

УДК 544.43

МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ РОСТУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ МАРШРУТІВ

А. Киця^{1,2}, Л. Базиляк^{1,2*}, Ю. Медведевських¹

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com;

²*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 5, 79060 Львів, Україна*

На основі аналізу кінетики формування наночастинок срібла (AgNPs) за реакцією відновлення Ag^+ гідразином у лужних розчинах запропоновано схему росту частинок, яка містить стадії приєднання іона срібла до зростаючої наночастинки; адсорбцію молекули гідразину і формування поверхневого комплексу $[\text{Ag}(\text{N}_2\text{H}_4)]^+$; розклад утвореного комплексу в лужному середовищі. З використанням основних положень теорії графів та методу маршрутів запропоновано кінетичне рівняння для опису росту AgNPs та розраховано константи швидкостей елементарних стадій. Показано, що лімітуючою стадією автокаталітичного росту AgNPs є відновлення комплексу $[\text{Ag}(\text{N}_2\text{H}_4)]^+$ на поверхні частинки за присутності гідроксид-іонів.

Ключові слова: метод маршрутів, теорія графів, кінетика, наночастинок срібла.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.259>

1. Вступ

Серед великого масиву літературних даних, у яких розглянуто методи синтезу, властивості та застосування металевих наночастинок (MNPs), окремо потрібно відмітити роботи, присвячені дослідженню механізмів формування наносистем, зокрема за умов їх гомогенної нуклеації. Здебільшого механізми формування наночастинок металів досліджуються на прикладі благородних металів, зокрема золота [1–4], срібла [5–7], платини [8, 9], паладію [10, 11] чи іридію [12]. Це зумовлено, по-перше, високими значеннями окисно-відновного потенціалу благородних металів, що дає змогу використовувати широкий спектр відновників для отримання відповідних наночастинок, а також високою стабільністю отримуваних наночастинок благородних металів. Водночас, незважаючи на те, що процеси утворення колоїдних (або нано) частинок металів вивчають упродовж тривалого терміну (однією з перших публікацій на цю тему зазвичай вважають статтю професора Туркевича [1]), сьогодні серед дослідників немає одностайної думки щодо

механізмів формування таких наносистем загалом, а також механізмів окремих стадій процесу.

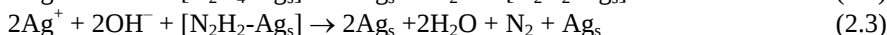
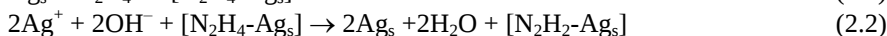
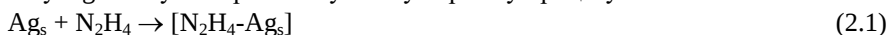
Загалом формування MNPs за умов їх гомогенної нуклеації можна проілюструвати такою схемою:



У цій схемі як R1 позначено процес утворення зародків наночастинок (нової фази), а як R2 – процес їх росту. Рушійною силою реакцій, які відбуваються в системі, можуть бути будь-які фактори, які спричиняють відновлення іонів металу. З наведеної схеми можна зробити висновок, що основними чинниками, які визначають характеристики отримуваних MNPs, є кінетичні і термодинамічні параметри бруто-процесів R1 і R2.

Сьогодні для опису процесу формування MNPs використовують різні підходи, зокрема рівняння Джонсона–Мела–Аврамі–Колмогорова (JMAK) [13], різні модифікації схеми ЛаМера [14] або мінімалістичні автокаталітичні схеми Фінке-Вацкі [12, 15]. Також трапляються роботи, в яких автори описують процес формування MNPs з точки зору хімічних перетворень реагентів [16]. Кожен із таких підходів має власні переваги і недоліки. Так, під час аналізу лише хімічних перетворень, які відбуваються в реакційній суміші, не беруть до уваги процес фазового переходу. Тобто такий аналіз може бути виправданим лише для опису процесу відновлення іонів металів у гомогенному середовищі (бруто-реакція R1). Аналіз кінетичних кривих з використанням рівняння JMAK, схем ЛаМера або Фінке-Вацкі дає змогу отримати деякі числові значення, які характеризують швидкості процесів R1 і R2. Однак такі розраховані величини зазвичай не розкривають механізми окремих стадій і не є константами швидкостей процесів зародження і росту нової фази, а лише деякими параметрами, які характеризують кожен окремий експеримент, тобто “уявними константами” [17].

У праці [18] досліджено кінетику формування наночастинок срібла (AgNPs) за реакцією відновлення Ag^+ гідратином у лужному середовищі за присутності цитрату натрію як стабілізатора. З використанням методів порошкової дифракції X-променів та трансмісійної електронної мікроскопії було з'ясовано, що розміри кристалітів срібла та отримуваних AgNPs є близькими між собою (~15 нм та 15–30 нм, відповідно), що свідчить про відсутність (або мінорний характер) процесів агрегації під час росту наночастинок срібла. Було показано, що розраховані за схемою Фінке-Вацкі константи зародження AgNPs задовільно корелюють зі значеннями констант швидкостей відновлення іонів срібла в гомогенному середовищі. Водночас, константи швидкості росту AgNPs, розраховані за схемою Фінке-Вацкі, не дають уявлення про лімітуючі стадії росту частинок і є параметром, який характеризує швидкість процесу в точці перегину S-подібної кінетичної кривої [19, 20]. Тому для аналізу росту AgNPs було обрано таку схему перебігу процесу:



Тут $[\text{Ag}_s]$ – атоми срібла на поверхні частинки, тобто каталітично-активні центри; Ag_s – атоми срібла, які утворюються завдяки хімічним перетворенням і, залишаючись на поверхні частинки, збільшують її розмір та, відповідно, кількість каталітично-активних центрів.

З використанням методу маршрутів було запропоновано кінетичне рівняння і розраховано ефективні параметри росту AgNPs. Однак такі параметри не можуть вважатися константами швидкостей окремих стадій процесу, оскільки (2.1)–(2.3) не є елементарними реакціями. Додатково, згідно з [18], лімітуючою стадією процесу росту AgNPs є адсорбція молекули N_2H_4 на поверхні зростаючої частинки, що суперечить відомим експериментальним даним [16, 21]. Тому мета нашої праці – додатковий аналіз кінетики формування AgNPs для визначення елементарних стадій росту наночастинок срібла.

2. Методика розрахунків

Для аналізу кінетики росту AgNPs використано основні положення теорії графів та методу маршрутів [22, 23]. Для розрахунку кінетичних параметрів росту AgNPs використано експериментальні дані, наведені в [18]. Площу поверхні AgNPs розраховували за рівняннями:

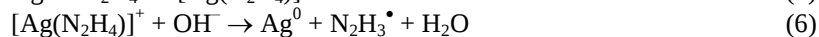
$$S = \pi \cdot d^2 \cdot N, \quad (3)$$

$$d = \left[\frac{6V_{Ag}}{\pi N} ([Ag^+]_0 - [Ag^+]_t) \right]^{1/3}, \quad (4)$$

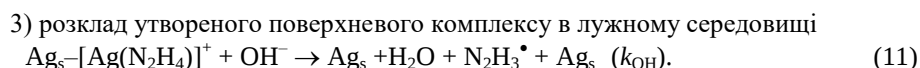
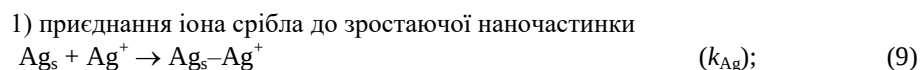
де N – концентрація AgNPs (m^{-3}); $V_{Ag} = M_{Ag}/\rho_{Ag}$ – молярний об'єм срібла.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Реакцію відновлення іонів срібла гідрaziном у гомогенному середовищі є докладно вивчено і її елементарні стадії можна записати як [21, 24]:



Варто зазначити, що гідразил-радикал та діїмід є короткоживучими інтермедіатами, які можуть рекомбінувати в розчині, а реакції (7) і (8) є надзвичайно швидкими. Тому для виведення кінетичної моделі росту AgNPs цими реакціями можна знехтувати і обмежитися лише перетвореннями (5) і (6). Відповідно, процес росту AgNPs можна подати як послідовність таких стадій:



Топологію схеми (9)–(11) зображено графом:

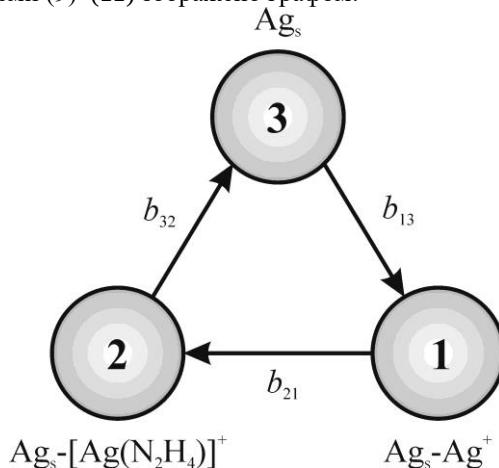


Рис. 1. Граф росту AgNPs
Fig. 1. Graph of the AgNPs growth stage

Вершинами графу є проміжні речовини схеми (9)–(11), а ребрами – частоти b_{ij} переходу із одної вершини (j) в другу (i), які визначають стехіометрією елементарних реакцій.

Частоти b_{ij} є елементами кінетичної матриці:

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & 0 & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & 0 \\ 0 & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

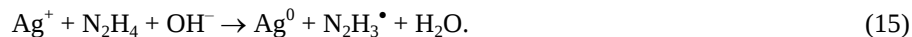
Діагональні елементи матриці дорівнюють сумі елементів стовпця з оберненим знаком:

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

а ненульові елементи кінетичної матриці записують як:

$$b_{13} = k_{Ag}[Ag^+]; b_{21} = k_{N_2H_4}[N_2H_4]; b_{32} = k_{OH}[OH^-]. \quad (14)$$

Граф містить лише один маршрут, який реалізує брутто-реакцію (15) як послідовність елементарних стадій (9)–(11):



Швидкість сумарної реакції визначають як:

$$v^0 = \frac{\Delta}{M_1 + M_2 + M_3}. \quad (16)$$

Тут Δ – дельта-фактор маршруту; M_i – мінори вершин графу:

$$\Delta = k_{Ag} \cdot k_{N_2H_4} \cdot k_{OH} [Ag^+] [N_2H_4] [OH^-] \quad (17)$$

$$M_1 = \begin{vmatrix} b_{22} & 0 \\ b_{32} & b_{33} \end{vmatrix} = b_{13}b_{32} = k_{Ag}k_{OH} \cdot [Ag^+][OH^-] \quad (18.1)$$

$$M_2 = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{13} \\ 0 & b_{33} \end{vmatrix} = b_{21}b_{13} = k_{Ag}k_{N_2H_4} \cdot [Ag^+][N_2H_4] \quad (18.2)$$

$$M_3 = \begin{vmatrix} b_{11} & 0 \\ b_{21} & b_{22} \end{vmatrix} = b_{21}b_{32} = k_{N_2H_4}k_{OH} \cdot [N_2H_4][OH^-]. \quad (18.3)$$

Відповідно, швидкість відновлення іонів срібла на одиниці площі поверхні описують рівнянням:

$$v^0 = \frac{k_{Ag}k_{N_2H_4}k_{OH} \cdot [Ag^+][N_2H_4][OH^-]}{k_{Ag}k_{OH} \cdot [Ag^+][OH^-] + k_{Ag}k_{N_2H_4} \cdot [Ag^+][N_2H_4] + k_{N_2H_4}k_{OH} \cdot [N_2H_4][OH^-]}. \quad (19)$$

Отже, загальна швидкість росту AgNPs дорівнюватиме добутку v_0 і загальної площі частинок S . Оскільки було показано, що агрегація частинок у реакційній системі не відбувається, а швидкість зародження AgNPs є набагато нижчою порівняно із швидкістю їх росту [18], то можна вважати, що кількість зростаючих частинок N не змінюється впродовж їх росту. Відповідно, площу поверхні AgNPs можна розрахувати за рівняннями (3) і (4), а швидкість росту AgNPs – як:

$$v = \frac{k_{Ag}k_{N_2H_4}k_{OH} \cdot [Ag^+][N_2H_4][OH^-] \times S}{k_{Ag}k_{OH} \cdot [Ag^+][OH^-] + k_{Ag}k_{N_2H_4} \cdot [Ag^+][N_2H_4] + k_{N_2H_4}k_{OH} \cdot [N_2H_4][OH^-]}. \quad (20)$$

Для зіставлення з експериментальними даними, (20) варто записати як:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_{Ag} \cdot [Ag^+] \times S} + \frac{1}{k_{N_2H_4} \cdot [N_2H_4] \times S} + \frac{1}{k_{OH} \cdot [OH^-] \times S} \quad (21)$$

На основі зіставлення експериментальних даних [18] з рівнянням (21) визначено константи швидкостей елементарних реакцій (9)–(11), які становлять: $k_{Ag} = 0,06 \pm 0,1 \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{N_2H_4} = 0,013 \pm 0,002 \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{OH} = 0,001 \pm 0,0003 \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Як бачимо з рис. 2, розраховані та експериментальні значення максимальних швидкостей росту AgNPs, а також експериментальні та розраховані кінетичні криві формування наночастинок срібла добре узгоджуються між собою у всьому дослідженому діапазоні концентрацій вихідних реагентів, що свідчить про користь запропонованої моделі.

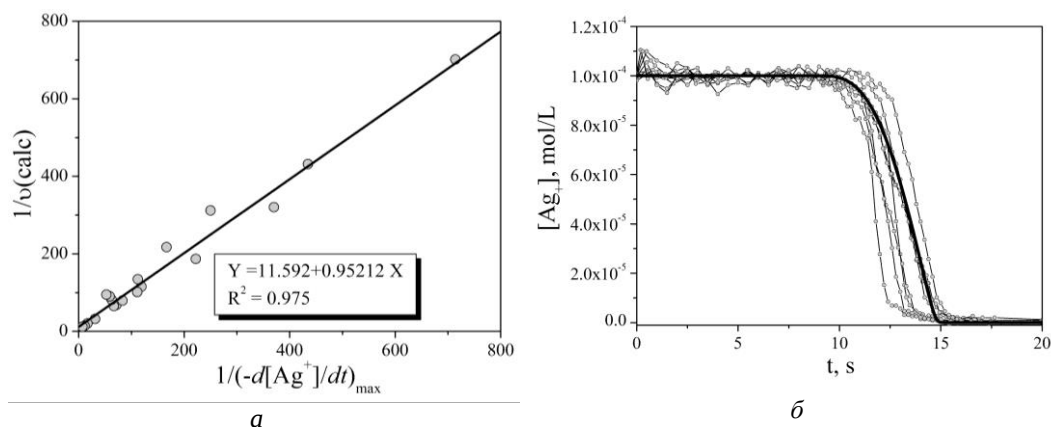


Рис. 2. Зіставлення експериментальних даних з розрахованими за рівнянням (21) (а) та кінетичні криві (б) відновлення іонів срібла гідрaziном ($[Ag^+]_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; $[OH^-]_0 = 3 \times 10^{-4}$ моль/л; $[N_2H_4]_0 = 7,5 \times 10^{-5}$ моль/л).

Точки – експериментальні дані, лінії – розрахункові

Fig. 2. Comparison of experimental data with those calculated according to equation (21) (a) and kinetic curves (b) of reduction of silver ions by hydrazine ($[Ag^+]_0 = 1 \times 10^{-4}$ mol/L; $[OH^-]_0 = 3 \times 10^{-4}$ mol/L; $[N_2H_4]_0 = 7,5 \times 10^{-5}$ mol/L).
Points are experimental data, lines are calculated

На основі розрахованих значень констант швидкостей елементарних реакцій росту AgNPs можна зробити висновок, що лімітуючою стадією росту частинок є реакція розкладу поверхневого комплексу $[Ag(N_2H_4)]^+$ в лужному середовищі, а адсорбція іонів срібла на поверхні є “швидким” процесом, що добре узгоджується з відомими з літератури даними [16, 21, 24, 25].

4. Висновки

З використанням методу маршрутів проаналізовано кінетичні закономірності відновлення Ag^+ гідрaziном у лужних водних розчинах. На прикладі AgNPs показано, що використання такого підходу допомагає визначити механізм багатостадійного гетерогенного процесу росту металевих наночастинок, а саме хімізм, і розрахувати константи швидкостей елементарних реакцій та, відповідно, визначити лімітуючі стадії процесу. З'ясовано, що лімітуючою стадією автокаталітичного росту AgNPs є відновлення комплексу $[Ag(N_2H_4)]^+$ на поверхні частинки за наявності гідроксид-іонів.

1. Turkevich J., Stevenson P., Hillier J. A study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold // Discuss. Faraday Soc. 1951. Vol. 11. P. 55–75.
DOI: <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>

2. *Abecassis B., Testard F., Spalla O., Barboux P.* Probing in situ the nucleation and growth of gold nanoparticles by small-angle X-ray scattering // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7, No. 6. P. 1723–1727. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0707149>
1. *Ohyama J., Teramura K., Higuchi Y., Shishido T. et al.* In situ observation of nucleation and growth process of gold nanoparticles by quick XAFS spectroscopy // *ChemPhysChem.* 2011. Vol. 12, No. 1. P. 127–131. DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.201000731>
2. *Thanh N. T., Maclean N., Mahiddine S.* Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, No. 15. P. 7610–7630. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr400544s>.
3. *Polte J., Tuaeve X., Wuithschick M., Fischer A. et al.* Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: analogies and differences to the growth of gold nanoparticles // *Acs Nano.* 2012. Vol. 6, No. 7. P. 5791–5802. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn301724z>
4. *Van Hyning D. L., Zukoski C. F.* Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles // *Langmuir.* 1998. Vol. 14, No. 24. P. 7034–7046. DOI: <https://doi.org/10.1021/la980325h>
5. *Harada M., Katagiri E.* Mechanism of silver particle formation during photoreduction using in situ time-resolved SAXS analysis // *Langmuir.* 2010. Vol. 26, No. 23. P. 17896–17905. DOI: <https://doi.org/10.1021/la102705h>
6. *Petroski J. M., Wang Z. L., Green T. C., El-Sayed M. A.* Kinetically controlled growth and shape formation mechanism of platinum nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* 1998. Vol. 102, No. 18. P. 3316–3320. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp981030f>
7. *Lopez-Quintela M. A.* Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control // *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* 2003. Vol. 8, No. 2. P. 137–144. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00019-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00019-0)
8. *Kim S. W., Park J., Jang Y., Chung Y., Hwang S., Hyeon T., Kim Y. W.* Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles // *Nano Lett.* 2003. Vol. 3, No. 9. P. 1289–1291. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0343405>.
9. *Wojnicki M., Fitzner K., Luty-Blocho M.* Kinetic studies of nucleation and growth of palladium nanoparticles // *J. Colloid. Interface Sci.* 2016. Vol. 465. P. 190–199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.066>
10. *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, No. 43. P. 10382–10400. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja9705102>
11. *Martin J. D.* Particle Size Is a Primary Determinant for Sigmoidal Kinetics of Nanoparticle Formation: A “Disproof” of the Finke–Watzky (FW) Nanoparticle Nucleation and Growth Mechanism // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32, No. 8. P. 3651–3656. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02839>
12. *Aspillaga L., Jan Bautista D., Daluz S. N., Hernandez K., Renta J. A., Lopez E. C. R.* Nucleation and crystal growth: recent advances and future trends // *Eng. Proc.* 2023. Vol. 56, No. 1. P. 22. DOI: <https://doi.org/10.3390/ASEC2023-15281>

13. *MacHale L. T., Whitehead C. B., Finke R. G.* Platinum Nanoparticle Formation Kinetics and Mechanistic Studies: Evidence for an Alternative 4-Step Mechanism Involving Size-Dependent Growth and Chloride Anion and Room-Dust-Dependent Nucleation // *J. Phys. Chem. C*. 2024. Vol. 128, No. 31. P. 13083–13096.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c02718>
14. *Khan Z., Al-Thabaiti S. A., El-Mossalamy E. H., Obaid A. Y.* Studies on the kinetics of growth o silver nanoparticles in different surfactant solutions // *Colloid. Surf. B*. 2009. Vol. 7. P. 284–288. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.05.030>
15. *Özkar S., Finke R. G.* Silver nanoparticles synthesized by microwave heating: A kinetic and mechanistic re-analysis and re-interpretation // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121, No. 49. P. 27643–27654. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06323>
16. *Kytsya A., Bazylyak L., Hrynda Y., Horechyy A., Medvedevskikh Y.* The kinetic rate law for the autocatalytic growth of citrate-stabilized silver nanoparticles // *Int. J. Chem. Kinet.* 2015. Vol. 47, No. 6. P. 351–360.
DOI: <https://doi.org/10.1002/kin.20913>
17. *Kytsya A., Bazylyak L., Simon P., Zelenina I., Antonyshyn I.* Kinetics of Ag₃₀₀ nanoclusters formation: The catalytically effective nucleus via a steady-state approach // *Int. J. Chem. Kinet.* 2019. Vol. 51, No. 4. P. 266–273.
DOI: <https://doi.org/10.1002/kin.21249>
18. *Bentea L., Watzky M. A., Finke R. G.* Sigmoidal nucleation and growth curves across nature fit by the Finke–Watzky model of slow continuous nucleation and autocatalytic growth: explicit formulas for the lag and growth times plus other key insights // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121, No. 9. P. 5302–5312.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12021>
19. *Hodges R. J., Pickering W. F.* The oxidation of hydrazine by silver (I) oxide // *Aust. J. Chem.* 1966. Vol. 19, No. 6. P. 981–991. DOI: <https://doi.org/10.1071/CH9660981>
20. *Medvedevskikh Yu. G., Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Turovsky A. A., Zaikov G. E.* Stationary and non-stationary kinetics of the photoinitiated polymerization. London: CRC Press, 2004. 320 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/b12191>
21. *Medvedevskikh Yu. G., Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Turovsky A. A., Zaikov G. E.* The method of routes and kinetic models // In: J. Summers, G. Zaikov (Eds.) *Basic Researches in Polymer and Monomer Chemistry*. New York: Nova Science Publisher, 2006. P. 71–107.
22. *Chen J. P., Lim L. L.* Key factors in chemical reduction by hydrazine for recovery of precious metals // *Chemosphere*. 2002. Vol. 49, No. 4. P. 363–370.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00305-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00305-3)
23. *Bazylyak L., Pasternak O., Kytsya A., Kuntiyi O.* Quantum chemical simulation of the Ag₄ cluster formation // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2023. Iss. 64. P. 342–348 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.342>

**USING THE METHOD OF ROUTES FOR THE MODELLING
OF THE KINETICS OF THE GROWTH OF SILVER NANOPARTICLES
IN AQUEOUS SOLUTION**

A. Kytsya^{1,2}, L. Bazylyak^{1,2*}, Yu. Medvedevskikh¹

¹*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
of the Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry
named after L. M. Lytvynenko NAS Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com;*

²*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine,
Naukova Str., 5, 79060 Lviv, Ukraine*

Among the large references of literature, which considers the methods of synthesis, properties and applications of metal nanoparticles, it is necessary to separately note the works devoted to the study of the mechanisms of formation of nanosystems, in particular under the conditions of their homogeneous nucleation. Mostly, the mechanisms of the formation of metal nanoparticles are studied using the example of noble metals, in particular gold, silver, platinum, palladium or iridium. This is due to the high values of the redox potential of noble metals, which allows the use of a wide range of reducing agents to obtain the corresponding nanoparticles, as well as to the high stability of the obtained noble metal nanoparticles. At the same time, despite the fact that the processes of formation of colloidal (or nano) metal particles have been studied for a long time, at present there is no unanimous opinion among researchers regarding the mechanisms of formation of such nanosystems in general, as well as the mechanisms of individual stages of the process.

Based on the analysis of the kinetics of the formation of silver nanoparticles (AgNPs) by the reduction reaction of Ag^+ with hydrazine in alkaline solutions, a particle growth scheme is proposed, which includes the stages of adsorption of the silver ion on the surface of growing nanoparticle; adsorption of a molecule of hydrazine and the formation of a surface complex $[\text{Ag}(\text{N}_2\text{H}_4)]^+$; decomposition of the formed complex in an alkaline medium. Using the basic principles of the theory of graphs and the method of routes, a kinetic equation to describe the growth of AgNPs has been proposed and the rate constants of the elementary stages have been calculated. It is shown that the limiting stage of the autocatalytic growth of AgNPs is the reduction of the $[\text{Ag}(\text{N}_2\text{H}_4)]^+$ complex on the surface of the particle in the presence of hydroxide ions.

Using the example of AgNPs, it is shown that the use of such an approach allows us to establish the mechanism of the multi-stage heterogeneous growth process of metal nanoparticles, namely: to determine the chemistry and calculate the rate constants of elementary reactions, and, accordingly, to establish the limiting stages of the process.

Keywords: method of routes, theory of graphs, kinetics, silver nanoparticles.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024

Прийнята до друку 21.01.2025