

В.А.Литвин**КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ НУКЛЕАЦІЇ ТА РОСТУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА, ОДЕРЖАНИХ ВІДНОВЛЕННЯМ АРГЕНТУМ-ІОНІВ СИНТЕТИЧНИМИ ФУЛЬВОКИСЛОТАМИ**

Методом УФ-видимої спектроскопії досліджено кінетику процесу формування наночастинок срібла у реакції відновлення Ag^+ -іонів синтетичними фульвокислотами в лужному середовищі. Встановлено вплив концентрації реагентів та температури на швидкість хімічної реакції. Зокрема, зі збільшенням концентрації фульвокислот та лугу константа швидкості формування наночастинок срібла лінійно зростає, тоді як збільшення концентрації Ag^+ -іонів приводить до зменшення швидкості реакції. Пояснено можливі причини такої залежності. Визначено енергію активації та термодинамічні характеристики (ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger) процесу формування наночастинок срібла при оптимальних умовах синтезу.

ВСТУП. Актуальність різнобічного вивчення наночастинок срібла стала зрозумілою після фундаментальних досліджень, проведених у 1980–1990 роках, які показали, що наночастинок срібла притаманне рідкісне поєднання цінних якостей: унікальні оптичні властивості, обумовлені плазмонним поглинанням, розвинена поверхня, потужна каталітична дія, висока ємність подвійного електричного шару та ін. [1, 2]. Завдяки цьому вони можуть слугувати матеріалом для створення електронних, оптичних, сенсорних пристроїв нового покоління [3, 4]. Кількість комерційних продуктів, що містять у своєму складі наночастинок срібла, збільшується сьогодні дуже швидкими темпами.

Існує широкий спектр методів одержання срібних наночастинок, з яких найбільш гнучкими і перспективними можна вважати методи хімічного відновлення Ag^+ -іона у водних або неводних розчинах із застосуванням найрізноманітніших відновлюючих агентів [5]. У ролі відновників Ag^+ -іонів у синтезі таких систем можуть використовуватися різні органічні та неорганічні речовини. Однак саме органічні відновники становлять найбільший інтерес через те, що, виконуючи функцію відновника, органічна молекула в той же час може зберігати ряд своїх структурних особливостей, які дають їй можливість адсорбуватися, виступати в ролі ліганда, стабілізувати металічне ядро і формувати таким чином комплексну наноструктуру з майже безмежною варіативністю її властивостей. У роботі [6] показано перспективність використання в ролі відновників-стабілізаторів синтетичних гумінових ре-

човин, оскільки в цьому випадку передбачається, що одержаний продукт буде мати посилені терапевтичні властивості.

Аналіз наукових публікацій останніх років показує, що переважна більшість робіт присвячена розробці нових методик синтезу Ag -наночастинок на основі доволі обмеженої кількості реакцій і лише незначна частина досліджень присвячена вивченню їх кінетичних закономірностей. З огляду на цю обставину, ми вважаємо актуальним завданням вивчення цих реакцій з позицій електрохімії, квантової хімії, хімічної кінетики.

Оскільки унікальні властивості наночастинок значною мірою визначаються їх розміром, формою, характером стабілізуючої оболонки, дослідження закономірностей утворення наночастинок в розчинах синтетичних гумінових речовин при зміні умов синтезу, досконале знання кінетики та механізму як самого елементарного акту процесу відновлення, так і наступних стадій росту, агрегування та коагуляції частинок, сприятиме створенню технології направлено одержання наноматеріалів із заданими каталітичними, оптичними та терапевтичними властивостями. В зв'язку з цим мета даної роботи — встановлення кінетичних та термодинамічних параметрів процесу формування наночастинок срібла з використанням синтетичних фульвокислот.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Реакція відновлення Ag^+ -іонів різними хімічними відновниками в присутності речовин-стабілізаторів широко застосовується для синтезу наночастинок срібла. В наших експериментах наночастинок срібла одержували відновленням

Ag^+ -іонів синтетичними фульвокислотами (ФК) у лужному середовищі за методикою [7]. Синтетичні ФК, використані в роботі, отримували за реакцією окиснення пірокатехіну молекулярним киснем у сильно лужному середовищі за методикою роботи [8]. У процесі формування наночастинок срібла синтетичні ФК виконували подвійну функцію: як відновника Ag^+ -іонів, так і стабілізатора утворених наночастинок.

Особливість оптичних властивостей наночастинок благородних металів, що обумовлена явищем поверхневого плазмонного резонансу, дозволяє проводити спектрофотометричне дослідження процесів їх формування [2]. Абсолютне значення концентрації наночастинок срібла в певний момент часу не можна визначити безпосередньо за значенням оптичної густини. Однак такі вимірювання дозволяють порівняти загальну кінетичну поведінку реакцій, вивчаючи вплив коліодних агрегатів і концентрацій реагентів на формування наночастинок срібла.

При формуванні наночастинок срібла зазвичай виділяють 2 чіткі процеси: утворення ядра або нуклеацію (швидкий процес) і ріст частинок (повільний процес). Нуклеація супроводжується збільшенням кількості ядер, тоді як зростання пов'язано з їх зменшенням. Хоча спектрофотометричний метод не завжди дозволяє роздільно і чітко виявити ці процеси, проте дає змогу встановити їх сумарну залежність від часу при різних параметрах синтезу.

Спектри поглинання золів, що містять наночастинок срібла, зареєстровані як функція часу на спектрофотометрі СФ-26 у кюветах з довжиною оптичного шляху 1 см. На рис. 1,а зображено типові спектри поглинання наночастинок срібла, одержаних в оптимальних умовах, в різні моменти часу. Вивчення зміни спектрів поглинання розчинів у процесі синтезу наночастинок срібла дозволило виявити залежність інтенсивності та положення смуги поверхневого плазмонного резонансу від часу. На ранніх стадіях процесу спостерігається широка смуга поглинання з максимумом близько 420 нм, що вказує на наявність у розчині сферичних наночастинок срібла. Для колоїдів срібла червоне зміщення смуги поглинання пояснюється зміщенням електронної густини від металу до частинок оксиду, коли малі частинки срібла утворюються на поверхні напівпровідника *n*-типу (Ag_2O) [9]. Варто від-

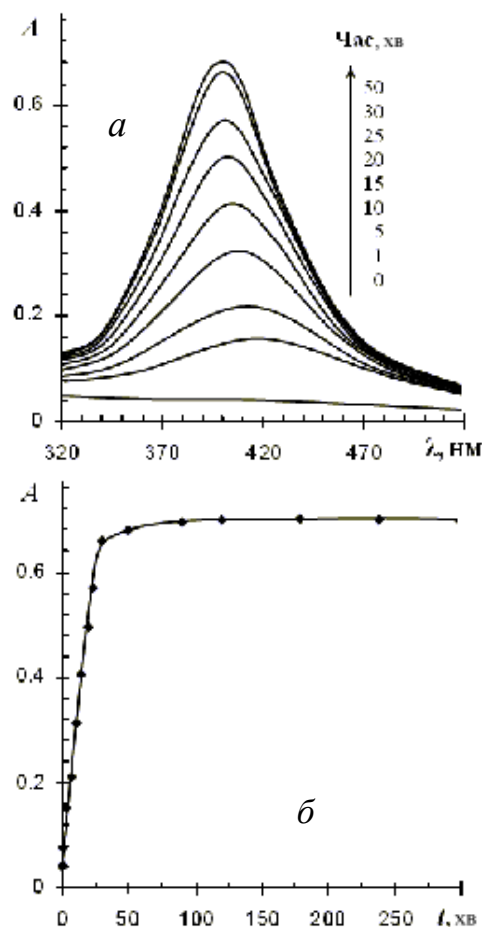


Рис. 1. Еволюція спектру при синтезі наночастинок срібла з використанням синтетичних ФК (а) та динаміка оптичної густини при 400 нм в процесі синтезу (б). Умови реакції: концентрація ФК — 0.4 г/л; AgNO_3 — 10, NaOH — 20 ммоль/л; $T=30\text{--}80^\circ\text{C}$.

значити, що загально спостережуваний індукційний період формування срібних ядер [9] у нашій реакційній системі відсутній. Це свідчить про гетерогенний механізм формування наночастинок, при якому *in situ* генеровані нанокристали Ag_2O є центрами утворення ядер. Велика кількість таких центрів приводить до утворення наночастинок срібла невеликого розміру. При подальшому протіканні реакції максимум поглинання зміщується в бік коротких довжин хвиль, досягаючи 400 нм. У міру відновлення Ag^+ -іонів спостерігається збільшення інтенсивності смуги поверхневого плазмонного резонансу, що досягає певного максимального значення, після якого інтенсивність поглинання вже не змінюється (рис.

1, б), і це дає підстави говорити про закінчення реакції відновлення.

Формування наночастинок срібла шляхом відновлення Ag^+ -іонів різними відновниками описується законом швидкості:

$$v = \frac{dc(\text{Ag}^0)}{dt}, \quad (1)$$

де $c(\text{Ag}^0)$ — концентрація наночастинок срібла через проміжок часу t .

За умови, що $c(\text{ФК}) \gg c(\text{Ag}^+)$, рівняння (1) може бути записане наступним чином:

$$v = \frac{dc(\text{Ag}^0)}{dt} = k \cdot c(\text{Ag}^+), \quad (2)$$

де k — уявна константа швидкості реакції; $c(\text{Ag}^+)_t$ — концентрація іонів срібла в момент часу t .

Розділивши змінні і проінтегрувавши рівняння (2), отримаємо:

$$\ln \frac{c(\text{Ag}^0)}{c(\text{Ag}^+)_t} = k \cdot t. \quad (3)$$

Для визначення порядку реакції відновлення має бути досліджена залежність концентрації від швидкості ($c(\text{Ag}^+)$ — v) або концентрації від часу ($c(\text{Ag}^+)$ — t). З іншого боку, залежність оптичної густини розчину від концентрації може бути представлена законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c, \quad (4)$$

де A — оптична густина; l — довжина оптичного шляху; ε — молярний коефіцієнт поглинання.

Виходячи з цього, рівняння (3) можна записати в наступному вигляді:

$$\ln \frac{A_t}{A_\infty - A_t} = k \cdot t, \quad (5)$$

де A_t — оптична густина розчину при 400 нм в момент часу t ; A_∞ — кінцеве значення оптичної густини при 400 нм.

Таким чином, процес формування наночастинок срібла при різних експериментальних умовах вивчали спектрофотометрично, шляхом вимірювання оптичної густини при 400 нм в різні моменти часу. Уявну константу швидкості першого порядку визначали за нахилом прямої залежності $\ln(A_t/(A_\infty - A_t))$ від часу.

Дослідження впливу концентрації AgNO_3 на кінетику процесу формування наночастинок

срібла проводили в діапазоні концентрацій аргентум нітрату 2–14 ммоль/л, при незмінних концентраціях всіх інших реагентів (рис. 2).

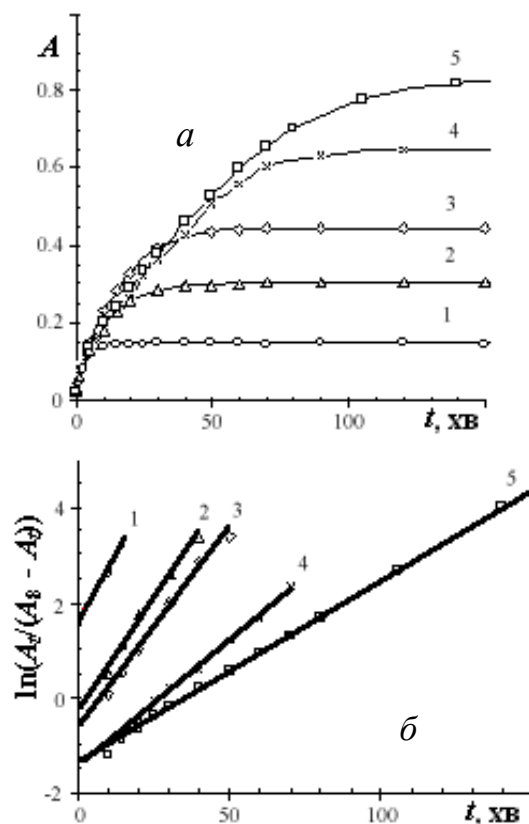


Рис. 2. Поглинання наночастинок срібла при 400 нм як функція часу при різних концентраціях AgNO_3 (а) та графік залежності $\ln(A_t/(A_\infty - A_t))$ від часу (б). Умови реакції: $c(\text{AgNO}_3) = 2$ (1), 6 (2), 8 (3), 10 (4), 14 (5) ммоль/л; $c(\text{NaOH}) = 20$ ммоль/л; $c(\text{ФК}) = 0.4$ г/л; $T = 30$ °С.

Встановлено, що константа реакції зменшується зі зростанням концентрації AgNO_3 (таблиця). Такий характер зміни швидкості реакції пояснюється збільшенням кількості утворених центрів нуклеації при незначному рості розмірів утворених частинок, оскільки кількість функціональних груп ФК, які беруть участь у процесі віновлення, у кожному випадку залишається однаковою.

Зі збільшенням концентрації ФК у розчині при незмінності концентрацій всіх інших реагентів спостерігається зростання константи швидкості реакції (рис. 3, таблиця), що обумовлено збільшенням кількості функціональних груп, зда-

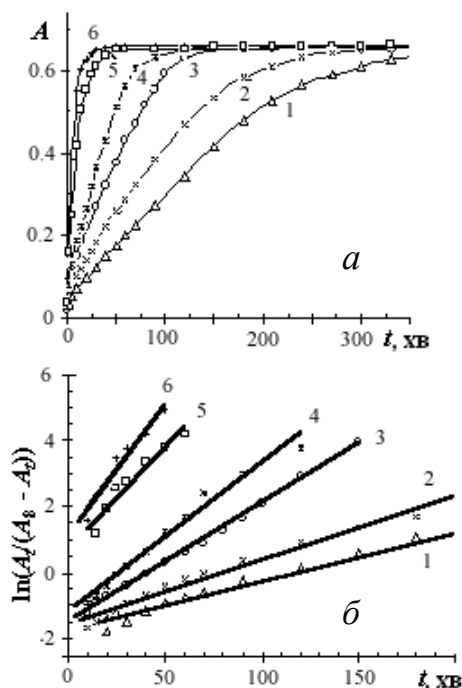


Рис. 3. Поглинання наночастинок срібла при 400 нм як функція часу при різних концентраціях ФК (а) та графік залежності $\ln(A_t/(A_\infty - A_t))$ від часу (б). Умови реакції: $c(\text{ФК}) = 0.15$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.6 (5), 0.8 (6) г/л; $c(\text{AgNO}_3) = 10$ ммоль/л, $c(\text{NaOH}) = 2$ (1), 6 (2), 10 (3), 14 (4), 20 (5) ммоль/л. $T = 30^\circ\text{C}$.

тних відновлювати Ag^+ -іони з утворенням наночастинок срібла.

На кінетику та механізм процесу відновлення Ag^+ -іонів синтетичними ФК значний вплив має концентрація лугу. В роботі [10] з використанням методу прямої потенціометрії показано, що механізм реакції відновлення Ag^+ -іонів синтетичними гуміновими речовинами залежить від рН розчину. При $\text{pH} < 7$ формування наночастинок срібла відбувається за гомогенним механізмом, а у сильнолужних розчинах — за гетерогенним і включає: швидке формування мікрофази Ag_2O у системі після змішування реагентів; відновлення Ag^+ -іонів на поверхні частинок Ag_2O за кінетикою нульового порядку по Ag_2O ; на заключній стадії формування наночастинок срібла (після повного розчинення мікрофази Ag_2O) Ag^+ -іони відновлюються на поверхні вже сформованих ядер срібла, що описується кінетикою першого порядку за Ag^+ -іоном.

Спектрофотометричний метод вивчення формування наночастинок срібла не дозволяє чітко

виділити різні стадії цього процесу. Проте він дозволяє на напівкількісному рівні встановити вплив різних параметрів синтезу на швидкість процесу. Спектрофотометричне дослідження кінетики процесу реакції відновлення Ag^+ -іонів синтетичними ФК при різних концентраціях лугу в реакційному середовищі показало, що зі збільшенням концентрації лугу швидкість реакції зростає (рис. 4, таблиця).

Така залежність обумовлена різною кількістю функціональних груп синтетичних ФК, які беруть участь у процесі відновлення та стабілізації [11, 12]. При високих значеннях рН більшість карбоксильних та фенольних груп у структурі синтетичних ФК іонізовані, що приводить до поширення стабільного негативного заряду в структурі ФК. При такій конформації велика кількість функціональних груп ФК (гідроксінонні, іонізовані фенольні та карбоксильні) доступні для відновлення іонів металу. З іншого боку, наночастинок, одержані при високих значеннях рН, добре стабілізовані через електростатичне відштовху-

Вплив концентрації AgNO_3 , ФК та NaOH на значення уявної константи швидкості реакції формування наночастинок срібла

$c(\text{AgNO}_3)$, ммоль/л	$c(\text{ФК})$, г/л	$c(\text{NaOH})$, ммоль/л	$k \cdot 10^4$, с^{-1}
$c(\text{AgNO}_3)$			
2.0	0.4	20.0	17.97
4.0	0.4	20.0	15.92
6.0	0.4	20.0	14.13
10.0	0.4	20.0	7.52
14.0	0.4	20.0	5.40
$c(\text{ФК})$			
10.0	0.15	20.0	2.42
10.0	0.2	20.0	3.18
10.0	0.3	20.0	6.02
10.0	0.4	20.0	7.52
10.0	0.6	20.0	10.4
10.0	0.8	20.0	13.17
$c(\text{NaOH})$			
10.0	0.4	2.0	0.87
10.0	0.4	6.0	1.97
10.0	0.4	10.0	4.10
10.0	0.4	14.0	6.98
10.0	0.4	20.0	7.52

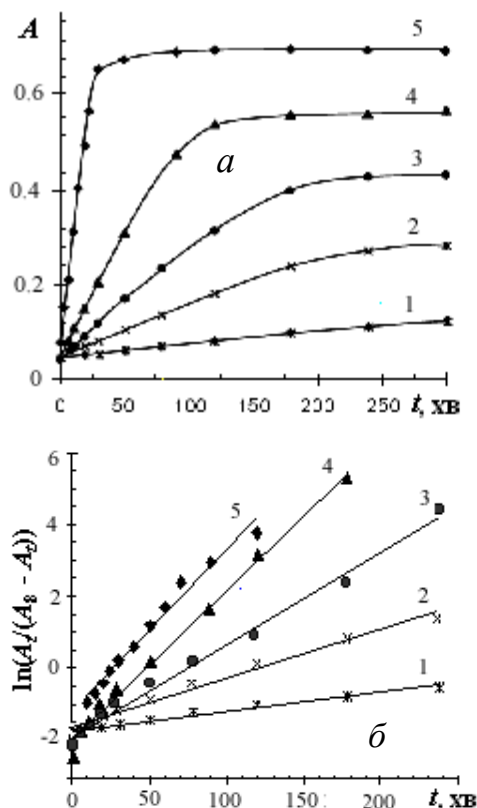


Рис. 4. Поглинання наночастинок срібла при 400 нм як функція часу при різних концентраціях NaOH (а) та графік залежності $\ln(A_t/(A_\infty - A_t))$ від часу (б). Умови реакції: $c(\text{ФК})=0.4$ г/л; $c(\text{AgNO}_3)=10$ ммоль/л; $c(\text{NaOH})=2$ (1), 6 (2), 10 (3), 14 (4), 20 (5) ммоль/л. $T=30^\circ\text{C}$.

вання між негативно зарядженими ФК, які покривають поверхню наночастинок. При зниженні рН розчину ФК іонізовані кислотні групи приєднують протон, що приводить до формування компактної сферичної структури за рахунок внутрішньо- та міжмолекулярного агрегування ФК, обумовленого водневими зв'язками. В такому випадку деякі відновлюючі групи в структурі ФК важкодоступні, тому що вони захищені в ядрі ФК.

Активаційні та термодинамічні характеристики процесу формування наночастинок срібла наступні. Відновлення Ag^+ -іонів з розчину і ріст нанокластерів Ag у комплексі з органічним субстратом пов'язані з подоланням ене-

ргетичного бар'єру, висоту якого можна знайти, використовуючи рівняння Арреніуса ($k = A e^{-E_a/RT}$) за тангенсом кута нахилу лінійної залежності натурального логарифму константи швидкості реакції ($\ln k$) від оберненої температури ($1/T$) (рис. 5, а). Тому для оптимальних умов синтезу стійкого золю наночастинок срібла із застосуванням синтетичних ФК, встановлених у роботі [6], нами було проведено визначення енергії активації та термодинамічних характеристик процесу. Обчислене значення енергії активації для досліджуваної системи становить 86.7 кДж/моль. Параметри ΔH^\ddagger і ΔS^\ddagger реакції розраховані за рівнянням Ейрінга:

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{(-\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)/RT}, \quad (6)$$

де k — константа швидкості реакції; k_B — стала Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T — температура реакції, К; h — стала Планка ($6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); R — газова стала (8.314 Дж/К·моль), H^\ddagger — ентальпія активації; S^\ddagger — ентропія активації.

Нахил прямої $\ln(k/T)$ проти оберненої температури ($1/T$) дорівнює $-H^\ddagger/R$, а точка перетину прямої з віссю y становить $\Delta S^\ddagger/R + 23.7600$ (рис. 5, б).

Таким чином, розраховані значення ентальпії (H^\ddagger) та ентропії (S^\ddagger) активації для досліджуваної системи становлять відповідно 84.0 кДж/моль і -27.48 Дж/К·моль.

ВИСНОВКИ. Спектрофотометричним методом вивчено кінетику реакції відновлення Ag^+ -іонів синтетичними ФК. Встановлено закономірності зміни константи швидкості процесу формування наночастинок срібла при зміні парамет-

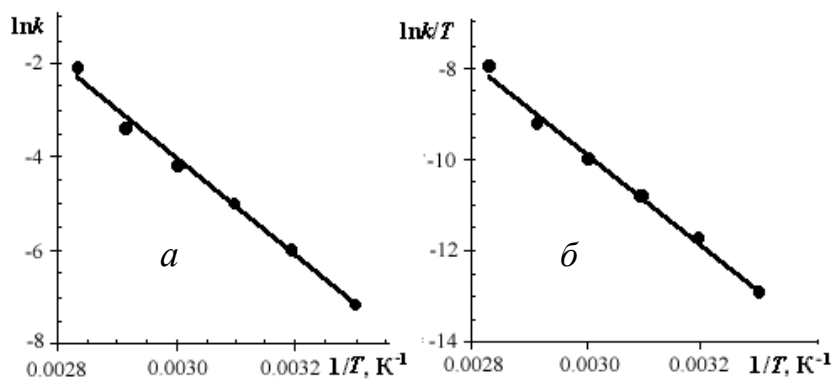


Рис. 5. Графіки Арреніуса (а) і Ейрінга (б) для процесу формування наночастинок срібла. $c(\text{ФК})=0.4$ г/л; $c(\text{AgNO}_3)=10$, $c(\text{NaOH})=20$ ммоль/л. $y = -10434x + 27.245$, $R^2=0.9928$ (а); $y = -10107x + 20.455$, $R^2=0.9924$ (б). $T = 30-80^\circ\text{C}$.

рів синтезу (концентрації реагентів, температури). Зокрема, при збільшенні концентрації AgNO_3 від 2 до 14 ммоль/л константа швидкості реакції спадає від $17.97 \cdot 10^{-4}$ до $5.40 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; при зміні концентрації синтетичних ФК від 0.15 до 0.8 г/л константа швидкості реакції зростає від $2.42 \cdot 10^{-4}$ до $13.17 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; у діапазоні концентрацій луку 2–20 ммоль/л константа швидкості реакції змінюється в межах $0.87 \cdot 10^{-4}$ — $7.52 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Енергія активації процесу формування наночастинок срібла в реакції відновлення Ag^+ -іонів синтетичними ФК становить 86.7 кДж/моль. Розраховані термодинамічні характеристики процесу, зокрема ентальпія активації, становить 84.0 кДж/моль, а ентропія активації — $-27.48 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$.

РЕЗЮМЕ. Методом УФ-видимой спектроскопии исследована кинетика процесса формирования наночастиц серебра в реакции Ag^+ -ионов синтетическими фульвокислотами в щелочной среде. Установлено влияние концентрации реагентов и температуры на скорость химической реакции. В частности, с увеличением концентрации фульвокислот и щелочи константа скорости процесса формирования наночастиц линейно растет, тогда как увеличение концентрации Ag^+ -ионов приводит к уменьшению скорости реакции. Объяснены возможные причины такой зависимости. Определены энергия активации и термодинамические характеристики процесса формирования наночастиц серебра при оптимальных условиях синтеза.

SUMMARY. Kinetics of silver nanoparticles formation process in reaction Ag^+ ions by synthetic fulvic acids in the alkaline medium is investigated by UV-visible spectroscopy method. Influence of concentration of re-

agents and temperature on speed of chemical reaction is established. In particular, with increase of fulvic acids and alkalis concentration a constant of speed of silver nanoparticles formation process is linearly increase, whereas the increase in concentration Ag^+ ions is results of decreasing of reaction speed. The possible reasons of such dependence are explained. The activation energy and thermodynamic characteristics of process of silver nanoparticles formation at optimum conditions of synthesis are established.

ЛІТЕРАТУРА

1. Henglein A. // Chem. Rev. -1989.-**8**, № 89. -P. 1861—1873.
2. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. -Berlin: Springer-Verlag, 1996.
3. McFarland A.D., Van Duyn R.P. // Nano Lett. -2003.-**8**, № 3. -P. 1057—1062.
4. Zhang J., Malicka J., Gryczynski I., Lakowicz J.R. // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**, № 16. -P. 7643—7648.
5. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. -2008. -**77**, № 3. -С. 242—269.
6. Litvin V.A., Minaev B.F. // Spectrochim. Acta, Pt A. -2013. -№ 108. -P. 115—122.
7. Пат. 80074 України на винахід, МПК А 61 К 33/38, А 61 К 31/765, А 61 Р 31/04, С 07 F 1/00. -Опубл. 10.08.2007; Бюл. № 12.
8. Пат. 78162 України, МПК⁶ C07C 37/00. -Опубл. 15.02.2007; Бюл. № 2.
9. Huang Z.-Y., Mills G., Hajek B. // J. Phys. Chem. -1993. -**97**, № 14. -P. 11542—11550.
10. Litvin V.A., Galagan R.L., Minaev B.F. // Colloids and Surfaces A. -2012. -№ 414. -P. 234—243.
11. Hatcher P.G., Maciel G.E., Dennis L.W. // Org. Geochem. -1981. -№ 3. -P. 43—48.
12. Alvarez-Puebla R.A., Garrido J.J. // Chemosphere. -2005. -**59**, № 5. -P. 659—667.