

УДК 544.421.081.7 : 546.55/.59

## ГОМОГЕННА НУКЛЕАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА В ТРАКТУВАННІ КОНЦЕПЦІЇ КІНЕТИЧНО ЕФЕКТИВНОГО ЯДРА ТА КЛАСИЧНОЇ ТЕОРІЇ ЗАРОДЖЕННЯ НОВОЇ ФАЗИ

А. Киця

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та  
вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України,  
вул. Наукова, 3<sup>а</sup>, 79053 Львів, Україна  
e-mail: andriy\_kytsya@yahoo.com*

Досліджено кінетику формування наночастинок срібла за реакцією відновлення аргентум нітрату гідразином за наявності натрій цитрату з використанням методу фотоколориметрії. З'ясовано, що кінетику гомогенної нуклеації наночастинок срібла у водних розчинах можна описати з використанням концепції кінетично ефективного ядра, а термодинаміка формування поверхні поділу фаз у системі добре узгоджується з основними положеннями класичної теорії зародження нової фази. Запропоновано вирази для розрахунку концентрації та середнього діаметра отримуваних наночастинок срібла за значеннями констант швидкостей псевдоелементарних реакцій зародження і росту наночастинок срібла.

*Ключові слова:* гомогенна нуклеація, наночастинок срібла, кінетика, класична теорія нуклеації, кінетично ефективного ядра концепція.

Синтез наночастинок металів сьогодні є одним із напрямів колоїдної хімії, який найбільш інтенсивно і динамічно розвивається. Водночас серед усіх металів найбільшу увагу дослідники приділяють синтезу наночастинок металів підгрупи міді, які мають низку унікальних властивостей, серед яких висока бактерицидна та каталітична активність [1, 2], унікальні оптичні властивості [3] тощо. Проте кінетика та термодинаміка фізико-хімічних перетворень, які відбуваються в реакційній системі під час гомогенної нуклеації та росту наночастинок металів, вивчена недостатньо. Серед дослідників немає одностайної думки щодо механізму гомогенної нуклеації під час синтезу наночастинок металів. Різні автори дотримуються діаметрально протилежних поглядів, наприклад, у працях [4, 5] нуклеацію розглянуто з погляду класичної теорії зародження нової фази (КТН), а в працях [6, 7] запропоновано ступеневий механізм формування зародків через утворення заряджених ди-, тетра- та поліатомних кластерів металів. Однак більшість таких праць ґрунтується на обмеженому масиві експериментальних даних і їх не можна вважати узагальнювальними. Водночас доцільно окремо зосередитися на працях проф. Р. Фінке, зокрема на праці [8], у якій автор на підставі великого масиву експериментальних даних з вивчення кінетики синтезу монодисперсних наночастинок іридію (Ir<sub>300</sub>) запропонував концепцію кінетично ефективного ядра (*Concept of a Kinetically Effective Nucleus* (СКЕН)) як альтернативу до класичної теорії нуклеації. Кінетика зародження і росту наночастинок металів описана в наближенні псевдоелементарних реакцій Фінке–Вацкі (FW) [8, 9] (1) і (2), відповідно:



де А – прекурсор; В – відновлений атом металу.

З погляду СКЕН нуклеацію розглядають як бімолекулярне формування первинних кластерів Ir–Ir (такий кластер автор і називає кінетично ефективним зародком (ядром), або КЕН), їх подальший ступеневий ріст та формування первинного каталітично активного кластера (*first observable catalytically effective cluster* (FOC)), після чого починається автокаталітичний ріст наночастинок від поверхні. Однак, у разі детального аналізу і порівняння СКЕН та КТН простежуються деякі паралелі, які не зазначені в [8]. По-перше, незважаючи на високу енергію зв'язку Ir–Ir (100–150 кДж/моль [8]), такі кластери є нестабільними, а тому в реакційному середовищі постежуватиметься рівновага між відновленими атомами металу (чи поліметалевими кластерами) та йонами металу (аналогічно, як і в класичній теорії нуклеації [10]) і, по-друге, фізичний зміст терміна FOC є дуже схожий до класичного визначення “критичного зародка”. Крім того, формування FOC супроводжуватиметься утворенням поверхні поділу фаз, тобто фазовим переходом, який не враховують у СКЕН. Тому необхідне подальше уточнення механізму гомогенної нуклеації під час синтезу наночастинок металів.

Наша мета – дослідити кінетичні закономірності формування наночастинок срібла у воді та вивчити вплив кінетичних параметрів процесу на розмір отримуваних частинок.

Наночастинок срібла синтезували за реакцією відновлення нітрату срібла гідразином за наявності цитрату натрію як стабілізатора. Реакцію проводили в кварцовому реакторі з термостатувальною оболонкою при 25 °С за таких вихідних концентрацій реагентів:  $[AgNO_3]_0 = 0,05\text{--}0,225$  моль/м<sup>3</sup>,  $[N_2H_4]_0 = 0,7$  моль/м<sup>3</sup> і  $[Na_3Cit]_0 = 0,1$  моль/м<sup>3</sup>. Кінетику реакції досліджували з використанням фотоколориметра “Туре KF-77” (ZALIMP, Польща) (спектр пропускання використаного світлофільтра показаний на рис. 1), обладнаного аналогово-цифровим перетворювачем МТех ADC-24-3 (Україна) (частота фіксації даних – 10 Гц).

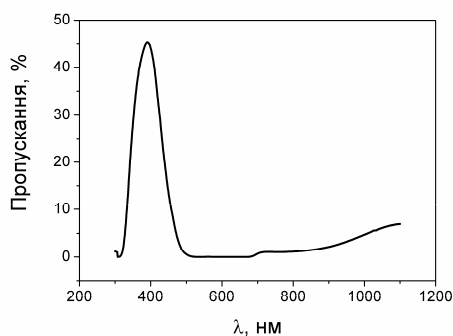


Рис. 1. Спектр пропускання використаного світлофільтра.

Отримані кінетичні криві (рис. 2) описано з використанням рівняння (3) [9, 11], яке ґрунтується на кінетичній схемі (1)–(2).

$$\ln \frac{a}{1-a} = k_2 [Ag^+]_0 t + \ln 2 \frac{k_1}{k_2}, \quad (3)$$

де  $a = O.D._t/O.D._{max}$  – конверсія реакції ( $O.D.$  – оптична густина).

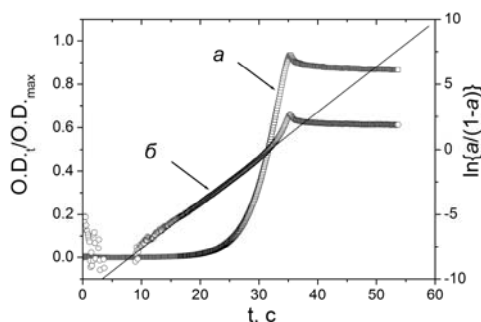


Рис. 2. Типова кінетична крива відновлення  $Ag^+$  гідразинном (а) та її анаморфоза в координатах рівняння (3) (б).

Для підвищення вірогідності результатів, щодо кожної з умов проведення експерименту отримано не менше десяти кінетичних кривих, а розраховані константи швидкостей відповідних реакцій усереднено.

Середній діаметр  $d$  та полідисперсність отриманих наночастинок срібла оцінювали за електронними спектрами поглинання їхніх водних золів [12, 13] з використанням спектрофотометра УФ-видимого діапазону Shimadzu UV–mini 1240 (Японія). Концентрацію  $[Ag-NPs]$  наночастинок срібла в отриманих золях розраховували за значеннями їхнього середнього діаметра та полідисперсності з урахуванням нормального розподілу за рівнянням

$$[Ag - NPs] = \frac{m}{N_A \cdot \int_0^{5 \cdot r} \frac{1}{\phi \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \exp\left[-\frac{(x-r)^2}{2 \cdot \phi^2}\right] \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (x \cdot 10^{-9})^3 \cdot \rho_{Ag} \cdot dx}, \quad (4)$$

де  $m$  – кількість відновленого срібла,  $кг/м^3$ ;  $r$  – середній радіус утворених наночастинок,  $нм$ ;  $\phi$  – розподіл наночастинок за розміром,  $нм$ ;  $\rho_{Ag} = 10\,500$  – густина срібла,  $кг/м^3$ ;  $N_A$  – число Авогадро.

Отримані результати розрахунків наведені в таблиці. Окремо розглянемо розраховані значення  $2[Ag^+]_0 \frac{k_1}{k_2}$ . Для пояснення фізичного змісту таких значень необхідна праця [11]. У цій праці запропоновано рівняння для опису кінетики формування наночастинок срібла, яке є подібним до (3):

$$\ln \frac{a}{1-a} = k_2 [Ag^+]_0 t - \ln \frac{[Ag^+]_0}{n[Ag_n^0]_0}, \quad (5)$$

де  $[Ag_n^0]_0$  – початкова концентрація зародків срібла (або, згідно зі СКЕН, ФОС);  $n$  – кількість атомів у зародку.

$$\text{Отже, } 2[Ag^+]_0 \frac{k_1}{k_2} = n[Ag_n^0]_0.$$

Для подальшого розгляду отриманих даних зазначимо, що швидкість нуклеації є на п'ять порядків (див. таблицю) нижчою, ніж швидкість росту наночастинок срібла. Тому ми можемо припустити, що концентрація наночастинок під час їхнього

автокаталітичного росту є незмінною і концентрація наночастинок срібла в отриманих золях буде близькою до концентрації зародків. На рис. 3, а показано порівняння значень  $2[\text{Ag}^+]_0 \frac{k_1}{k_2}$  і  $[\text{Ag-NPs}]$ .

Розраховані константи швидкостей реакцій (1) і (2) та розмір отриманих наночастинок срібла

$[\text{Ag}^+]_0$ , моль/м <sup>3</sup>	$k_1 \times 10^5$ , м <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$k_2$ , м <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$2[\text{Ag}^+]_0 \frac{k_1}{k_2} \times 10^6$ , моль/м <sup>3</sup>	$d$ , нм	$[\text{Ag-NPs}] \times 10^7$ , моль/м <sup>3</sup>
0,05	24±16	4,8±0,7	5,1±3,4	37±18	0,18±0,13
0,10	2,9±2,8	3,5±0,4	1,7±1,6	31±9	0,86±0,38
0,15	2,3±1,2	3,4±0,4	2,1±1,1	29±8	1,66±0,66
0,20	1,9±1,8	2,8±0,4	2,7±2,6	28±6	2,66±0,66
0,225	2,3±2,9	2,7±0,4	3,8±4,8	28±7	2,82±0,66

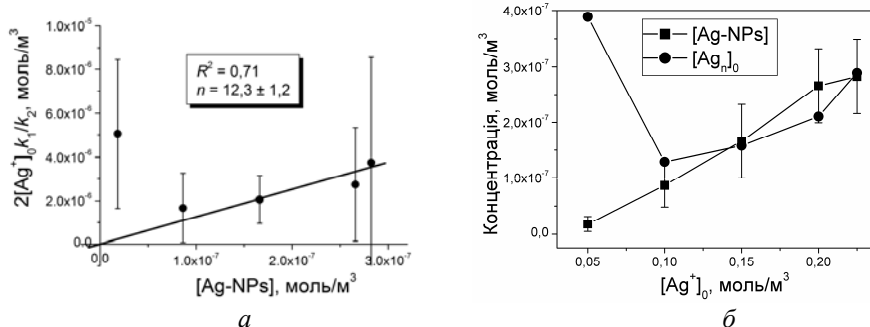


Рис. 3. Порівняння значень  $2[\text{Ag}^+]_0 \frac{k_1}{k_2}$  та  $[\text{Ag-NPs}]$  (а) і залежність концентрацій зародків та отриманих наночастинок срібла від початкової концентрації  $\text{AgNO}_3$  (б).

Як бачимо з рис. 3, а, тангенс кута нахилу прямої дорівнює  $12,3 \pm 1,2$ . Оскільки (згідно з попереднім припущенням) концентрація наночастинок срібла в отриманих золях дорівнює концентрації зародків ( $[\text{Ag-NPs}] \approx [\text{Ag}_n^0]_0$ ), то можна вважати, що  $n = 12,3 \pm 1,2$ . Водночас, зважаючи на праці [14, 15], можна зробити висновок, що зародком нової фази у випадку формування наночастинок срібла у водних розчинах є кластер  $\text{Ag}_{13}$ , який відповідає “магічному числу” 1. Отже, можна стверджувати, що концентрація зародків, а також отримуваних наночастинок срібла без агрегації наночастинок

$$[\text{Ag-NPs}] = 2[\text{Ag}^+]_0 \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{1}{n} \quad (6)$$

З рис. 3, б бачимо, що обчислені значення концентрацій зародків нової фази дорівнюють (у межах похибки експерименту) експериментально визначеним значенням концентрацій наночастинок срібла в отриманих золях. Деяку розбіжність таких значень для початкової концентрації  $[\text{Ag}^+]_0 = 0,05$  моль/м<sup>3</sup> можна пояснити значною агрегацією наночастинок срібла.

На підставі рівняння (6) можна легко вивести вираз (7) для розрахунку середнього діаметра отримуваних наночастинок:

$$d = 2 \cdot \left( \frac{3}{4} \frac{1}{\rho_{Ag}} \frac{Pk_2 M_{Ag} n}{2k_1 N_A} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

де  $P$  – конверсія реакції за іонами  $Ag^+$ ;  $M_{Ag}$  – молярна маса срібла.

З рівняння (7) випливає, що діаметр отримуваних наночастинок срібла без їхньої коагуляції не залежить від початкової концентрації аргентум нітрату, а лише від кінетичних параметрів та конверсії реакції, що добре узгоджується з наведеними в таблиці даними. Розрахований за середніми значеннями  $k_1 = (2,4 \pm 0,4) \times 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  і  $k_2 = 3,1 \pm 0,4 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  з урахуванням  $P = 1$  і  $n = 13$  діаметр наночастинок срібла становить 30 нм.

Отримані експериментальні дані також доцільно розглянути з погляду КТН. Оскільки нуклеація є процесом формування поверхні поділу фаз, то імовірність утворення зародка срібла визначатимуть як  $\exp\{-\Delta G_{cr}/k_B T\}$ . Відповідно, концентрацію зародків срібла можна описати виразом

$$[Ag_n^0]_0 = \frac{1}{N_A \frac{4}{3} \pi r_{cr}^3} \exp\left\{-\frac{4\pi\sigma(r_{cr})r_{cr}^2}{3k_B T}\right\}. \quad (8)$$

Тут значення поверхневого натягу  $\sigma(r_{cr})$  є функцією радіуса частинки й описуване рівнянням [16]

$$\sigma(r) = \frac{\sigma_\infty}{\delta} \exp\left\{-\sum_{k=1}^3 \frac{z_k^2 \ln\left(\frac{r}{\delta} - z_k\right)}{3z_k^2 + 4z_k + 2}\right\}, \quad (9)$$

де  $\delta$  – товщина Толмена, а  $z_k = \{-0,558; -0,721 + i0,822; -0,721 - i0,822\}$  – корені кубічного рівняння  $3z^3 + 6z^2 + 6z + 2 = 0$ .

Спільний розв'язок рівнянь (8) і (9) [17] дав змогу оцінити значення  $r_{cr}$  ( $r_{cr} = 0,296\text{--}0,305$  нм) для срібла, яке є близьким до значення радіуса кластера  $Ag_{13}$  ( $r_{Ag_{13}} = 0,289$  нм).

Отже, кінетику формування зародків срібла у водних розчинах можна описати з використанням концепції кінетично ефективного ядра, водночас термодинаміка формування поверхні поділу фаз у системі добре узгоджується з основними положеннями класичної теорії нуклеації.

*\*Автор щиро вдячний професору Річарду Фінке (Colorado State University, USA) за надзвичайно цікаву дискусію, усі висловлені критичні зауваження, рекомендації і побажання в ході підготовки матеріалів до друку.*

1. *Szczepanowicz K., Stefanska J., Socha R., Warszynski P.* Preparation of silver nanoparticles via chemical reduction and their antimicrobial activity // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2010. Vol. 45. P. 85–98.
2. *Umer A., Naveed S., Ramzan N., Rafique M. S.* Selection of a suitable method for the synthesis of copper nanoparticles // *Nano. Brief. Rep. Rev.* 2012. Vol. 7. N 5. P. 1230005 (18 p.).
3. *Krutuyakov 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.
4. *Ghader S., Manteghian M., Kokabi M., Mamoori R. S.* Induction time of reaction crystallization of silver nanoparticles // *Chem. Eng. Technol.* 2007. Vol. 30. N 8. P. 1129–1133.
5. *Patakfalvi 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.
6. *Henglein A., Mulvaney P., Linnert T.* Chemistry of  $ag_n$  aggregates in aqueous solution: non-metallic oligomeric clusters and metallic particles // *Faraday Discuss.* 1991. Vol. 92. P. 31–44.
7. *Harada M., Inada Y., Nomura M.* In situ time-resolved XAFS analysis of silver particle formation by photoreduction in polymer solutions // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 337. P. 427–438.
8. *Laxson W. W., Finke R. G.* Nucleation is second order: an apparent kinetically effective nucleus of two for  $Ir(0)_n$  nanoparticle formation from  $[(1,5-COD)Ir^I-P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{8-}$  plus hydrogen // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 17601–17615.
9. *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.
10. *Вольф А. А., Фоминых Е. Г., Анисимов М. П.* Природа расхождения эмпирических данных по скорости нуклеации в парогазовых системах // *Вестник НГУ. Сер. Физика.* 2008. Т. 3. Вып. 3. С. 46–52.
11. *Huang Z.-Y., Mills G., Hajek B.* Spontaneous formation of silver particles in basic 2-propanol // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 11542–11550.
12. *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.
13. *Slistan-Grijalva A., Herrera-Urbina R., Rivas-Silva J. F. et al.* Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol // *Physica E.* 2005. Vol. 27. P. 104–112.
14. *Takesue M., Tomura T., Yamada M. et al.* Size of elementary clusters and process period in silver nanoparticle formation // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 14164–14167.
15. *Schmidt A. F., Smirnov V. V.* Concept of “magic” number clusters as a new approach to the interpretation of unusual kinetics of the Heck reaction with aryl bromides // *Topics in Catalysis.* 2005. Vol. 32. N. 1–2. P. 71–75.

16. *Rekhviashvili S. Sh., Kishtikova E. V.* On the size dependence of the surface tension // *Tech. Phys.* 2011. Vol. 56. N 1. P. 143–146.
17. *Киця А., Гринда Ю., Базиляк Л., Медведєвських Ю.* Кінетика дифузійно–контрольованої нуклеації ультрадисперсних частинок міді у водному середовищі // *Зб. наук. праць НТШ. Сер. Хімія і біохімія.* 2014. Т. 40. С. 44–50.

**HOMOGENEOUS NUCLEATION OF SILVER NANOPARTICLES  
IN INTERPRETATION OF THE CONCEPTS OF KINETICALLY EFFECTIVE  
NUCLEUS AND CLASSICAL THEORY OF NUCLEATION**

**A. Kytsya**

*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>a</sup>, 79053 Lviv, Ukraine  
e-mail: andriy\_kytsya@yahoo.com*

The kinetics of formation of silver nanoparticles via the reduction of silver nitrate with hydrazine in the presence of sodium citrate at 25 °C are investigated. The resulting sigmoidal kinetic curves are analyzed using the 1997 Finke–Watzky two step mechanism (FW2) of slow continuous nucleation then fast autocatalytic surface growth. It is shown that (i) the kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles in aqueous solutions can be described using the concept of kinetically effective nucleus and the nucleation of silver particles is the second order on  $\text{Ag}^+$ ; (ii) the thermodynamics of the formation of a new phase can be described using the classical nucleation theory. An equations to calculate the concentration and mean diameter of final metal nanoparticles from the experimentally determined values of the FW2 rate constants are proposed. On the base of experimental data for the concentration of silver nanoparticles and rate constants of FW2 reactions the number of Ag atoms in the first observable catalytically active cluster which is equal to 13 is calculated.

*Key words:* homogeneous nucleation, silver nanoparticles, kinetics, classical theory of nucleation, kinetically effective nucleus concept.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015  
Прийнята до друку 12.01.2016