

УДК 541.127 : 541.182.05

## КІНЕТИКА ЗАРОДЖЕННЯ НОВОЇ ФАЗИ В РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ЙОНІВ СРІБЛА ГІДРАЗИНОМ

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

*Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України  
вул. Наукова, 3<sup>а</sup>, 79053 Львів, Україна  
e-mail: Fizximiklviv@gmail.com*

За реакцією відновлення нітрату срібла гідрaziном у лужному середовищі за наявності натрій цитрату отримано сферичні наночастинки срібла. Досліджено кінетичні закономірності стадії утворення зародків наночастинок срібла залежно від початкових концентрацій іонів срібла, гідроксид іонів та гідразину. Визначено порядки реакції зародження наночастинок срібла за всіма реагентами та розраховано ефективну константу швидкості зазначеного процесу.

*Ключові слова:* кінетика зародження нової фази, наночастинки срібла.

До початку 80-х років ХХ ст. науковий і прикладний інтерес до наночастинок (НЧ) срібла був зумовлений здебільшого використанням їх як вискодисперсних підкладок для підсилення сигналу молекул органічних речовин у спектроскопії координаційного розсіювання, а також їхніми антибактеріальними властивостями. Однак фундаментальні дослідження [1], проведені в 1980–1990 р., засвідчили, що НЧ срібла мають унікальний спектр фізико-хімічних та оптичних властивостей, які викликані поверхневим плазмонним резонансом, високорозвинутою поверхнею, каталітичною активністю, високою ємністю подвійного електричного шару та ін. Сьогодні властивості НЧ срібла, а також умови та методи їх отримання детально вивчені та достатньо описані в літературі [2–7], однак вивчення власне кінетики синтезу НЧ срібла доволі епізодичне [8–10]. Зокрема, чітко не описано стадії утворення зародків НЧ срібла та їхнього росту, а також не вивчено впливу кінетичних чинників на форму та розмір отримуваних нанокластерів.

Тому наша мета – дослідження кінетичних закономірностей стадії утворення зародків під час синтезу НЧ срібла на прикладі реакції відновлення нітрату срібла гідрaziном за явності цитрату натрію.

НЧ срібла синтезували в скляному реакторі з термостатувальною оболонкою, обладнаному магнітною мішалкою і термометром при 20 °С за реакцією відновлення нітрату срібла гідрaziном у водному середовищі за наявності натрій гідроксиду. Стабілізатором НЧ срібла був натрій цитрат.

Кінетику реакції вивчали за методом потенціометрії з використанням іонселективного електрода “ЕЛС–131 Срібло”. Концентрацію іонів срібла визначали безперервно під час перебігу реакції за зміною потенціалу іонселективного електрода відносно хлоросрібного електрода порівняння.

Спектр поглинання поверхневого плазмонного резонансу золів НЧ срібла досліджували з використанням однопроменевого спектрофотометра УФ-видимого діапазону UVmini-1240 (P/N 206-89175-92; P/N 206-89175-38; Shimadzu Corp., Kyoto, Japan). Спектри поглинання всіх отриманих золів мали один максимум, що підтверджує сферичну форму наночастинок [5-7].

Типові кінетичні криві зміни концентрації срібла показано на рис. 1. Зазначимо, що експериментальна похибка в разі побудови окремої кінетичної кривої є достатньо малою. Водночас 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, одержані результати усереднювали, що підвищувало достовірність оцінок. Початкова ділянка кінетичної кривої відповідає стадії утворення зародків НЧ срібла, а подальше різке зменшення концентрації йонів срібла – стадії їхнього росту. За тривалістю ( $t_0$ ) початкової ділянки кінетичної кривої розраховано швидкості утворення зародків ( $W_0 = 1/t_0$ ) НЧ срібла.

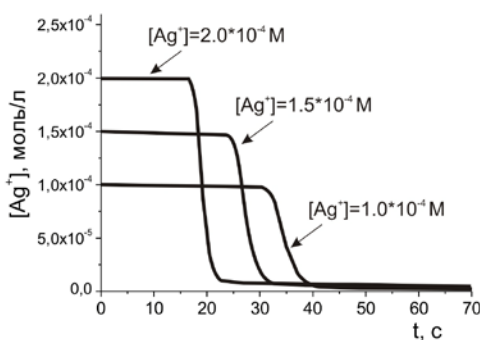


Рис. 1. Кінетичні криві реакції відновлення йонів срібла гідразином за різних початкових концентрацій нітрату срібла

Вивчено вплив концентрації речовин, що реагують, на швидкість утворення зародків НЧ срібла при 20 °С (рис. 2).

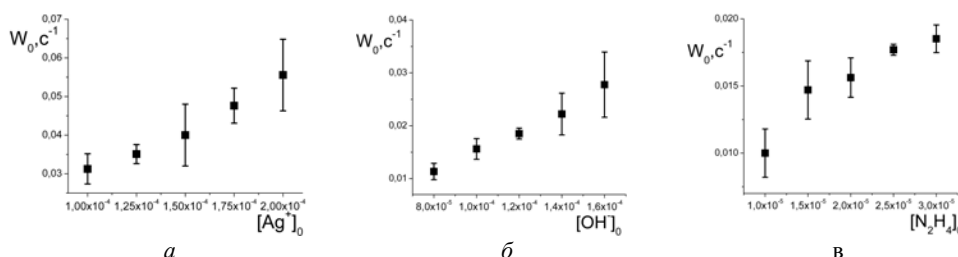


Рис. 2. Залежність швидкості зародження НЧ срібла від початкової концентрації нітрату срібла (а), натрій гідроксиду (б) та гідразину (в)

Оскільки на початковому етапі процесу зміна концентрації йонів срібла незначна (див. рис. 1), тому її можна вважати незмінною. Відповідно, концентрації натрій

гідроксиду і гідразину також можна прийняти за сталі. З огляду на ці припущення побудовано залежності  $W_0$  від початкових концентрацій кожного з реагентів у логарифмічних координатах. Значення тангенсів кутів нахилу прямих свідчать про порядок реакції за кожним реагентом.

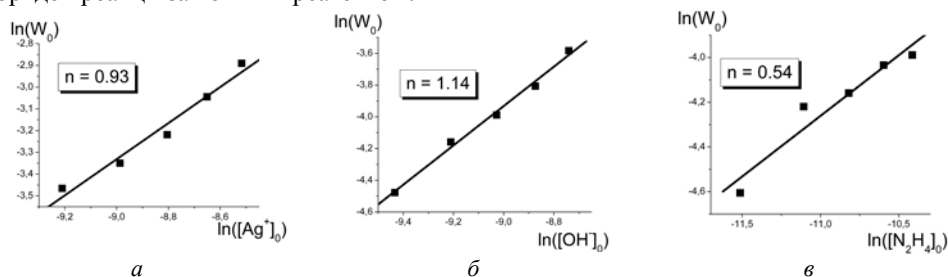


Рис. 3. Залежність швидкості зародження НЧ срібла від початкової концентрації нітрату срібла (а), натрій гідроксиду (б) та гідразину (в)

Як бачимо (рис. 3, а–в), порядки реакції за сріблом і натрій гідроксидом є близькими до 1, а за гідразиним – до 1/2.

Отже, швидкість зародження нової фази під час синтезу НЧ срібла можна описати кінетичним рівнянням

$$W_0 = k_f [Ag^+]_0 \cdot [OH^-]_0 \cdot [N_2H_4]_0^{1/2},$$

де  $k_f$  – ефективна константа швидкості процесу.

У ході аналізування отриманих даних виявилось, що всі вони задовільно лінеаризуються в координатах запропонованого кінетичного рівняння (рис. 4).

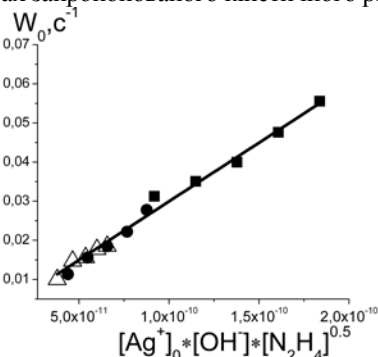


Рис. 4. Залежність швидкості реакції зародження НЧ срібла від добутку концентрацій речовин, що реагують за різних початкових концентрацій нітрату срібла (■), натрій гідроксиду (●) та гідразину (Δ)

Відповідно, тангенс кута нахилу оптимізаційної прямої свідчить про значення ефективної константи швидкості процесу зародження нової фази  $k_f$  в реакції відновлення йонів срібла і становить  $(3,0 \pm 0,1) \times 10^8$  (моль/л) $^{-2,5} \cdot c^{-1}$ .

Отже, досліджено кінетичні закономірності стадії зародження нової фази під час утворення НЧ срібла за реакцією відновлення нітрату срібла гідразиним. Доведено, що швидкість зародження НЧ срібла лінійно залежить від концентрацій іонів срібла та гідроксид іонів, а від концентрації гідразину – у степені 1/2. Розраховано константу швидкості процесу при 20 °С.

1. *Henglein A.* Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles // *Chem. Rev.* 1989. Vol. 89. N 8. P. 1861–1873.
2. *Суздаєв И. П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
3. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд А.С.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2002.
4. *Егорова Е.М., Ревина А.А.* и др. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2001. Т. 42. № 5. С. 332–338.
5. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 3. С. 242–269.
6. *David D., Evanoff Jr., Chumanov G.* Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays // *Chem. Phys. Chem.* 2005. Vol. 6. P. 1221–1231.
7. *Крюков А.И., Зиньчук Н.Н., Коржак А.В., Кучмий С.Я.* Влияние условий каталитического синтеза наночастиц металлического серебра на их плазмонный резонанс // *Теор. и эксперим. химия.* 2003. Т. 39. № 1. С. 8–13.
8. *Khan Z., Al-Thabaiti S.A., El-Mossalamy E.H., Obaid A.Y.* Studies on the kinetics of growth of silver nanoparticles in different surfactant solutions // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2009. Vol. 73. P. 284–288.
9. *Chou K.S., Lu Yu. Ch., Lee H.H.* Effect of alkaline ion on the mechanism and kinetics of chemical reduction of silver // *Materials Chem. and Phys.* 2005. Vol. 94. P. 429–433.
10. *Игнатъев А.И., Нащекин А.В., Неведомский В.М.* и др. Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении // *Журн. техн. физики.* 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 75–80.

#### KINETICS OF THE NEW PHASE NUCLEATION IN REACTION OF THE SILVER IONS REDUCTION BY HYDRAZINE

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

*Physical Chemistry of Combustible Minerals Department  
Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry  
named after L.M. Lytvynenko  
National Academy of Science of Ukraine  
Naukova Str., 3<sup>a</sup>, 79053 Lviv, Ukraine  
e-mail: Fizximiklviv@gmail.com*

Silver spherical nanoparticles stable in air have been obtained via reaction of the silver nitrate reduction by hydrazine in the alkaline medium in the presence of the sodium citrate. It were investigated the kinetic regularities of the nucleation stage of silver nanoparticles nucleation centers

formation dependently on the initial concentrations of the silver ions, hydroxide ions and hydrazine. It were determined the reaction orders of silver nanoparticles nucleation for all reagents and the effective constant rate of the presented process has been calculated.

*Key words:* kinetics of new phase nucleation, silver nanoparticles.

## **КИНЕТИКА ЗАРОЖДЕНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА ГИДРАЗИНОМ**

**А. Киця, Ю. Гринда, Л. Базыляк, Ю. Медведевських**

*Отделение физико-химии горючих ископаемых  
Института физико-органической химии и углехимии  
им. Л. М. Литвиненко Национальной академии наук Украины  
ул. Научная 3а, 79053 Львов, Украина  
e-mail: Fizximiklviv@gmail.com*

За реакцией восстановления нитрата серебра гидразином в щелочной среде при наличии натрий цитрата получено сферические наночастицы серебра. Исследовано кинетические закономерности стадии образования зародышей наночастиц серебра в зависимости от исходных концентраций ионов серебра, гидроксид ионов и гидразина. Определено порядки реакции зарождения наночастиц серебра по всем реагентами и рассчитано эффективную константу скорости этого процесса.

*Ключевые слова:* кинетика зарождения новой фазы, наночастицы серебра.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012