

УДК 541.127 : 541.182.05

Андрій КИЦЯ, Юрій ГРИНДА, Юрій МЕДВЕДЕВСЬКИХ

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна
e-mail: fizximiklviv@gmail.com*

За реакцією відновлення йонів срібла гідрaziном в присутності натрій цитрату як стабілізатора, отримано сферичні наночастинки (НЧ) срібла. Досліджено кінетичні закономірності формування та росту зародків НЧ срібла залежно від початкової концентрації гідроксид йонів та йонів срібла. Досліджений вплив умов синтезу на середній діаметр отриманих НЧ срібла. Виявлено залежність розміру отриманих НЧ срібла від кінетичних параметрів процесу.

Ключові слова: наночастинки срібла, швидкість реакції.

ВСТУП

Пріоритетним напрямком розвитку науки та технології є створення наноматеріалів, які б мали унікальні фізичні, електрохімічні та каталітичні властивості [1–5], що дає широкі можливості для створення нових ефективних каталізаторів, сенсорних систем, препаратів з високою біологічною активністю. Колоїдні частинки металів нанорозмірів, які мають особливі властивості, відмінні від ізольованих атомів і від масивного металу, становлять беззаперечний інтерес

Розроблена значна кількість методів синтезу різних за природою наночастинок і наноматеріалів, однак кінетичні закономірності формування (зародження та росту) наночастинок вивчені недостатньо.

Мета нашої праці – дослідити кінетичні закономірності синтезу НЧ срібла в реакції відновлення нітрату срібла гідрaziном за наявності натрій цитрату залежно від концентрації гідроксид йонів та йонів срібла.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Синтез НЧ срібла проводили у скляному реакторі з термостатуючою оболонкою, який обладнаний магнітною мішалкою і термометром при 20 °С за реакцією відновлення нітрату срібла гідрaziном у водному середовищі в присутності натрій гідроксиду. Стабілізатором НЧ срібла був натрій цитрат.

Кінетику реакції вивчали за методом потенціометрії з використанням йонселективного електроду ЕЛІС-131 Срібло. Концентрацію йонів срібла визначали непе-

первно під час проходження реакції за зміною потенціалу йонселективного електрода стосовно хлорсрібного електрода порівняння.

Форму та середній діаметр НЧ срібла оцінювали з використанням скануючого електронного мікроскопа EVO-40XVP (Carl Zeiss) з системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy, рентгенофазового аналізу, а також за спектром поглинання поверхневого плазмонного резонансу [5–7].

Рентгенофазовий аналіз проводили на порошковому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 з використанням $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання ($\lambda = 0,15405$ нм). Дані аналізували повно-профільним уточненням за методом Рітвельда з використанням програмного пакета GSAS (General Structure Analysis System).

Дослідження спектра поглинання поверхневого плазмонного резонансу золів НЧ срібла проводили з використанням однопроменевого спектрофотометра УФ-видимого діапазону UVmini-1240 (P/N 206-89175-92; P/N 206-89175-38; Shimadzu Corp., Kyoto, Japan).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХНІ ОБГОВОРЕННЯ

Щоб пояснити та дослідити механізм процесу синтезу НЧ срібла, досліджували кінетичні характеристики, а саме зміну концентрації йонів срібла під час експерименту.

Типові кінетичні криві зміни концентрації срібла зображено на рис. 1.

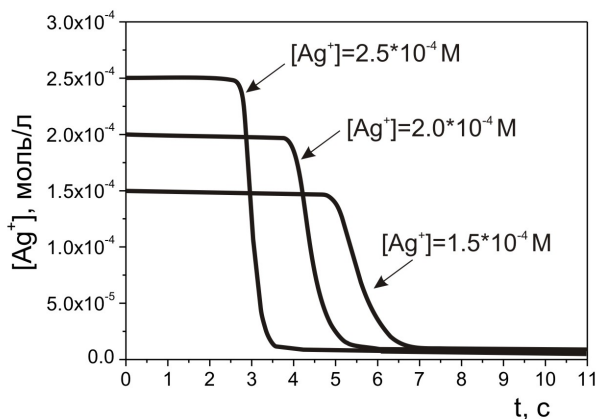
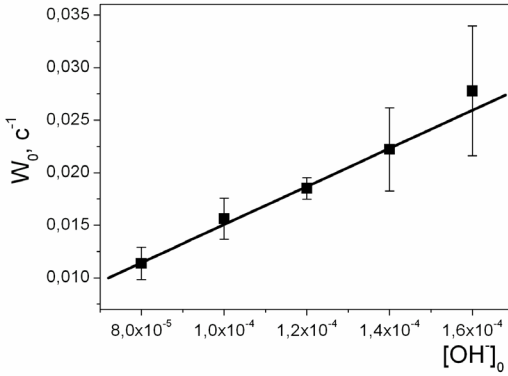


Рис. 1. Кінетичні криві реакції відновлення йонів срібла гідразиним при різних початкових концентраціях нітрату срібла.

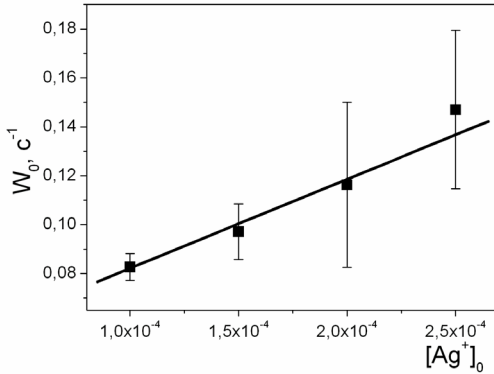
Як видно, початкова ділянка кінетичної кривої відповідає стадії утворення зародків, а подальше різке зменшення концентрації йонів срібла – стадії їх росту.

За часом тривалості (t_0) початкової ділянки кінетичної кривої розраховано швидкості утворення зародків ($W_0 = 1/t_0$) наночастинок срібла.

Під час аналізу експериментальних даних виявили, що швидкість зародження НЧ (W_0) лінійно залежить від концентрації натрій гідроксиду та від концентрації йонів срібла (рис. 2 а, б). Такі залежності можуть свідчити про перший порядок реакції зародження наночастинок срібла за гідроксид-йонами та йонами срібла.



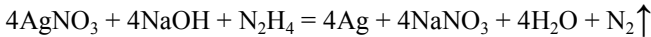
a



б

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

Оскільки швидкість відновлення іонів срібла буде максимальною в точці перегину кінетичної кривої, то за експериментальними даними (рис. 1) знайдені значення концентрації AgNO_3 в цій точці ($[\text{Ag}^+]_{\text{max}}$). За рівнянням реакції

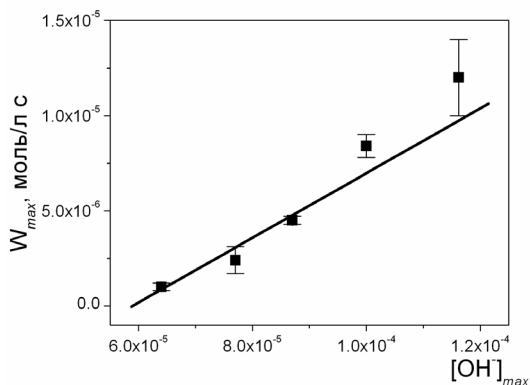


розраховані значення концентрації гідроксид-іонів ($[\text{OH}^-]_{\text{max}}$) в точці, яка відповідає максимальній швидкості процесу. Значення максимальної швидкості росту наночастинок срібла (W_{max}) визначали за нахилом дотичної до кінетичної кривої в точці перегину.

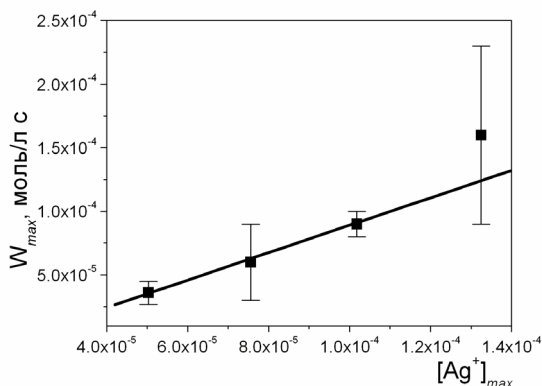
З'ясовано, що швидкість росту наночастинок срібла також можна описати лінійною залежністю від концентрації гідроксид-іонів та нітрату срібла (рис. 3 а, б).

З метою ідентифікації отриманих НЧ срібла досліджували їхні спектральні характеристики (рис. 4, а). Спектр поглинання НЧ срібла характеризується одним максимумом, що однозначно свідчить про їхню сферичну форму. Аналізуючи літера-

турні дані [5–7], виявили, що значення квадрата частоти хвилі у максимумі поглинання поверхневого плазмонного резонансу НЧ срібла лінійно залежить від їхнього розміру (рис. 4, б), що дало підстави розрахувати середній діаметр отриманих НЧ срібла. Розраховані значення середнього діаметра НЧ срібла становлять 12–35 нм.



а



б

Рис. 3. Залежність швидкості росту наночастинок срібла від концентрації натрій гідроксиду (а) та нітрату срібла (б).

Для підтвердження проведених розрахунків з використанням методів сканувальної електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу досліджені НЧ срібла, отримані при 20 °С і початкових концентраціях реагентів: $[\text{AgNO}_3]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{NaOH}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 7,5 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 5).

За результатами рентгенофазового аналізу розраховано середній розмір кристалітів срібла, який становить $D_V = 9,3$ нм, відповідно, діаметр сферичної частинки для монодисперсної системи – $D = 4/3D_V = 12,4$ нм. Розраховане за положенням максимуму поглинання поверхневого плазмонного резонансу золю НЧ срібла (рис.

4, б) значення середнього діаметра НЧ срібла, отримане в таких умовах, становить 12 нм.

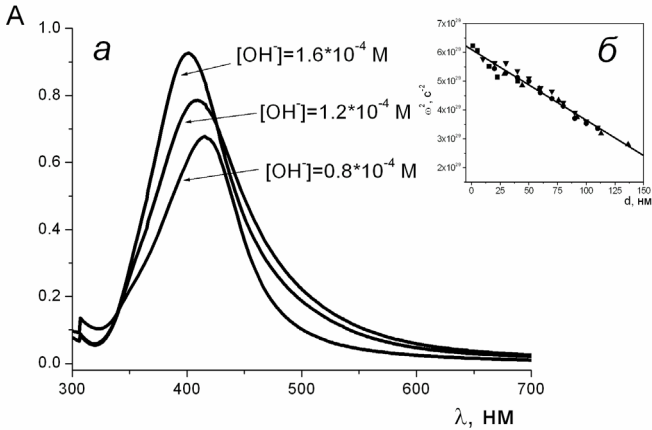
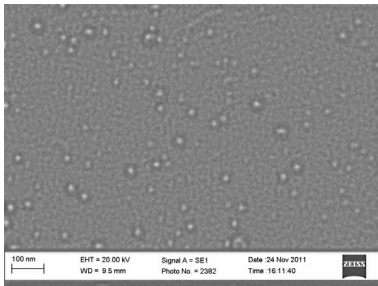
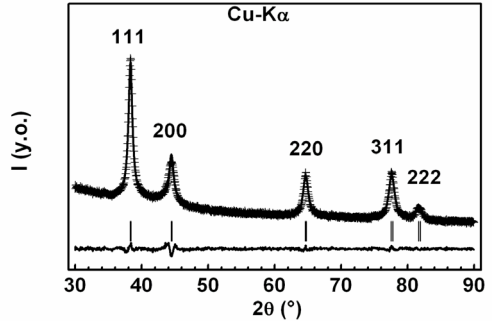


Рис. 4. Електронні спектри поглинання НЧ срібла, які отримали за різних початкових концентрацій натрій гідроксиду (а) та калібрувальний графік для розрахунку їхнього середнього діаметру (б), який побудований за літературними даними [5–7].



a



б

Рис. 5. СЕМ-зображення (а) та ЕДХ-спектр (б) НЧ срібла.

Під час аналізу експериментальних даних виявили розмір отриманих НЧ срібла залежить від відношення швидкостей утворення та росту зародків (рис. 6).

Очевидно, таку залежність можна пояснити тим, що зі збільшенням швидкості зародження нової фази не тільки збільшується концентрація зародків, а й зменшується їхній критичний радіус, що і призводить до зменшення середнього розміру синтезованих наночастинок.

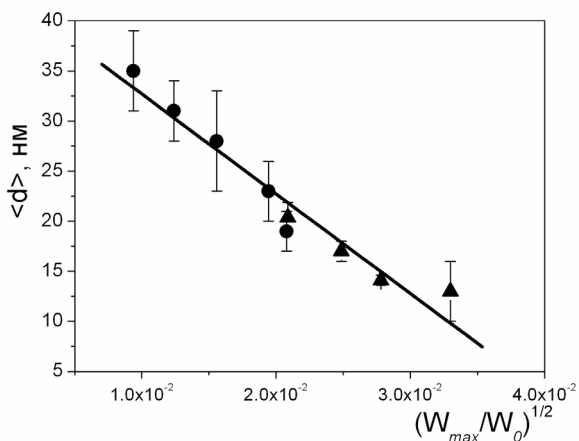


Рис. 6. Залежність середнього діаметра НЧ срібла від кінетичних параметрів процесу: ● – середній діаметр НЧ срібла, отриманий за різних початкових концентрацій натрій гідроксиду; ▲ – середній діаметр НЧ срібла, отриманий за різних початкових концентрацій AgNO_3 .

ВИСНОВКИ

1. З'ясували, що швидкості зародження та росту НЧ срібла лінійно залежать від концентрацій гідроксид-йонів та йонів срібла.
2. Виявили лінійну залежність середнього діаметра отриманих НЧ срібла від співвідношення швидкості росту та швидкості зародження наночастинок в степені 1/2.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Судздалев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
2. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд А.С.* Наночастицы металлов в полимерах. –М.: Химия, 2002. – 672 с.
3. *Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т. Н. 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.
4. *Терская И.Н., Сальников Д.С., Макаров С.В. и др.* Химический синтез стабильных наноразмерных водно-органических дисперсий меди // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. – Т. 44. – №5. – С. 503–505.
5. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю. и др.* Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии 77 (3) 2008 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. и др.* Влияние условий каталитического синтеза наночастиц металлического серебра на их плазмонный резонанс // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – 39, N 1. – С. 8-13.

SUMMARY

Andriy KYTSYA, Yuriy HRYNDA, Yuriy MEDVEDEVSKIKH

KINETIC PECULIARITIES OF THE SILVER NANOPARTICLES SYNTHESIS IN AQUEOUS MEDIA

*L.M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
National academy of sciences of Ukraine
3rd Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine
e-mail: fizximiklviv@gmail.com*

Spherical silver nanoparticles (NPs) were obtained by silver ions reduction with hydrazine in the presence of sodium citrate as a stabilizer. It has been investigated the kinetic regularities of the Silver NPs nucleuses formation and their propagation depending on the starting concentration of the hydroxide ions and silver ions. It was investigated the influence of the synthesis conditions on the average diameter of the obtained silver NPs. It was shown the dependence of the obtained Silver NPs on kinetic parameters of the process.

Keywords: silver nanoparticles, reaction rate.

РЕЗЮМЕ

Андрей КИЦЯ, Юрий ГРИНДА, Юрий МЕДВЕДЕВСКИХ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

*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*

Восстановлением ионов серебра гидразином в присутствии цитрата Натрия в качестве стабилизатора получены сферические наночастицы (НЧ) серебра. Исследованы кинетические закономерности формирования и роста зародышевой НЧ Серебра в зависимости от начальной концентрации гидроксид ионов и ионов Серебра. Исследовано влияние условий синтеза на средний диаметр полученных НЧ Серебра. Показана зависимость размера полученных НЧ Серебра от кинетических параметров процесса.

Ключевые слова: наночастицы серебра, скорость реакции.

Надійшла 16.05.2012.
Після доопрацювання 21.11.2012.
Прийнята до друку 20.02.2013.