

УДК 541.127 : 541.182.05

## КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ РОСТУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

**А. Киця, Л. Базиляк, Ю. Гринда, Ю. Медведєвських**

*Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка  
Національної академії наук України  
вул. Наукова, 3а, Львів 79053, Україна  
e-mail: fizximiklviv@gmail.com*

Досліджено кінетику формування наночастинок срібла за реакцією відновлення аргентум нітрату гідразином у лужному середовищі з використанням методу прямої потенціометрії. Доведено, що кінетична крива відновлення йонів аргентуму є S-подібною, що свідчить про автокаталітичний характер процесу; причому початкова тривала ділянка кінетичної кривої відповідає стадії гомогенного зародження наночастинок срібла, а подальше різке зменшення концентрації йонів аргентуму – стадії їхнього каталітичного гетерогенного росту. Вивчено вплив початкових концентрацій реагентів на швидкість росту наночастинок срібла. На підставі аналізу швидкої ділянки кінетичної кривої з'ясовано, що каталізатором гетерогенного процесу росту наночастинок є атоми аргентуму на поверхні частинок срібла, концентрація яких залежить від загальної площі поверхні розділення фаз. За методом спектроскопії в УФ / видимому діапазоні досліджено спектри поглинання отриманих золів. Виявлено, що всі вони мають один інтенсивний пік з максимумом поглинання в інтервалі 390–430 нм, що свідчить про кулеподібну форму отриманих наночастинок срібла. За значеннями довжини хвилі в максимумі поглинання та ширини піка на половині його висоти розраховано середній розмір, полідисперсність та концентрацію наночастинок срібла в золі. На підставі отриманих даних запропоновано модель автокаталітичного росту наночастинок срібла, а також розраховано константи швидкостей елементарних реакцій.

*Ключові слова:* наночастинки срібла, пряма потенціометрія, кінетична модель, автокаталітична модель, гомогенна нуклеація.

Створення нових матеріалів на основі колоїдних частинок благородних металів є одним з пріоритетних напрямів розвитку сучасної науки і техніки. Особливу увагу дослідники приділяють матеріалам на основі наночастинок срібла (НЧ–Ag), які мають унікальні каталітичні, оптичні та бактерицидні властивості [1]. Однак, незважаючи на велику кількість публікацій, які присвячені дослідженню властивостей та розробці методів їхнього отримання, кінетичні закономірності процесів хімічного синтезу НЧ–Ag за їхньої гомогенної нуклеації вивчені недостатньо.

У разі гомогенної нуклеації утворення колоїдних частинок у розчині відбувається за декілька стадій, які можна розділити так. Перша стадія процесу – це стадія накопичення атомів срібла в розчині для створення перенасичення, за якого можливе подолання енергетичного бар'єра формування зародків нової фази. Під час синтезу НЧ–Ag швидкість такого процесу визначатиметься швидкістю гомогенного відновлення йонів  $\text{Ag}^+$  у розчині. У випадку досягнення деякого значення перенасичення, яке визначають за рівнянням Гіббса–Томсона, відбувається дифузійно контрольований акт утворення зародків нової фази та подальший їхній

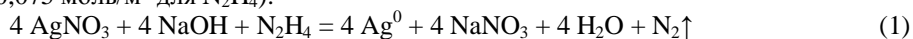
ріст [2]. Зазначимо, що саме співвідношення швидкостей таких процесів матиме визначальний вплив на розмір та полідисперсність утворюваних НЧ–Ag, а тому з'ясування кінетичних закономірностей кожної зі стадій є надзвичайно важливим завданням для розробки нових методів контрольованого синтезу наночастинок.

На відміну від стадії утворення зародків нової фази, яку добре описує класичне рівняння Гіббса–Томсона, опис кінетичних закономірностей стадії росту НЧ–Ag є складнішим завданням, оскільки такий процес автокаталітичний [2]. Автокаталітична модель синтезу наночастинок металів, у якій каталізатором є утворювані внаслідок реакції атоми металу та олігомерні металеві кластери, уперше запропонована 1997 р. авторами праці [3]. Автори [2] довели можливість використання такої автокаталітичної моделі для опису процесів формування НЧ–Ag за реакцією відновлення нітрату срібла гідроксином за наявності різних полімерних стабілізаторів. Водночас запропонована авторами [2] схема не пояснює хімічних та фізико-хімічних перетворень, які відбуваються в системі під час росту НЧ–Ag, а також не враховує впливу площі поверхні на швидкість реакції.

Тому нашою метою було дослідження кінетичних особливостей росту зародків НЧ–Ag у водному середовищі та розробка моделі автокаталітичного росту наночастинок за умов їхньої гомогенної нуклеації.

Отримували НЧ–Ag за реакцією відновлення нітрату срібла гідроксином у лужному середовищі за наявності цитрату натрію як стабілізатора при 20 °С. Кінетику реакції досліджували за методом прямої потенціометрії з використанням іонселективного електрода “Еліс–131Ag”. Як електрод порівняння використано насичений хлорсрібний електрод, приєднаний до реакційної системи через сольовий мостик з KNO<sub>3</sub>. Форму, розмір та полідисперсність НЧ–Ag оцінювали з використанням трансмісійного електронного мікроскопа Zeiss Libra 120, рентгенофазового аналізу (ДРОН-3.0), а також за електронними спектрами поглинання їхніх водних золів з використанням спектрофотометра видимого діапазону Shimadzu UV–mini 1240.

Наночастинки срібла синтезовані за реакцією (1) за наявності 0,1 моль/м<sup>3</sup> цитрату натрію як стабілізатора в широкому діапазоні зміни початкових концентрацій реагентів (0,1–0,25 моль/м<sup>3</sup> для AgNO<sub>3</sub>, 0,08–0,3 моль/м<sup>3</sup> для NaOH та 0,01–0,075 моль/м<sup>3</sup> для N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>):



Вибір власне такого способу синтезу НЧ–Ag зумовлений тим, що стехіометрія реакції є добре відомою [4], а це означає, що за значенням концентрації йонів срібла можна розраховувати також значення відповідних концентрацій NaOH і N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Водночас стабілізація НЧ–Ag цитратом натрію відбувається за електростатичним механізмом, отже, стабілізуювальна оболонка не є “жорсткою” і її впливом на механізм реакції можна знехтувати.

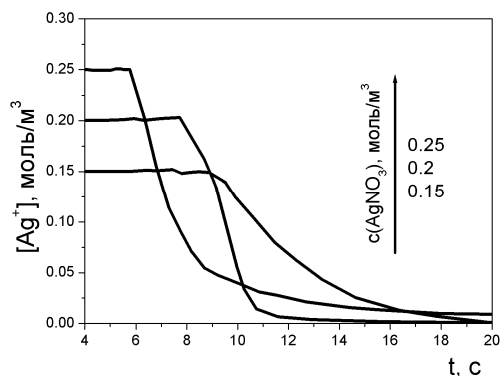


Рис. 1. Кінетичні криві реакції відновлення йонів срібла гідрaziном за різних початкових концентрацій нітрату срібла.

Як бачимо з рис. 1, кінетична крива відновлення йонів срібла є S-подібною, що свідчить про автокаталітичний характер процесу, причому початкова ділянка кінетичної кривої відповідає стадії утворення зародків, а подальше різке зменшення концентрації йонів срібла – стадії їхнього росту. За тангенсом кута нахилу дотичної до кривої в точці її перегину розраховано значення максимальної швидкості процесу (див. таблицю).

Зазначимо, що експериментальна похибка в разі побудови окремої кінетичної кривої є достатньо малою. Водночас з огляду на значну флуктуаційну чутливість процесу формування НЧ–Ag розкид кінетичних кривих за однакових умов проведення експерименту значно перевищує похибку індивідуальної кінетичної кривої. Тому для кожної умови проведення експерименту отримували від 7 до 15 кінетичних кривих, а одержані результати усереднювали.

З використанням методів УФ-спектроскопії [5], трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) та рентгенофазового аналізу (рис. 2) з'ясовано, що всі отримані наночастинки є кулеподібної форми, їхній середній діаметр наведений у таблиці. За значеннями середнього діаметра синтезованих НЧ–Ag розраховано їхню концентрацію ( $N$ ) в отриманих золях.

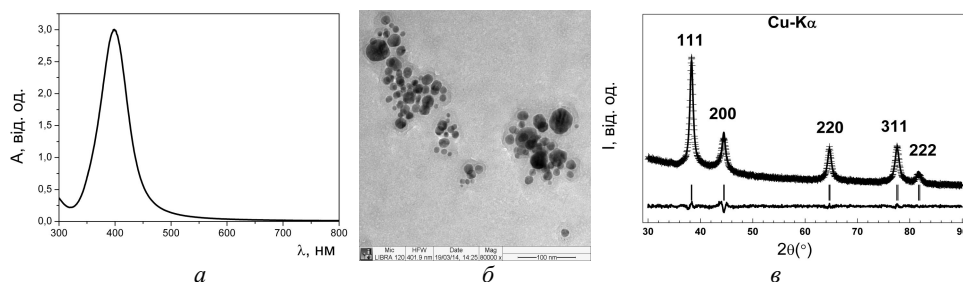


Рис. 2. УФ-спектр (а), ТЕМ-зображення (б) та ЕДХ-спектр (в) НЧ срібла. Початкова концентрація  $\text{AgNO}_3$  в розчині –  $0,25 \text{ моль/м}^3$ .

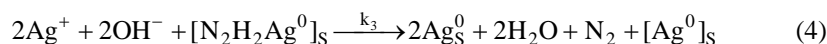
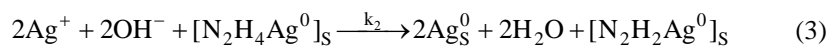
## Кінетичні параметри росту та розмір отриманих НЧ–Ag

$[Ag^+]_0$ , моль/м <sup>3</sup>	$[OH^-]_0$ , моль/м <sup>3</sup>	$[N_2H_4]_0$ , моль/м <sup>3</sup>	$[Ag^+]_{max} \cdot 10^2$ , моль/м <sup>3</sup>	$W_{max} \cdot 10^2$ , моль/м <sup>3</sup> ·с	$(d \pm \Delta d) \cdot 10^9$ , м	$N \cdot 10^{-16}$ , м <sup>-3</sup>
0,1	0,3	0,075	$5,03 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,9$	$22 \pm 6$	15
0,15	--	--	$7,56 \pm 0,03$	$6 \pm 3$	$19 \pm 5$	37
0,2	--	--	$10,2 \pm 0,2$	$9 \pm 1$	$16 \pm 4$	84
0,25	--	--	$13,2 \pm 0,5$	$16 \pm 7$	$15 \pm 3$	130
0,1	0,15	0,0375	$5,13 \pm 0,03$	$1,4 \pm 0,6$	$19 \pm 5$	24
0,125	--	--	$7,0 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,6$	$20 \pm 5$	24
0,15	--	--	$9,9 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,1$	$25 \pm 7$	12
0,175	--	--	$12,7 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,3$	$25 \pm 7$	11
0,2	--	--	$15,5 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,2$	$25 \pm 7$	9,2
0,1	0,08	0,03	$8,4 \pm 0,3$	$0,1 \pm 0,1$	$37 \pm 12$	1,5
--	0,1	--	$7,7 \pm 0,2$	$0,27 \pm 0,07$	$33 \pm 10$	2,2
--	0,12	--	$6,7 \pm 0,6$	$0,45 \pm 0,02$	$30 \pm 10$	3,4
--	0,14	--	$6,0 \pm 0,2$	$0,84 \pm 0,06$	$24 \pm 8$	9,3
--	0,16	--	$5,62 \pm 0,04$	$1,2 \pm 0,2$	$20 \pm 7$	17
0,1	0,12	0,01	$8,6 \pm 0,3$	$0,14 \pm 0,02$	$34 \pm 13$	0,93
--	--	0,015	$8,1 \pm 0,1$	$0,23 \pm 0,02$	$34 \pm 14$	1,3
--	--	0,02	$7,7 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	$30 \pm 11$	2,4
--	--	0,025	$7,1 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2$	$30 \pm 9$	3,4
--	--	0,03	$6,7 \pm 0,6$	$0,45 \pm 0,02$	$30 \pm 10$	3,4
--	--	0,035	$6,4 \pm 0,4$	$0,89 \pm 0,26$	$25 \pm 7$	8,8
--	--	0,04	$5,9 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,2$	$21 \pm 5$	17

За результатами ЕДХ-аналізу (див. рис. 2, в) з використанням програмного пакета GSAS розраховано середній розмір кристалітів срібла  $D_V = 9,3(4)$  нм, відповідно, діаметр сферичної частинки для монодисперсних системи  $D = 4/3D_V = 12,4(5)$  нм. Зіставлення результатів TEM та ЕДХ-аналізу дає змогу стверджувати, що коагуляції зародків або НЧ–Ag нема, або вона є незначною.

З аналізу експериментальних даних (див. рис. 1) випливає, що швидкість відновлення йонів срібла на стадії росту зародків є на кілька порядків більшою, ніж на стадії накопичення  $Ag^0$ . Це дає підстави припустити, що реакція відновлення йонів срібла на стадії росту зародків відбувається як гетерогенний каталітичний процес, каталізатором якого є атоми срібла на поверхні зародків, кількість яких у процесі росту можна вважати незмінною і такою, що дорівнює кількості отриманих НЧ–Ag  $N$ .

З усіх можливих схем такого каталітичного процесу обрано найпростішу, яка, однак, задовільно описує експериментальні дані:



На першій стадії (2) процесу відбувається адсорбція гідразину на поверхні зародка (або наночастинки) срібла ( $Ag_s^0$ ) з утворенням проміжного комплексу  $N_2H_4Ag_s^0$ . Такий комплекс взаємодіє з двома йонами  $Ag^+$  та  $OH^-$  з утворенням наступного проміжного комплексу  $N_2H_2Ag_s^0$  та двох атомів срібла (3), які

залишаються на поверхні частинки. Відповідно, комплекс  $N_2H_2Ag_s^0$  також взаємодіє з двома йонами  $Ag^+$  та  $OH^-$  (4). Топологія цієї кінетичної схеми відображена графом на (рис. 3), вершинами якого є проміжні речовини, записані в схемах (2)–(4) у квадратних дужках, а ребрами – частоти  $b_{ij}$  переходу із одної вершини ( $j$ ) в іншу ( $i$ ).

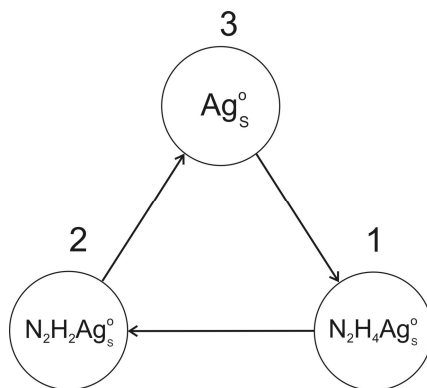


Рис. 3. Граф стадії росту зародків

Ці частоти є елементами кінетичної квадратної матриці третього порядку

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & 0 & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & 0 \\ 0 & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

діагональні елементи якої дорівнюють сумі елементів стовпця з оберненим знаком, тому

$$b_{11} = -b_{21}, \quad b_{22} = -b_{32}, \quad b_{33} = -b_{13} \quad (6)$$

Згідно зі стехіометрією елементарних реакцій (2)–(4), ненульові елементи кінетичної матриці можна записати так:

$$b_{13} = k_1 \cdot [N_2H_4], \quad b_{21} = k_2 \cdot [Ag^+]^2 [OH^-]^2, \quad b_{32} = k_3 \cdot [Ag^+]^2 [OH^-]^2 \quad (7)$$

Граф (див. рис. 3) містить лише один цикл або маршрут, який реалізує сумарну кінетичну реакцію (1) як послідовність елементарних реакцій (2)–(4). Тому, згідно з алгоритмом [6], швидкість реакції за таким маршрутом визначена рівнянням

$$w^0 = \frac{\Delta}{M_1 + M_2 + M_3}. \quad (8)$$

Тут  $\Delta$  – дельта-фактор маршруту,

$$\Delta = k_1 k_2 k_3 [N_2H_4] [Ag^+]^4 [OH^-]^4, \quad (9)$$

а  $M_i$  – додаткові мінори вершин графа і є визначниками матриць, які отримані з вихідної матриці (5) викреслюванням  $i$ -го рядка та  $i$ -го стовпця:

$$M_1 = \begin{vmatrix} b_{22} & 0 \\ b_{32} & b_{33} \end{vmatrix} = b_{13}b_{32} = k_1k_3 \cdot [N_2H_4][Ag^+]^2[OH^-]^2, \quad (10)$$

$$M_2 = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{13} \\ 0 & b_{33} \end{vmatrix} = b_{21}b_{13} = k_1k_2 \cdot [N_2H_4][Ag^+]^2[OH^-]^2, \quad (11)$$

$$M_3 = \begin{vmatrix} b_{11} & 0 \\ b_{21} & b_{22} \end{vmatrix} = b_{21}b_{32} = k_2k_3 \cdot [Ag^+]^4[OH^-]^4. \quad (12)$$

У разі підстановки виразів (10)–(12) у (8) отримуємо рівняння для опису питомої швидкості реакції.

$$w^0 = \frac{k_1k_2k_3[N_2H_4][Ag^+]^2[OH^-]^2}{(k_1k_2 + k_1k_3) \cdot [N_2H_4] + k_2k_3 \cdot [Ag^+]^2[OH^-]^2}. \quad (13)$$

Величина  $w^0$  є швидкістю відновлення йонів срібла на одиниці поверхні. Тому загальна швидкість процесу  $w$  залежатиме від значення площі поверхні  $S$  усіх зародків (або НЧ–Ag)

$$w = w^0 \cdot S, \quad (14)$$

причому,  $S$  є функцією часу, оскільки залежить не тільки від кількості  $N$  утворених зародків, а й від радіуса НЧ–Ag ( $r$ ):

$$S = 4\pi r^2 N. \quad (15)$$

Водночас радіус НЧ–Ag можна розрахувати за значеннями початкової та біжучої концентрації йонів срібла і критичного радіуса зародків за виразом

$$r = \left[ r_{cr}^3 + \frac{3}{4\pi} \frac{V_{Ag}}{N} ([Ag_0^+] - [Ag^+]) \right]^{1/3}, \quad (16)$$

де  $V_{Ag}$  – молярний об'єм срібла;  $r_{cr}$  – значення критичного радіуса для срібла, яке згідно з [7,8] є близьким до 0,3 нм.

З урахуванням стехіометрії сумарної реакції (1), а також виразів (14)–(16) можна вважати, що загальна швидкість процесу є функцією однієї змінної, а саме – біжучої концентрації йонів срібла, оскільки концентрації гідроксидіонів та гідрозину можна розрахувати за значенням концентрації  $Ag^+$  згідно з рівнянням реакції (1):

$$w = -\frac{d[Ag^+]}{dt} = \frac{k_1k_2k_3[N_2H_4][Ag^+]^2[OH^-]^2}{(k_1k_2 + k_1k_3) \cdot [N_2H_4] + k_2k_3 \cdot [Ag^+]^2[OH^-]^2} \cdot S \quad (17)$$

Для зіставлення рівняння (17) з експериментально визначеною максимальною швидкістю  $W_{\max}$  процесу на стадії росту НЧ–Ag його можна записати у вигляді

$$z = A \cdot x + B \cdot y, \quad (18)$$

$$\text{де } z = \frac{1}{W_{\max}}, \quad A = \frac{k_2 + k_3}{k_2 k_3}, \quad B = \frac{1}{k_1}, \quad x = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{\max}^2 [\text{OH}^-]_{\max}^2 \cdot S_{\max}},$$

$y = \frac{1}{[\text{N}_2\text{H}_4]_{\max} \cdot S_{\max}}$ ,  $[\text{Ag}^+]_{\max}$ ,  $[\text{OH}^-]_{\max}$ ,  $[\text{N}_2\text{H}_4]_{\max}$ ,  $S_{\max}$  – концентрації йонів срібла, гідроксидіонів і гідразину, а також загальна площа поверхні НЧ–Ag у точці перегину кінетичної кривої.

Інтерпретація експериментальних даних у тривимірних координатах рівняння (18) показана на рис. 4, а.

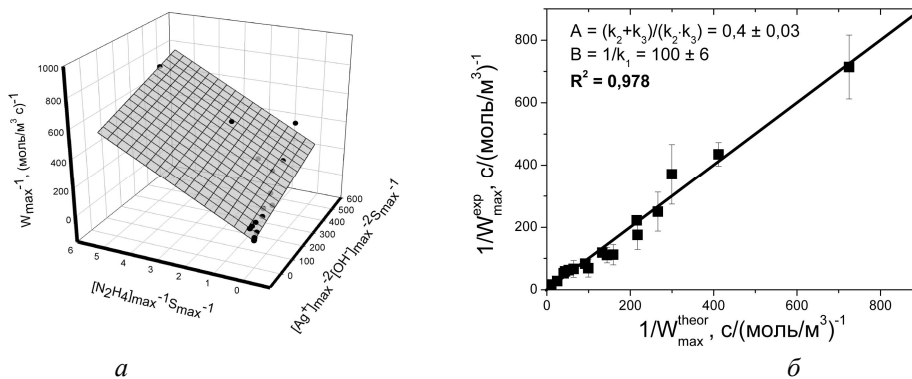


Рис. 4. Інтерпретація експериментальних даних у координатах рівняння (18) (а) та зіставлення експериментально визначених значень максимальної швидкості з розрахованими за параметрами  $A$  і  $B$  (б).

З використанням методу найменших квадратів розраховано значення параметрів  $A$  і  $B$ , які дорівнюють  $0,4 \pm 0,03$  та  $100 \pm 6$ , відповідно. Коефіцієнт кореляції дорівнює  $0,978$ . На рис. 4, б показано зіставлення експериментально визначених значень максимальної швидкості ( $1/W_{\max}(\text{exp})$ ) процесу росту НЧ–Ag з розрахованими за параметрами  $A$  і  $B$  значеннями ( $1/W_{\max}(\text{theor})$ ).

Отже, на підставі проведених досліджень з'ясовано, що реакція відновлення йонів срібла на стадії росту зародків відбувається як гетерогенний каталітичний процес, активними центрами якого є атоми срібла на поверхні зародків. Запропоновано кінетичну схему та рівняння для опису сумарної швидкості реакції, яке враховує зміну загальної площі поверхні наночастинок упродовж процесу росту НЧ–Ag. Розраховано ефективні константи швидкостей елементарних реакцій відновлення йонів срібла на поверхні НЧ–Ag.

1. *Krutiyakov Yu. A., Kudrinskiy A. A., Olenin A. Yu., Lisichkin G. V.* Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects // *Russ. Chem. Rev.* 2008. Vol. 77. P. 233–233.
2. *Patafalvi R., Papp S., Dekany I.* The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers // *J. Nanopart. Res.* 2007. Vol. 9. P. 353–364.
3. *Watzky M. A., Finke R. G.* Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies. A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface Growth // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119. P. 10382–10400.
4. *Hodges R. J., Pickering W. F.* The oxidation of hydrazine by silver(I) oxide // *Aust. J. Chem.* 1966. Vol. 19. P. 981–991.
5. *Kytsya A. R., Reshetnyak O. V., Bazylyak L. I., Hrynda Yu. M.* Extinction spectra of aqueous sols of silver nanoparticles as characteristics of their size and size distribution // *J. Nano-Electron Phys.* 2013. Vol. 4. P. 04064.
6. *Медведевских Ю. Г., Кучер П. В.* Маршруты и кинетические модели линейных каталитических реакций в сложных системах // *Докл. АН УССР.* 1984. Сер. Б. № 1. С. 42–46.
7. *Rekhviashvili S. Sh.* On the Size Dependence of the Surface Tension // *Tech. Phys.* 2011. Vol. 56. N 1. P. 143–146.
8. *Kytsya A. R., Hrynda Yu. M., Bazylyak L. I., Medvedevskikh Yu. G.* Kinetics and thermodynamics of the silver nanoparticles homogeneous nucleation in aqueous solution // *Nanotechnologies and Nanomaterials: Book of abstracts of the International scientific–practice conference.* IvanoFrankivsk, 2013. P. 136.

## KINETIC MODEL OF THE SILVER NANOPARTICLES GROWTH

**A. Kytsya, L. Bazylyak, Yu. Grynda, Yu. Medvedevskikh**

*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels  
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry  
named after L. M. Lytvynenko National Academy of Sciences of Ukraine  
Naukova Str., 3<sup>d</sup>. Lviv 79053, Ukraine  
e-mail: fizximiklviv@gmail.com*

The kinetics of silver nanoparticles formation via reaction of argentum nitrate reduction by hydrazine in alkaline medium has been studied using the method of direct potentiometry. It was shown that the kinetic curve of ions' argentum reduction is S-shaped, indicating the autocatalytic nature of the process; besides, starting long section of the kinetic curve corresponds to the stage of homogeneous nucleation of silver nanoparticles and the subsequent sharp decrease of the concentration of ions' argentum corresponds to the stage of heterogeneous catalytic growth. It was studied an influence of the initial concentrations of the reactants on the rate of silver nanoparticles growth. On the basis of the analysis of rapid stage of the kinetic curve it was determined that the catalyst of heterogeneous process of nanoparticles' growth is the argentum atoms on the surface of silver, the concentration of which depends on the total area of the interface. The absorption spectra of



the obtained sols were investigated with the use of spectroscopy method in the UV / visible light. It was established that they are characterized by one intense peak of maximum absorption in the range of 390–430 nm, indicating on the spherical shape of the obtained silver nanoparticles. On a basis of values of the wavelength in the absorption maximum and of the peak width at half of its height it were calculated the average size, polydispersity and the concentration of silver nanoparticles in the sol. Based on the obtained data it was proposed the model of autocatalytic growth of silver nanoparticles as well as the rate constants of elementary reactions were calculated.

*Key words:* silver nanoparticles, direct potentiometry, kinetic model, autocatalytic model, homogeneous nucleation.

Стаття надійшла до редколегії 17.09.2014

Прийнята до друку 30.12.2014