

УДК 544.421.081.7 : 544.474 : 546.57

*Андрій КИЦЯ, Лілія БАЗИЛЯК*

## **КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У ПРИСУТНОСТІ ЦЕНТРІВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ**

*Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка  
Національної академії наук України,  
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060, Україна  
e-mail: andriy\_kytsya@yahoo.com*

*Методом фотоколориметрії досліджено кінетику формування наночастинок срібла в присутності додатково внесених у реакційну суміш центрів кристалізації. Показано, що для опису такого процесу доцільним є використання автокаталітичної схеми  $A+B \rightarrow 2B$ . Розраховано кінетичні параметри росту наночастинок срібла і виявлено, що визначені за кінетичними кривими значення концентрацій зародків нуклеації добре узгоджуються з концентрацією поверхневих атомів срібла, внесених у реакційне середовище центрів кристалізації. Показано можливість регулювання розміру отримуваних наночастинок срібла за допомогою підбору вихідних концентрацій  $AgNO_3$  і центрів нуклеації.*

*Ключові слова: наночастинки срібла, кінетика, центри кристалізації.*

Закономірності формування золів наночастинок срібла (AgNPs) за умов їх гомогенної нуклеації, а також вплив кінетичних параметрів процесу на розмір і форму отримуваних наночастинок є досить докладно вивчений [1–4]. Однак основним недоліком такої групи методів є низька концентрація наночастинок в золях, що ускладнює їх виділення і практичне застосування. Такого недоліку позбавлена інша група методів – синтез наночастинок металів в гетерогенних умовах [5–9].

Під час гетерогенної нуклеації утворення наночастинок відбувається на наявних у системі сторонніх включень. Енергетичний бар'єр такого процесу є значно нижчим, і відбувається він зі значно вищою швидкістю. Водночас варто зазначити, що такі способи синтезу металевих нанопорошків також є досить широко відомими. Зокрема, відомі способи синтезу AgNPs, у яких гетерофаза (свіжоприготовлений золь оксиду срібла) одночасно є і прекурсором [5–8]. На першій стадії процесу відбувається утворення мікрочастинок оксиду срібла, стабілізованих синтетичними фульвокислотами [5, 6] або додецилбензолсульфокислотою [7], поверхня яких слугує каталізатором процесу відновлення з подальшим утворенням стабільного золю AgNPs. Кінетику такої реакції описують рівнянням нульового порядку за  $Ag_2O$  [6], а тому, за такої схеми зародження нової фази, неможливо ефективно контролювати швидкість реакції і, відповідно, характеристики утворюваних нано-

частинок. Однак беззаперечною перевагою такого способу отримання наночастинок є можливість формування висококонцентрованих золів срібла.

Також відомі способи синтезу AgNPs з використанням уведених в систему попередньо синтезованих центрів кристалізації (ЦКр) [9, 10], наприклад, формування AgNPs із зародків срібла ~10 нм з подальшим їх ростом до 150 нм [9], нанокубів та нанооктаєдрів срібла з розмірами 20–70 нм [10].

Однак незважаючи на значну кількість публікацій, у яких досить докладно описано різні методи синтезу, кінетичні параметри формування AgNPs за присутності ЦКр вивчено недостатньо. Мета нашої праці – дослідити вплив концентрації додатково внесених у реакційне середовище срібних ЦКр і початкової концентрації іонів  $\text{Ag}^+$  на кінетику формування AgNPs.

### ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### *Використані реактиви*

Як прекурсор для синтезу срібних ЦКр та AgNPs, використано срібла нітрат (х.ч., “Сфера Сім”); як відновник іонів срібла використано гідрозину гідрат (х.ч., “Сфера Сім”); як стабілізатор наночастинок, використано натрію цитрат ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ) (ч.д.а., “Сфера Сім”); для регулювання рН середовища, використано натрій гідроксид (ч.д.а., “Сфера Сім”).

#### *Кінетичні дослідження*

Кінетику синтезу AgNPs вивчали за методом фотоколориметрії в термостатованій кварцовій кюветі з довжиною оптичного шляху 1 см з використанням фотоколориметра “Type KF-77” (ZALIMP, Poland), обладнаного аналогово-цифровим перетворювачем MТech ADC-24-3 (Україна) (частота фіксації даних – 10 Гц) з використанням світлофільтра “400”.

#### *Дослідження форми і розміру зародків кристалізації і наночастинок срібла*

Дослідження форми і розміру AgNPs проводили з використанням трансмісійного електронного мікроскопа Zeiss Libra 120, а також за методом спектроскопії в УФ/видимому діапазоні [11] з використанням спектрофотометра Shimadzu Uvmini-1240.

### Синтез золю срібних зародків кристалізації

Зародками кристалізації під час дослідження кінетики гетерогенного росту AgNPs був золь срібла з середнім діаметром частинок  $15 \pm 4$  нм (рис. 1), отримані за методикою, описаною в [3] за таких вихідних концентрацій реагентів:  $[\text{AgNO}_3]_0 = 5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 2 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{NaOH}]_0 = 7,5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{Na}_3\text{Cit}]_0 = 1 \times 10^{-4}$  моль/л.

Концентрацію ЦКр розраховували за рівнянням (1) [4]:

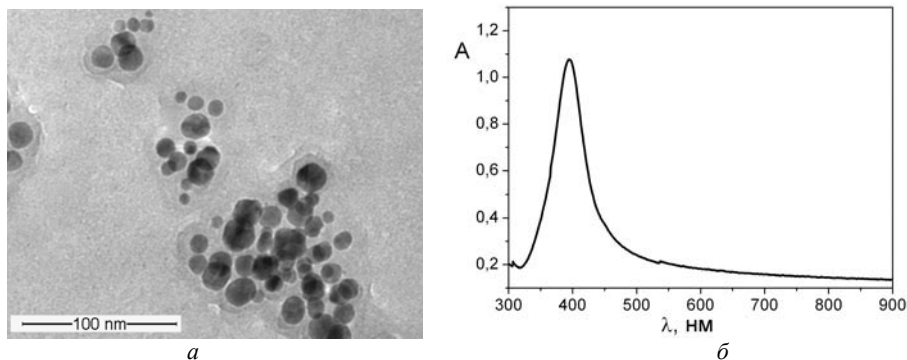
$$[\text{ЦКр}] = \frac{[\text{Ag}^+]_0 M_{\text{Ag}}}{\int_0^{\infty} f(r) \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_{\text{Ag}} \cdot dr}, \quad (1)$$

де  $M_{\text{Ag}}$  і  $\rho_{\text{Ag}}$  – молекулярна маса і густина срібла, відповідно;  $r$  і  $f(r)$  – радіус і функція розподілу за розміром AgNPs, відповідно.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

AgNPs синтезували у водному середовищі за реакцією відновлення нітрату срібла гідрозином у присутності цитрату натрію як стабілізатора. Реакцію проводили при  $25^\circ\text{C}$  за таких вихідних концентрацій реагентів:  $[\text{AgNO}_3]_0 = (1 \div 2,5) \times 10^{-4}$  моль/л,

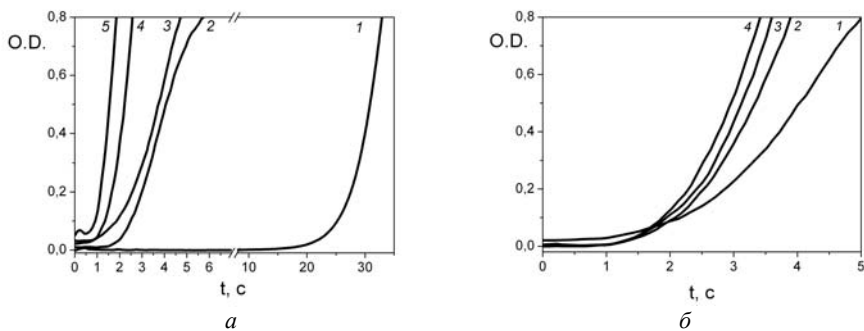
$[N_2H_4]_0 = 7 \times 10^{-4}$  моль/л і  $[Na_3Cit]_0 = 1 \times 10^{-4}$  моль/л. Відповідну кількість золю ЦКр вносили в реакційну суміш перед додаванням розчину гідрозину.



**Рис. 1.** ТЕМ-зображення (а) та електронний спектр поглинання (б) срібних зародків кристалізації.

**Fig. 1.** TEM-image (a) and electronic spectrum of absorption (b) for silver centers of nucleation.

Досліджено вплив концентрації ЦКр (у всіх випадках початкова концентрація  $AgNO_3$  становила  $1 \times 10^{-4}$  моль/л) та початкової концентрації  $AgNO_3$  (у всіх випадках початкова концентрація ЦКр становила  $6 \times 10^{12}$  л $^{-1}$ ) на кінетику відновлення іонів  $Ag^+$  гідрозиним (рис. 2).



**Рис. 2.** Зміна оптичної густини (O.D.) золів срібла з часом за різних концентраціях зародків кристалізації (а: 1 – 0; 2 –  $2 \times 10^{12}$ ; 3 –  $5 \times 10^{12}$ ; 4 –  $1 \times 10^{13}$ ; 5 –  $2 \times 10^{13}$  л $^{-1}$ ) і різних початкових концентраціях  $AgNO_3$  (б: 1 –  $1 \times 10^{-4}$ ; 2 –  $1,5 \times 10^{-4}$ ; 3 –  $2 \times 10^{-4}$ ; 4 –  $2,5 \times 10^{-4}$  моль/л).

**Fig. 2.** Change of optical density (O.D.) of silver sols vs. time at different concentrations of centers of nucleation (a: 1 – 0; 2 –  $2 \times 10^{12}$ ; 3 –  $5 \times 10^{12}$ ; 4 –  $1 \times 10^{13}$ ; 5 –  $2 \times 10^{13}$  l $^{-1}$ ) and different starting concentrations of  $AgNO_3$  (b: 1 –  $1 \times 10^{-4}$ ; 2 –  $1,5 \times 10^{-4}$ ; 3 –  $2 \times 10^{-4}$ ; 4 –  $2,5 \times 10^{-4}$  mole/l).

Визначено (рис. 2), що за присутності в реакційній системі зародків нової фази тривалість індукційного періоду реакції відновлення  $Ag^+$  гідрозиним знижується на порядок і зменшується з ростом концентрації ЦКр. Водночас, тривалість індук-

ційного періоду практично не залежить від початкової концентрації  $\text{AgNO}_3$ , що, ймовірно, свідчить про відсутність гомогенної нуклеації AgNPs. Отже, для опису кінетики відновлення  $\text{Ag}^+$  гідратином за присутності ЦКр можна використати рівняння автокаталітичного процесу:



де  $A = \text{Ag}^+$ ,  $B = \text{Ag}^0$ .

Відповідно, швидкість зміни концентрації  $\text{Ag}^+$  можна описати виразом:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \cdot [B]. \quad (3)$$

Зважаючи на те, що на початку процесу в системі наявна деяка кількість зародків  $[B]_0$ , концентрацію  $B$  можна записати як

$$[B] = [A]_0 - [A] + [B]_0. \quad (4)$$

Під час підстановки (4) в (3) та інтегруванні в межах  $(0, t)$  і  $([A]_0, 0)$ , отримуємо вираз для обчислення концентрації  $A$ :

$$[A] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + \frac{[B]_0}{[A]_0} \exp[-k \cdot ([A]_0 + [B]_0) \cdot t]}. \quad (5)$$

З урахуванням того, що  $[A]_0 \gg [B]_0$ , вираз (5) можна легко лінеаризувати:

$$\ln \frac{a}{1-a} = k[A]_0 t - \ln \left( \frac{[A]_0}{[B]_0} \right), \quad (6)$$

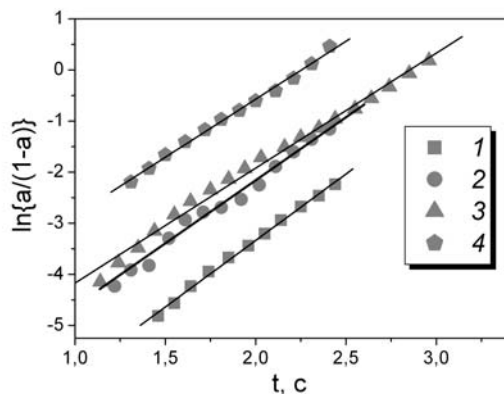
де  $a = O.D./O.D._{\max}$  – конверсія іонів срібла;  $O.D.$  і  $O.D._{\max}$  – біжуча і максимально досяжна оптична густина реакційної суміші, відповідно.

Варто зазначити, що в досліджених системах максимум поглинання робочого розчину досить помітно зміщується в довгохвильову область (*vide infra*), а тому для розрахунку ефективних констант швидкостей росту AgNPs використано початкові ділянки кінетичних кривих. Кінетичні криві відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  гідратином при різних концентраціях зародків кристалізації в координатах рівняння (6) наведено на рис. 3.

Значення  $[B]_0$  доцільно порівняти з вихідною концентрацією ЦКр. Однак, варто відмітити, що каталізатором процесу відновлення  $\text{Ag}^+$  гідратином є поверхневі атоми зародків. Згідно з [12], частка поверхневих атомів у наночастинках срібла з середнім діаметром 15 нм становить 0,11. В табл. 1 наведено розраховані значення концентрації поверхневих атомів срібла  $[Ag]_s$ , попередньо внесених у реакційну суміш ЦКр. Як бачимо з наведених у табл. 1 даних, значення  $[B]_0$  і  $[Ag]_s$  досить добре узгоджуються між собою, що свідчить про адекватність запропонованого рівняння (6) для опису кінетики росту AgNPs за присутності зародків нуклеації. Водночас, дещо вище значення  $[B]_0$  для вихідної концентрації  $\text{Ag}^+$   $2,5 \times 10^{-4}$  моль/л імовірно свідчить про те, що зі збільшенням концентрації прекурсору в системі відбувається також і гомогенна нуклеація наночастинок срібла.

Розраховані за кінетичними кривими з використанням методу найменших квадратів значення  $[B]_0$  і  $k$  наведено в табл. 1.

Для визначення середнього діаметру отриманих AgNPs, досліджено спектри поверхневого плазмонного резонансу (ППР) отриманих золів (рис. 4).



**Рис. 3.** Лінійні анаморфози кінетичних кривих відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  гідразинном за різних концентрацій ЦКр: 1 –  $2 \times 10^{12}$ , 2 –  $5 \times 10^{12}$ , 3 –  $1 \times 10^{13}$ , 4 –  $2 \times 10^{13} \text{ л}^{-1}$ .

**Fig. 3.** Linear anamorphoses of kinetic curves of  $\text{Ag}^+$  ions reduction by hydrazine at different concentrations of CCr: 1 –  $2 \times 10^{12}$ , 2 –  $5 \times 10^{12}$ , 3 –  $1 \times 10^{13}$ , 4 –  $2 \times 10^{13} \text{ l}^{-1}$ .

Таблиця 1

Розраховані значення кінетичних параметрів відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  гідразинном за присутності срібних зародків енуклеації

Table 1

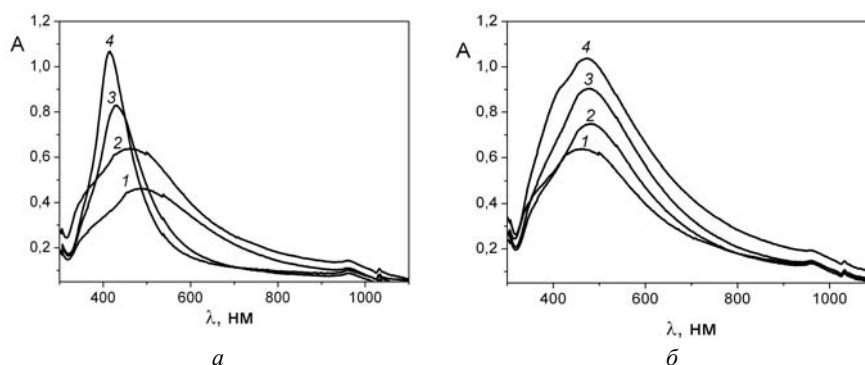
Calculated values of kinetic parameters of  $\text{Ag}^+$  ions reduction by hydrazine in the presence of silver centers of the nucleation

$[\text{Ag}^+]_0 \times 10^4$ , моль/л	$[\text{ЦКр}] \times 10^{-12}$ , $\text{л}^{-1}$	$[\text{В}]_0 \times 10^7$ , моль/л	$[\text{Ag}]_s \times 10^7$ , моль/л	$k \times 10^{-4}$ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$
1	–	–	–	0,35 [4]
1	2	0,2	0,5	2,6
1	5	0,7	1,1	2,5
1	10	1,7	2,3	2,2
1	20	6,1	4,6	2,3
1,5	5	1,1	1,1	1,8
2	5	1,3	1,1	1,4
2,5	5	3,1	1,1	1,1

Розраховані за значенням довжини хвилі в максимумі ППР, а також за рівнянням (7) теоретично очікувані значення середнього діаметру ( $d_{\text{exp}}$  і  $d_{\text{theor}}$  відповідно) отриманих AgNPs наведено в табл. 2.

$$d_{\text{theor}} = d(\text{ЦКр}) \left( \frac{[\text{Ag}^+]_0}{[\text{Ag}]_{\text{ЦКр}}^0} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (7)$$

де  $d(\text{ЦКр})$  і  $[\text{Ag}]_{\text{ЦКр}}^0$  – діаметр і концентрація (в одиницях моль/л) центрів кристалізації, відповідно.



**Рис. 4.** Спектри ППР золів срібла, отриманих за різних початкових концентрацій зародків кристалізації (*a*: 1 –  $2 \times 10^{12}$ ; 2 –  $5 \times 10^{12}$ ; 3 –  $1 \times 10^{13}$ ; 4 –  $2 \times 10^{13}$  л<sup>-1</sup>) і різних початкових концентрацій AgNO<sub>3</sub> (*б*: 1 –  $1 \times 10^{-4}$ ; 2 –  $1,5 \times 10^{-4}$ ; 3 –  $2 \times 10^{-4}$ ; 4 –  $2,5 \times 10^{-4}$  моль/л).

**Fig. 4.** SPR-Spectra of silver sols obtained at different initial concentrations of centers of nucleation (*a*: 1 –  $2 \times 10^{12}$ ; 2 –  $5 \times 10^{12}$ ; 3 –  $1 \times 10^{13}$ ; 4 –  $2 \times 10^{13}$  l<sup>-1</sup>) and different starting concentrations of AgNO<sub>3</sub> (*b*: 1 –  $1 \times 10^{-4}$ ; 2 –  $1,5 \times 10^{-4}$ ; 3 –  $2 \times 10^{-4}$ ; 4 –  $2,5 \times 10^{-4}$  mole/l).

Таблиця 2

**Значення середнього діаметру і концентрації AgNPs, синтезованих за присутності зародків енуклеації**

Table 2

**The values of mean diameter and concentration of AgNPs, synthesized in the presence of seeds**

[Ag <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> × 10 <sup>4</sup> , моль/л	[ЦКр] × 10 <sup>-12</sup> , л <sup>-1</sup>	[AgNPs] × 10 <sup>-12</sup> , л <sup>-1</sup>	<i>d</i> <sub>теор.</sub> , нм	<i>d</i> <sub>експ.</sub> , нм
1	2	2	93	100
1	5	4	70	77
1	10	13	54	52
1	20	30	43	40
1,5	5	4	80	90
2	5	5	87	90
2,5	5	8	93	85

За рівнянням (1), з врахуванням

$$\int_0^{\infty} f(r) dr = 1$$

розраховані значення концентрації наночастинок срібла ([AgNPs]) в отриманих золях, які також наведені в табл. 2.

Як бачимо з наведених у табл. 2 даних, значення *d*<sub>експ</sub> і *d*<sub>теор</sub> та [ЦКр] і [AgNPs] є досить близькими, що свідчить про можливість контролювання розміру отримуваних наночастинок срібла за допомогою підбору вихідних концентрацій AgNO<sub>3</sub> і центрів нуклеації. Окремі розбіжності між значеннями [ЦКр] та [AgNPs] імовірно можна пояснити похибкою при розрахунку середнього діаметру отриманих наночастинок срібла, яка, згідно з [11], становить близько 5 %. Відповідно, оскільки

$[\text{AgNPs}] \sim d^3$ , відносна похибка при розрахунку концентрації отриманих наночастинок срібла становить близько 30 %.

На основі дослідження реакції відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  гідратином у присутності натрій цитрату показано доцільність використання автокаталітичної схеми для опису кінетики синтезу наночастинок срібла за присутності центрів кристалізації. Розраховано кінетичні параметри росту наночастинок срібла і виявлено, що значення  $[\text{B}]_0$  добре узгоджуються з концентрацією поверхневих атомів срібла, внесених у реакційне середовище центрів кристалізації. Показано можливість регулювання розміру отримуваних наночастинок срібла за допомогою підбору вихідних концентрацій  $\text{AgNO}_3$  і центрів нуклеації.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *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.
2. *Harada M., Inada Y., Nomura M.* In situ time-resolved XAFS analysis of silver particle formation by photoreduction in polymer solutions // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2009. Vol. 337. P. 427–438.
3. *Kytsya A., Bazylyak L., Hrynda Y., Horechyy A., Medvedevdkikh Y.* The Kinetic Rate Law for the Autocatalytic Growth of Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles // *Int. J. Chem. Kin.* 2015. Vol. 47 (6). P. 351–360.
4. *Киця А.* Гомогенна нуклеація наночастинок срібла в трактуванні концепції кінетично ефективного ядра та класичної теорії зародження нової фази // *Вісник Львівського університету. Сер. хім.* 2016. Вип. 57 (2). С. 513–519.
5. *Литвин В. А., Галаган Р. Л., Мінаєв Б. П.* Експериментальне і теоретичне дослідження механізму формування срібних нанокластерів у реакції відновлення  $\text{Ag}^+$ -йона 1,2-дигідроксиантрахіноном // *Укр. хім. журн.* 2010. Т. 76. № 7. С. 24–28.
6. *Litvin V. A., Galagan R. L., Minaev B. F.* Kinetic and mechanism formation of silver nanoparticles coated by synthetic humic substances // *Colloids and Surfaces A.* 2012. № 414. P. 234–243.
7. *Yang J., Yin H., Jia J., Wei Y.* Facile Synthesis of High-Concentration, Stable Aqueous Dispersions of Uniform Silver Nanoparticles Using Aniline as a Reductant // *Langmuir.* 2011. Vol. 27. P. 5047–5053.
8. *Huang Z.-Y., Mills G., Hajek B.* Spontaneous formation of silver particles in basic 2-propanol // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 11542–11550.
9. *Малинич С. З.* Синтез та оптичні властивості водних суспензій ультрадисперсного срібла // *Ж. Фіз. Досл.* 2009. Т. 13. № 1. С. 1801.
10. *Wang Y., Wan D., Xie S., Xia X., Huang C. Z., Xia Y.* Synthesis of silver octahedra with controlled sizes and optical properties via seed-mediated growth // *ACS nano.* 2013. Vol. 7. N 5. P. 4586–4594.
11. *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.
12. *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. №. 1, 2. P. 71–75.

**SUMMARY**

**Andriy KYTSYA, Liliya BAZYLYAK**

**KINETICS OF SILVER NANOPARTICLES FORMATION  
IN THE PRESENCE OF NUCLEATION CENTERS**

*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., 3a, Lviv, 79060, Ukraine  
e-mail: andriy\_kytsya@yahoo.com*

The kinetics of formation of silver nanoparticles via reduction of silver nitrate by hydrazine hydrate in the presence of added into the reaction medium silver nucleation centers with mean diameter 15 nm have been investigated using photocolormetry method. It was shown that such process can be described using simple autocatalytic scheme  $A + B \rightarrow 2B$ . Kinetic parameters of silver nanoparticles growth have been calculated and it was found that obtained from the kinetic data values of concentrations of nucleation centers are in good agreement with the concentrations of silver surface atoms of added seeds. The possibility of stable controlling of size of obtaining silver nanoparticles by starting concentrations of silver nitrate and nucleation centers has been shown.

*Keywords:* silver nanoparticles, kinetics, nucleation centers.

Стаття надійшла 04.05.2017.  
Після доопрацювання 10.08.2017.  
Прийнята до друку 20.08.2017.