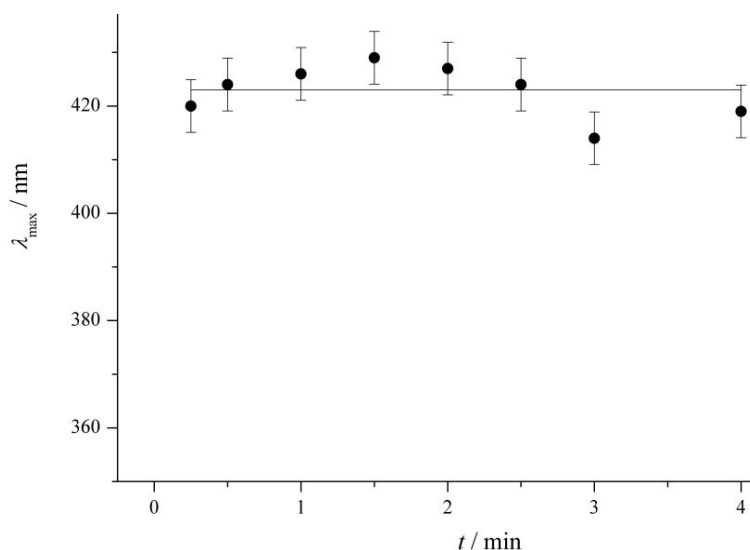
kazano na primeru Ag/PVP nanokompozita dobijenih pri naponu od 15 V i različitim vremenima implementacije (slika 3). Srednja vrednost talasne dužine maksimuma apsorbancije, λ_{max} , Ag/PVP nanokompozita dobijenih pri konstantnoj vrednosti napona od 15 V, pri različitim vremenima implementacije je iznosila 423 ± 5 nm.

Rezultati ispitivanja uticaja primenjenog napona na koncentraciju dobijenih nanočestica srebra prikazani su na slici 4, kao zavisnosti maksimuma apsorbancije Ag/PVP nanokompozita dobijenih sintezom nakon bubrenja u rastvoru 3,9 mM $AgNO_3$ sa 0,1 M KNO_3 tokom 4 min, od primenjenog napona.

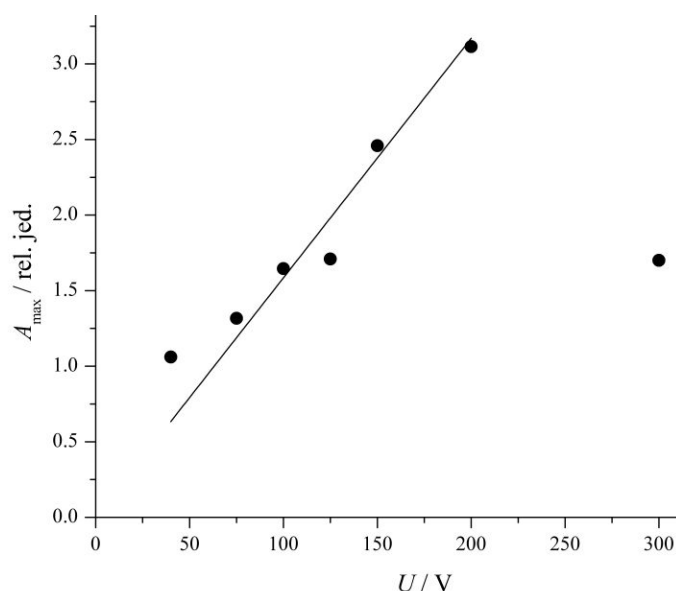
Na slici 4 se uočava linearna zavisnost maksimuma apsorbancije Ag/PVP nanokompozita, tj. koncentracije

nanočestica srebra [3,16,17], od vrednosti primenjenog napona. Za isto vreme implementacije od 4 min, povećanje primenjenog napona je dovelo do porasta koncentracije redukovanog srebra, i to do vrednosti od 200 V. Dalje povećanje napona, međutim, dovelo je do smanjenja vrednosti maksimuma apsorbancije, tj. do smanjenja koncentracije dobijenih nanočestica srebra, stoga je napon od 200 V izabran kao optimalan za sintezu Ag/PVP nanokompozita.

Vrednosti talasnih dužina koje odgovaraju maksimumu apsorbancije su i u ovom slučaju bliske (slika 5), pa se može zaključiti da nema značajne razlike u veličini nanočestica, što je prikazano na primeru Ag/PVP nanokompozita dobijenih tokom 4 min pri različitim vred-



Slika 3. Talasna dužina maksimuma apsorbancije, λ_{max} Ag/PVP nanokompozita dobijenih sintezom nakon bubrenja u rastvoru 3,9 mM AgNO_3 sa 0,1 M KNO_3 pri konstantnoj vrednosti napona od 15 V, u funkciji vremena implementacije.
 Figure 3. The wavelength of maximum absorbance, λ_{max} of Ag/PVP nanocomposites obtained after swelling in solution containing 3.9 mM AgNO_3 and 0.1 M KNO_3 , at constant voltage of 15 V, as a function of implementation time.



Slika 4. Zavisnost maksimuma apsorbancije, A_{max} Ag/PVP nanokompozita dobijenih sintezom nakon bubrenja u rastvoru 3,9 mM AgNO_3 sa 0,1 M KNO_3 tokom 4 min od primenjenog napona.
 Figure 4. Absorbance maxima, A_{max} of Ag/PVP nanocomposites, obtained after swelling in solution containing 3.9 mM AgNO_3 and 0.1 M KNO_3 , during 4 min, as a function of applied voltage.

nostima napona, na slici 5. Srednja vrednost talasne dužine maksimuma apsorbancije, λ_{max} , Ag/PVP nanokompozita dobijenih tokom 4 min je iznosila 418 ± 2 nm.

Na osnovu analize rezultata UV-vidljive spektroskopije može se zaključiti da su AgNO_3 rastvor početne koncentracije 3,9 mM, sa 0,1 M KNO_3 , vreme implementacije od 4 min i napon od 200 V vrednosti parametara koje su se pokazale optimalnim za sintezu nanočestica srebra u PVP hidrogelu, odnosno Ag/PVP nanokompozita.

Određivanje veličine nanočestica srebra

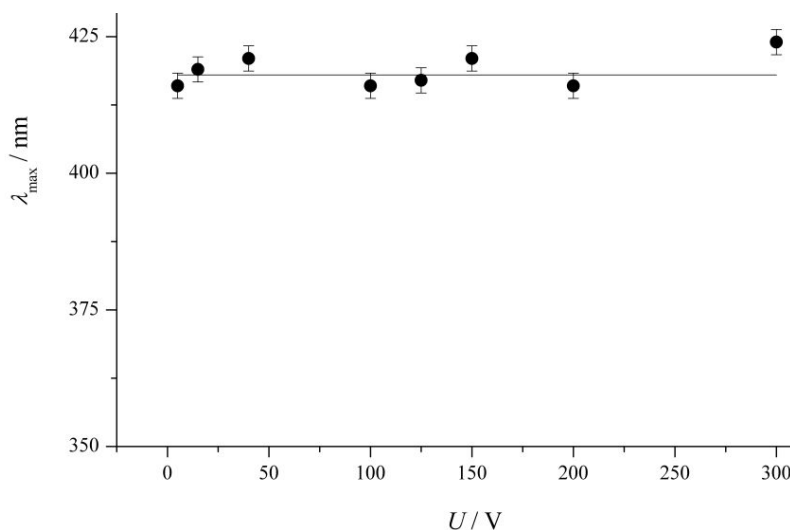
Kao rezultat kolektivnog pobuđivanja slobodnih elektrona, maksimum apsorpcije alkalnih i plemenitih metala u vidljivom delu spektra zavisi od veličine, odnosno prečnika nanočestica metala [18]. Računarski program “MiePlot v.3.4” [19], čiji algoritam je baziran na rasipanju svetlosti sfernim koloidnim česticama u rastvoru, u skladu sa Mieovom (Mie) teorijom [20], korišćen je za teorijsku procenu veličine nanočestica srebra na osnovu položaja maksimuma apsorbancije. Zadaju se raz-

ličite veličine nanočestica, i izračunavaju apsorpcioni spektri. Poređenjem eksperimentalno dobijenog apsorpcionog spektra, i spektra dobijenog primenom "MiePlot v.3.4" programa, za veličinu nanočestica se uzima vrednost pretpostavljena za teorijski proračun koji pokazuje najbolje slaganje teorije i eksperimenta. U teorijskim proračunima, veličina čestica je varirana od 20 do 100 nm.

S obzirom na veliki broj uzoraka, za poređenje je uzet apsorpcioni spektar Ag/PVP nanokompozita dobi-

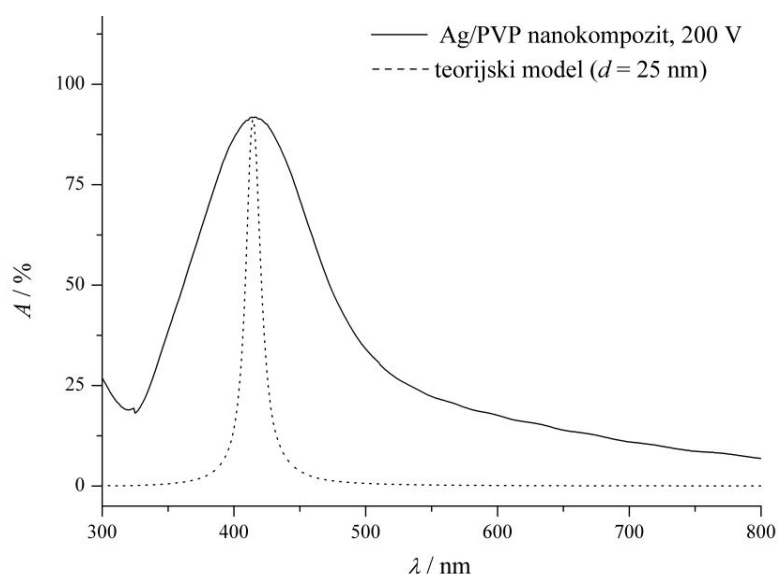
jen pod prethodno određenim optimalnim uslovima: rastvor za bubrenje 3,9 mM AgNO₃ sa 0,1 M KNO₃, vreme implementacije 4 min, napon 200 V. Najbolje slaganje teorije i eksperimenta je dobijeno za pretpostavljeni prečnik nanočestica od 25 nm (slika 6).

Prečnik nanočestica od 25 nm, koji odgovara maksimumu apsorpcije na 415 nm, u skladu je sa podacima nađenim u literaturi [21].



Slika 5. Talasna dužina maksimuma apsorpcije, λ_{max} Ag/PVP nanokompozita dobijenih sintezom nakon bubrenja u rastvoru 3,9 mM AgNO₃ sa 0,1 M KNO₃ tokom 4 min, u funkciji primenjenog napona.

Figure 5. The wavelength of maximum absorbance, λ_{max} of Ag/PVP nanocomposites obtained after swelling in solution containing 3.9 mM AgNO₃ and 0.1 M KNO₃, during 4 min, as a function of applied voltage.



Slika 6. Normalizovani eksperimentalno dobijeni apsorpcioni spektar Ag/PVP nanokompozita sintetisanog nakon bubrenja PVP hidrogela u rastvoru 3,9 mM AgNO₃ sa 0,1 M KNO₃ pri vremenu implementacije od 4 min i naponu od 200 V, i normalizovan teorijski izračunat spektar za prečnik nanočestica od 25 nm.

Figure 6. Normalized experimentally obtained absorption spectrum of Ag/PVP nanocomposite synthesized after swelling of PVP hydrogel in solution containing 3.9 mM AgNO₃ and 0.1 M KNO₃, during 4 min, at applied voltage of 200 V, and normalized theoretically calculated absorption spectrum, obtained for nanoparticle diameter of 25 nm.

FTIR spektroskopija Ag/PVP nanokompozita

Interakcije makromolekula PVP-a sa nanočesticama srebra su ispitane FTIR spektroskopijom. Infracrveni spektri su snimljeni za PVP hidrogel i Ag/PVP nanokompozite dobijene nakon bubrenja PVP hidrogela u rastvoru 3,9 mM AgNO₃ sa 0,1 M KNO₃ pri vremenu implementacije od 4 min i vrednostima napona od 40, 75, 100, 125, 150 i 200 V. Promena u izgledu infracrvenog spektra Ag/PVP nanokompozita u funkciji primenjenog napona nije uočena. Na slici 7 prikazani su infracrveni spektri čistog PVP-a i Ag/PVP nanokompozita dobijenog pri konstantnom naponu od 200 V.

U tabeli 1 prikazane su vrednosti talasnog broja na kojima se pojavljuju maksimumi na infracrvenim spektrima PVP hidrogela i Ag/PVP nanokompozita, kao i karakteristične grupe koje odgovaraju pojavi maksimuma na određenim vrednostima talasnih brojeva.

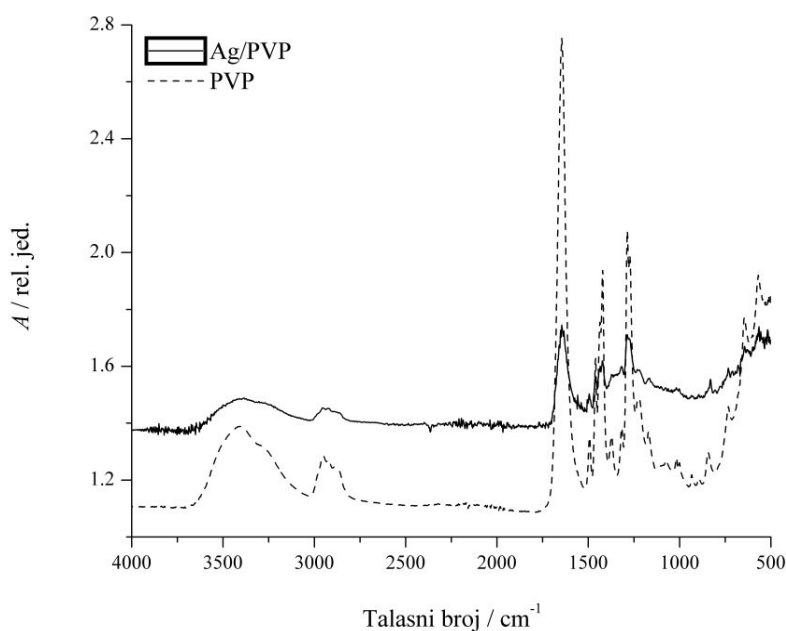
Infracrveni spektar PVP je pokazao sledeće apsorpcione trake: široku apsorpcionu traku sa maksimumom na 3406 cm⁻¹, koja odgovara vibracijama –OH grupe, a potom maksimum na 2950 cm⁻¹, koji potiče od vibracija –CH grupe. Najznačajniji deo PVP spektra, čiji monomer, *N*-vinil-2-pirolidon, sadrži amid-karbonilnu grupu (>N–C=O), apsorpcioni je maksimum na 1645 cm⁻¹. Maksimum apsorpcije koji se javlja na 1427 cm⁻¹ pripisan je vibracijama tercijarnog azota, dok maksimum na 1278 cm⁻¹ potiče od vibracija N–OH kompleksa. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa podacima za PVP navedenim u literaturi [22–24].

Tabela 1. Vrednosti talasnog broja na kojima se pojavljuju maksimumi na infracrvenim spektrima PVP hidrogela i Ag/PVP nanokompozita

Table 1. Wavenumbers of characteristic bands for the IR spectra of the PVP hydrogel and Ag/PVP nanocomposite

Talasni broj, cm ⁻¹		Grupa
PVP	Ag/PVP	
3406	3392	Vibracije –OH grupe
2950	2953	Istezanje –CH grupe
1645	1641	Vibracije >N–C=O grupe
1427	1425	Vibracije 3 ^o azota
1278	1282	N–OH kompleks

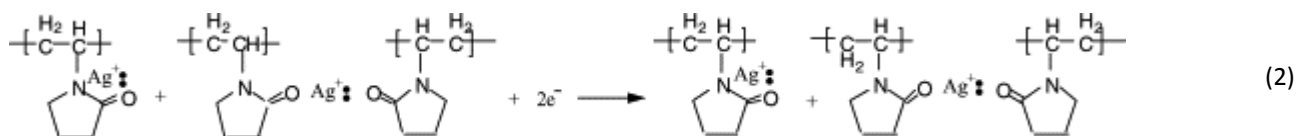
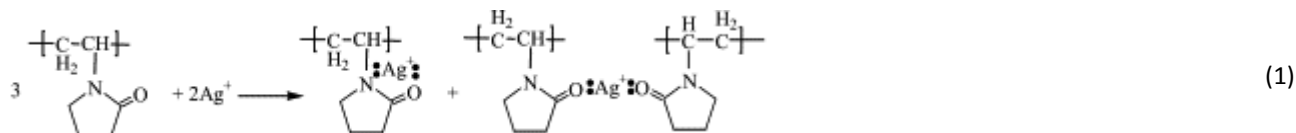
Sa druge strane, apsorpcioni spektar Ag/PVP nanokompozita pokazuje određene razlike u položaju pikova u odnosu na čist PVP, ukazujući na vezivanje između nanočestica srebra i molekula PVP. Osnovna razlika koja je primećena jeste pomeranje apsorpcione trake koja potiče od amid-karbonilne grupe PVP sa vrednosti talasnog broja od 1645 ka 1641 cm⁻¹ u spektru Ag/PVP nanokompozita. Promena vrednosti talasnog broja na kom se pojavljuje maksimum apsorpcije >N–C=O grupe ka nižim frekvencijama ukazuje na koordinativno vezivanje između amid-karbonilnog kiseonika i srebra [22]. Takođe, položaj maksimuma apsorpcije koji odgovara vibracijama tercijarnog azota iz PVP (na 1427 cm⁻¹), kao i maksimuma apsorpcije koji potvrđuje prisustvo N–OH kompleksa (na 1278 cm⁻¹), uočeni u spektru PVP, u spektru Ag/PVP nanokompozita su pomerene ka 1425, odnosno 1282 cm⁻¹, redom, ukazujući na koordinativno vezivanje atoma N iz PVP-a i nanočestica srebra.



Slika 7. Infracrveni spektri čistog PVP-a i Ag/PVP nanokompozita dobijenog nakon bubrenja PVP hidrogela u rastvoru 3,9 mM AgNO₃ sa 0,1 M KNO₃ pri vremenu implementacije od 4 min i naponu od 200 V.

Figure 7. IR spectra of pure PVP and Ag/PVP nanocomposites obtained after swelling of the PVP hydrogel in solution containing 3.9 mM AgNO₃ and 0.1 M KNO₃, during 4 min, at applied voltage of 200 V.

Koordinativno vezivanje nanočestica srebra i atoma N i/ili O iz pirolidonskog prstena PVP odigrava se prema reakcijama (1) i (2), koje se smatraju podjednako vjerovatnim [23]. Promene u infracrvenom spektru Ag/PVP nanokompozita ukazuju na interakciju između nanočestica Ag i O ($1645 \rightarrow 1641 \text{ cm}^{-1}$), kao i između nanočestica Ag i N ($1427 \rightarrow 1425 \text{ cm}^{-1}$ i $1278 \rightarrow 1282 \text{ cm}^{-1}$), a to bi se moglo prikazati i jednačinama (3) i (4).



Iako kod pirolidona postoji sterni efekat koji ometa koordinaciju između N i Ag^+ , elektronegativnost N je niža od elektronegativnosti O, a samim tim sposobnost doniranja elektrona N je veća. U literaturi se ukazuje i na uticaj veličine čestica na interakciju sa N: za čestice prečnika manjeg od 50 nm, sterni efekat nije osnovni faktor koji utiče na Ag–PVP interakciju, što rezultuje formiranjem koordinativne veze između Ag i N, a ne O [24]. Sa povećanjem veličine nanočestica, sterni efekat ima veći uticaj na koordinaciju, tako da, u slučaju većih čestica, umesto sa azotom, Ag koordinira sa kiseonikom [24].

Imajući u vidu da veličina čestica dobijenih u ovom radu, na osnovu teorijskih proračuna rađenih u "MiePlot v.3.4" računarskom programu, odgovara prečniku od 25 nm, kao i to da u svakoj navedenoj promeni položaja maksimuma u infracrvenom spektru učestvuju grupe koje sadrže azot, može se zaključiti da je glavno mesto koordinativnog vezivanja nanočestica srebra i PVP azot iz pirolidonskog prstena PVP.

Mogućnost stvaranja fizičko–hemijskih veza nanočestica metala i polimera određuje efikasnost polimera u sintezi nanočestica. Naime, proces sinteze nanočestica metala je rezultat kompeticije između dva procesa na površini katode, sinteze nanočestica metala redukcijom metalnih jona i taloženja metala na katodi [25]. Talozenje metala na katodi ograničava prinos sinteze nanočestica, jer postaje dominantan proces nakon što

površina elektrode postane prekrivena slojem nataloženeog metala. Iz tog razloga, talozenje metala na katodi se mora svesti na minimum. Zato se i uvode polimeri, koji, osim što stabilišu rast nanočestica metala, istovremeno inhibiraju proces taloženja metala na katodi [12]. Kako šupljine hidrogelova služe kao nanoreaktori za sintezu nanočestica srebra [2–5], PVP svojim bočnim, amid-karbonilnim grupama, kojima se koordinativno

vezuje sa Ag nanočesticama, utiče na stabilizaciju rasta Ag nanočestica. Takođe, dimenzije nanošupljina hidrogela predstavljaju fizičko ograničenje daljem rastu nanočestica srebra, odnosno metala uopšte. Nanočestice srebra su do sada uspešno dobijene unutar hidrogelova hemijskim, radijaciono–hemijskim i fotohemijskim putem [2,3,26,27], dok se sada prvi put ukazuje na mogućnost elektrohemijske redukcije jona metala unutar hidrogela.

ZAKLJUČAK

Nanokompoziti srebra i poli(*N*-vinil-2-pirolidon) hidrogela, u obliku diskova, uspešno su sintetisani elektrohemijskom redukcijom jona srebra pri konstantnom naponu unutar PVP hidrogela, prethodno dobijenog radijaciono–hemijskim putem.

Dobijeni Ag/PVP nanokompoziti su karakterisani UV-vidljivom spektroskopijom i infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Prisustvo nanočestica srebra u Ag/PVP nanokompozitima potvrđeno je UV-vidljivom spektroskopijom, pojavom maksimuma apsorpcionog spektra na 414–429 nm talasne dužine.

Zavisnosti maksimuma apsorpcije Ag/PVP nanokompozita od sastava rastvora za bubrenje PVP hidrogela, vremena implementacije i primenjenog napona, ukazuju da povećanje provodljivosti rastvora za bub-

renje (dodatkom 0,1 M KNO₃), produženje vremena implementacije (do vrednosti od 4 min), kao i povećanje primenjenog napona (do vrednosti od 200 V) do vode do povećanja koncentracije redukovano srebro. Na osnovu analize rezultata UV-vidljive spektroskopije, optimalni uslovi za elektrohemijsku sintezu nanočestica srebra u PVP hidrogelu, odnosno Ag/PVP nanokompozita, jesu bubrenje PVP hidrogela u rastvoru 3,9 mM AgNO₃ sa 0,1 M KNO₃, vreme implementacije od 4 min i napon od 200 V.

Veličina nanočestica srebra sintetisanih elektrohemijom redukcijom Ag⁺ u PVP hidrogelu je procenjena na 25 nm, poređenjem eksperimentalno dobijenog apsorpcionog spektra, i spektra dobijenog primenom "MiePlot v.3.4" programa, koji simulira rasipanje svetlosti prema Mievoj teoriji.

Postojanje interakcija između nanočestica srebra i molekula PVP potvrđeno je infracrvenom spektroskopijom. Promene u IC spektru Ag/PVP nanokompozita ukazuju da je osnovna interakcija u Ag/PVP nanokompozitima između Ag nanočestica i N u PVP, ali i da postoji koordinaciona veza između O iz PVP i Ag nanočestica.

Rezultati dobijeni u ovom radu ukazuju na mogućnost dobijanja novih biomaterijala kontrolisanih svojstvima.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansiran sredstvima Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije u okviru projekata III 45019 i III 45005, kao i sredstvima Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA) u okviru projekta CRP: F23028, ugovor br. 15384.

LITERATURA

- [1] S.S. Musbah, V.J. Radojević, N.V. Borna, D.B. Stojanović, M.D. Dramićanin, A.D. Marinković, R.R. Aleksić, PMMA–Y₂O₃ (Eu³⁺) nanocomposites: optical and mechanical properties, *J. Serb. Chem. Soc.* **76** (2011) 1153–1161
- [2] Y.M. Mohan, K. Lee, T. Premkumar, K.E. Geckeler, Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications, *Polymer* **48** (2007) 158–164
- [3] A. Krklješ, J.M. Nedeljković, Z. Kačarević-Popović, Fabrication of Ag–PVA hydrogel nanocomposite by γ -irradiation, *Polym. Bull.* **58** (2007) 271–279
- [4] Z. Kačarević-Popović, S. Tomić, A. Krklješ, M. Mičić, E. Suljovrujić, Radiolytic synthesis of Ag-poly(BIS-co-HEMA-co-IA) nanocomposites, *Rad. Phys. Chem.* **76** (2007) 1333–1336
- [5] N.S. Saturkar, J.Z. Hilt, Hydrogel nanocomposites as remote-controlled biomaterials, *Acta Biomater.* **4** (2008) 11–16
- [6] C.N. Lok, C.M. Ho, R. Chen, Q.Y. He, W.Y. Yu, H. Sun, P.K.H. Tam, J.F. Chiu, C.M. Che, Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities, *J. Biolog. Inorg. Chem.* **12** (2007) 527–534.
- [7] V. Alt, T. Bechert, P. Steinrücke, M. Wagener, P. Seidel, E. Dingeldein, E. Domann, R. Schnettler, An *in vitro* assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement, *Biomaterials* **25** (2004) 4383–4391
- [8] V. Ilić, Z. Šaponjić, V. Vodnik, D. Mihailović, P. Jovančić, J. Nedeljković, M. Radetić, A study of the antibacterial efficiency and coloration of dyed polyamide and polyester fabrics modified with colloidal Ag nanoparticles, *J. Serb. Chem. Soc.* **74** (2009) 349–357
- [9] O. Smidsrød, G. Skjåk-Bræk, Alginate as immobilization matrix for cells, *Trends. Biotechnol.* **8** (1990) 71–78
- [10] V.A. Nedović, Imobilisani ćelijski sistemi u fermentaciji piva, Zadužbina Andrejević, Beograd, 1999
- [11] L. Rodrigues-Sanchez, M.C. Blanco, M.A. Lopez-Quintela, Electrochemical synthesis of silver nanoparticles, *J. Phys. Chem., B* **104** (2000) 9683–9688
- [12] B. Yin, H. Ma, S. Wang, S. Chen, Electrochemical synthesis of silver nanoparticles under protection of poly(N-vinylpyrrolidone), *J. Phys. Chem., B* **107** (2003) 8898–8904
- [13] B. Tamami, A. Nasrolahi Shirazi, K. Parvanak Borujeni, Polystyrene-supported aluminum chloride as an efficient and reusable catalyst for condensation of indole with various carbonyl compounds, *J. Serb. Chem. Soc.* **75** (2010) 423–431
- [14] Y. Wang, Y. Li, S. Yang, G. Zhang, D. An, CeWang, Q. Yang, X. Chen, X. Jing, Y. Wei, A convenient route to polyvinyl pyrrolidone/silver nanocomposite by electrospinning, *Nanotechnology* **17** (2006) 3304–3307
- [15] B. Karthikeyan, Spectroscopic studies on Ag–polyvinyl alcohol nanocomposite films, *Physica, B* **364** (2005) 328–332
- [16] A.N. Krklješ, M.T. Marinović-Cincović, Z.M. Kačarević-Popović, J.M. Nedeljković, Radiolytic synthesis and characterization of Ag-PVA nanocomposites, *Eur. Polym. J.* **43** (2007) 2171–2176
- [17] A. Šileikaitė, I. Prosyčevs, J. Puišo, A. Juraitis, A. Guobienė, Analysis of silver nanoparticles produced by chemical reduction of silver salt solution, *Mater. Sci.-Medzg.* **12** (2006) 287–291
- [18] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, V. Kreibitz, M. Vollmer, Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping, *Phys. Rev., B* **48** (1993) 18178–18188
- [19] MiePlot, A computer program for scattering of light from a sphere using Mie theory & the Debye series, www.philiplaven.com/mieplot.htm
- [20] P. Mulvaney, Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles, *Langmuir* **12** (1996) 788–800
- [21] W. Wang, S. Efrima, O. Regev, Directing oleate stabilized nanosized silver colloids into organic phases, *Langmuir* **14** (1998) 602–610
- [22] A. Slišan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J.F. Rivas-Silva, M. Ávalos Borja, F.F. Castellón-Barraza, A. Posada-Amarillas, Synthesis of silver nanoparticles in a polyvinylpyrro-

- lidone (PVP) paste, and their optical properties in a film and in ethylene glycol, *Mater. Res. Bul.* **43** (2008) 90–96
- [23] Z. Zhang, B. Zhao, L. Hu, PVP Protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes, *J. Solid State Chem.* **121** (1996) 105–110
- [24] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, S. Ding, Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* **94** (2005) 449–453
- [25] P.Y. Lim, R.S. Liu, P.L. She, C.F. Hung, H.C. Shih, Synthesis of Ag nanospheres particles in ethylene glycol by electrochemical-assisted polyol process, *Chem. Phys. Lett.* **420** (2006) 304–308
- [26] Ž. Jovanović, A. Krklješ, J. Stojkowska, S. Tomić, B. Obradović, V. Mišković-Stanković, Z. Kačarević-Popović, Synthesis and characterization of Ag/PVP hydrogel nanocomposites obtained by *in situ* radiolytic method, *Radiat. Phys. Chem.* **80** (2011) 1208–1215
- [27] K. Mallick, M.J. Witcomb, M.S. Scurrrell, Polymer stabilized silver nanoparticles: A photochemical synthesis route, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 4459–4463.

SUMMARY

SILVER/POLY(N-VINYL-2-PYRROLIDONE) NANOCOMPOSITES OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS

Željka Jovanović¹, Aleksandra Radosavljević², Zorica Kačarević-Popović², Vesna Mišković-Stanković¹

¹University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

²University of Belgrade, Institute for Nuclear Sciences Vinča, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Silver/poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (Ag/PVP) nanocomposites were obtained by electrochemical reduction of Ag⁺ at a constant voltage, by *in situ* synthesis of silver nanoparticles inside a poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) matrix, previously cross-linked by γ -irradiation. Optimal values of synthesis parameters were investigated: the composition of the solution for swelling of PVP hydrogel, implementation time and applied voltage. Ag/PVP nanocomposites were characterized by UV–Visible spectroscopy, and IR spectroscopy. UV–Visible spectroscopy results showed that the reduction of silver ions was more efficient when the more conductive solution for swelling of PVP hydrogel was used, *i.e.*, the solution containing 3.9 mM AgNO₃ with 0.1 M KNO₃. It was also shown that the concentration of the reduced silver increases with the increase in implementation time and applied voltage, up to values of 4 min and 200 V, respectively. The Ag nanoparticle size was estimated to be 25 nm, by comparison of the experimental results of UV–Vis spectroscopy with the theoretical predictions obtained by the calculations in “MiePlot v.3.4” software, having the algorithm based on Mie scattering from a sphere. The results of FTIR spectroscopy have shown that Ag nanoparticles were mainly bonded to PVP by coordination bondages between Ag nanoparticles and N from the pyrrolidone ring of PVP.

Keywords: Silver nanoparticles • Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) • Nanocomposites • Electrochemical reduction • Spectroscopy