

УДК 546.57 + 544.4

В. А. Литвин, Ю. С. Сметенко, І. О. Озівська

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, кафедра хімії та наноматеріалознавства, бульв. Шевченка 81, Черкаси, 18000, Україна, e-mail: litvin_valentina@ukr.net

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ТА МЕХАНІЗМУ ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА, СТАБІЛІЗОВАНИХ СИНТЕТИЧНИМИ ФУЛЬВАТАМИ

Синтезовано наночастинки срібла у реакції відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульвокислотами, одержаними з кверцетину. Спектральні та морфологічні характеристики одержаних наночастинок досліджено методом спектроскопії у видимій області та методом рентгенівської дифракції. Кінетика та механізм формування наночастинок срібла було досліджено методом потенціометрії, який дозволяє здійснювати безпосередній і неперервний контроль витрати йонів срібла в процесі синтезу. Встановлено, що механізм процесу залежить від рН середовища. Зокрема, при високих значеннях рН реакційного середовища має місце гетерогенний механізм, в той час як при низьких рН – гомогенний. Гетерогенний механізм формування наночастинок срібла характеризується наявністю трьох стадій, зокрема: 1) формування мікрочастинок Ag_2O після змішування реагентів, 2) відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульвокислотами з кверцетину на поверхні утворених мікрочастинок Ag_2O , які є гетерогенними центрами нуклеації (дана стадія описується кінетикою нульового порядку), 3) відновлення Ag^+ іонів з розчину на поверхні наночастинок срібла після повного розчинення мікрочастинок Ag_2O (даний процес описується кінетикою першого порядку по Ag^+). Розраховано активаційні параметри для різних стадій формування наночастинок срібла. Проведено потенціометричне дослідження впливу ступеня аерації середовища на процес формування наночастинок срібла.

Ключові слова: потенціометрія, наночастинки срібла, синтетичні фульвокислоти, механізм, кінетика

ВСТУП

Наночастинки срібла є одними з найбільш використовуваних наноматеріалів завдяки їх антимікробним властивостям, високій електропровідності та оптичним характеристикам. В цілому, наночастинки металів можуть бути отримані як фізичними, так і хімічними методами, однак найбільшого поширення набув хімічний підхід, який полягає у відновленні іонів металів різноманітними відновниками як органічного, так і неорганічного походження [1, 2]. Для стабілізації наночастинок використовують полімери, ліганди, тверду матрицю та поверхнево-активні речовини [3]. Перспективними відновлюючими та стабілізуючими агентами є синтетичні гумінові речовини (гумінові та фульвокислоти), які володіють цілим комплексом цінних терапевтичних властивостей і, в поєднанні з унікальними властивостями металічного ядра, дозволяють отримати продукт з посиленими оптичними та терапевтичними властивостями [4, 5]. Численні дослідження показали, що на розмір, морфологію, стійкість і властивості металічних наночастинок значно впливають умови експерименту, кінетика взаємодії іонів металів з відновниками та процеси адсорбції стабілізуючого агента на наночастинках металів. У зв'язку з цим, ви-

вчення закономірностей утворення наночастинок срібла 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, буде сприяти створенню технології направленого одержання наноматеріалів із заданими каталітичними, оптичними та терапевтичними властивостями.

В даній роботі продемонстровано можливість використання іон селективних електродів для дослідження кінетики та механізму реакції відновлення Ag^+ йонів синтетичними фульватами.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для проведення дослідження були використані наступні реактиви: NaOH (х. ч.), HCl (х. ч.), HNO_3 (х. ч.), AgNO_3 (х. ч.), кверцетин (х. ч.), катіоніт КУ-2-8, молекулярний кисень O_2 (одержували електролізом 20% розчину H_2SO_4 з платиновим анодом), бідистильована вода ($\sim 2 \cdot 10^{-6}$ См/см).

Синтетичні фульвокислоти одержували шляхом окиснення кверцетину молекулярним киснем у лужному середовищі за методикою описаною в [6].

Наночастинки срібла одержували шляхом змішування аліквоти розчину, що містить 30 мг синтетичних фульвокислот з кверцетину, 1,5 мл 1 М розчину NaOH та дистильовану воду до загального об'єму 66,5 мл. Реакційну посудину поміщали у нагрітий до заданої температури водяний термостат. При інтенсивному перемішуванні додавали 3,5 мл 0,2 М розчину AgNO_3 .

Спектри поглинання знімали на спектрофотометрі СФ-26, в діапазоні 300-600 нм в кюветах з довжиною оптичного шляху $l = 1$ см.

Рентгенівські дифрактограми синтезованих наночастинок срібла знімали за методом порошку на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 з $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -випромінюванням ($\lambda_{\text{Fe}} = 0,19360$ нм) в діапазоні кутів $2\theta = 20-120^\circ$. Дифрактограми знімалися по точках з кроком $\Delta 2\theta = 0,1^\circ$ при часові накопичення у кожній точці 8 секунд. Розрахунок середніх розмірів наночастинок проводили за формулою Шеррера [7]:

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\cos(\theta) \cdot \sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}}, \quad (1)$$

де D – середній діаметр частинок (нм), λ – довжина хвилі застосованого рентгенівського випромінювання (нм), $\cos(\theta)$ – косинус кута, β – напівширина дифракційної лінії досліджуваного зразка (рад), β_0 – напівширина дифракційної лінії стандарту (рад).

Електронно-мікроскопічні дослідження проводилися на просвічуючому електронному мікроскопі JEM-200A фірми “JEOL” (Японія) при прискорювальній напрузі 200 кВ. При пробопідготовці досліджуваний розчин диспергували на вугільну підложку за допомогою ультразвукового диспергатора “Ultrasonic Disintegrator” UD-20.

Потенціометричне дослідження процесу формування наночастинок срібла проводили на іономері EB-74 з електродною системою, що складалася зі скляного

pH-метричного електроду, срібного індикаторного та аргентум-оксидного електроду порівняння. Необхідність використання аргентум-оксидного електроду порівняння викликана тим, що стандартні електроди типу ЭВЛ є джерелом хлорид-іонів, присутність яких у реакційній суміші не допустима.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Наночастинки срібла одержано хімічним методом, шляхом відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульвокислотами, отриманими окисненням кверцетину. Агрегативна стійкість таких наночастинок в розчині пояснюється наявністю на їх поверхні хемосорбованих молекул синтетичних фульвокислот, які забезпечують стеричне відштовхування між частинками. Крім того, оскільки синтез наночастинок проводиться в лужному середовищі, то агрегативна стійкість обумовлюється також електростатичним відштовхування між частинками за рахунок іонізації в лужному середовищі карбоксильних та фенольних груп, присутніх у структурах синтетичних фульвокислот. Таким чином синтетичні фульвокислоти у синтезі наночастинок срібла виконують двояку функцію: як відновника Ag^+ іонів, так і стабілізатора утворених частинок.

Наявність смуги поглинання при 400 нм свідчить про наявність у розчині наночастинок срібла (рис. 1, а) [3]. Наявність цієї смуги пояснюється явищем поверхневого плазмонного резонансу. Крім того, за кількістю максимумів на спектрі можна зробити висновок про форму утворених наночастинок. Зокрема, в нашому випадку, утворені наночастинки мають сферичну форму, оскільки спостерігається наявність лише одного максимуму [3].

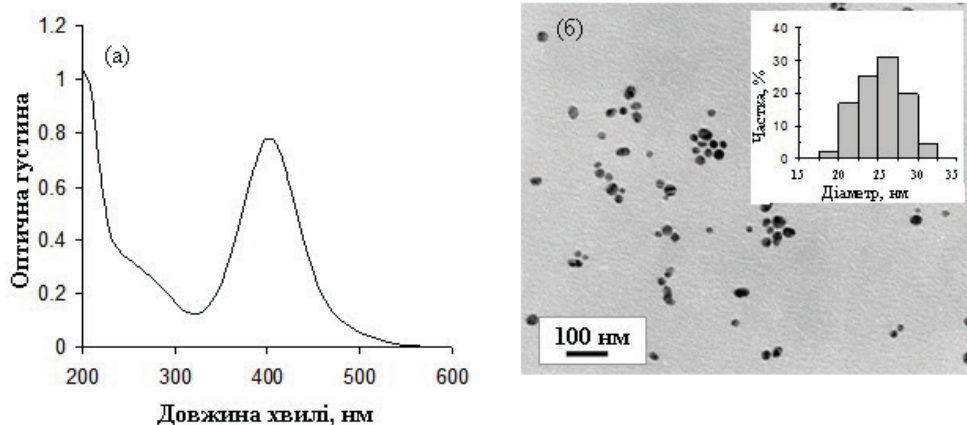


Рис. 1. Спектр поглинання (а) та електронно-мікроскопічний знімок (б) наночастинок срібла, одержаних з використанням синтетичних фульвокислот з кверцетину

Fig. 1. Absorption spectrum (a) and electron microscopic image (b) of silver nanoparticles obtained using synthetic fulvic acids from quercetin

Морфологія та розподіл за розмірами наночастинок срібла, одержаних з використанням синтетичних фульвокислот з кверцетину, були охарактеризовані за допомогою електронної мікроскопії. Встановлено, що в умовах відновного процесу Ag^+ іонів синтетичними фульвокислотами з кверцетину утворюються ізольовані частинки сферичної форми з досить вузьким розподілом за розмірами (рис. 1, б), що добре узгоджується з висновками, отриманими зі спектрів поглинання отриманих наночастинок срібла.

Для встановлення наявності кристалічної фази в одержаному продукті, типу кристалічної ґратки, її параметрів та середнього розміру кристалітів, було знято та проаналізовано рентгенівську дифрактограму (рис. 2).

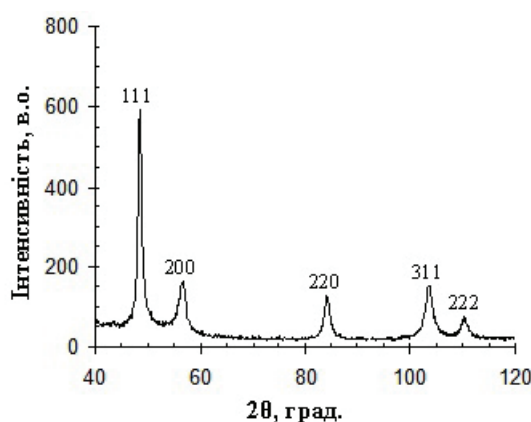


Рис. 2 Дифрактограма наночастинок срібла

Fig. 2. Diffraction pattern of silver nanoparticles

Використовуючи базу даних JCPDS (файл № 89-3722), було встановлено, що максимуми при $48,6^\circ$, $56,8^\circ$, $84,5^\circ$, $104,1^\circ$ і $110,9^\circ$ відповідають площинам (111), (200), (220), (311) і (222). Така структура є характерною для гранецентрованої кубічної решітки металічного срібла.

За розширенням максимумів, з використанням формули Шеррера було розраховано середній діаметр наночастинок срібла, який становить 28 нм. Розраховані параметри кристалічної ґратки, зокрема стала ґратки ($a = 4,070 \text{ \AA}$) та міжплощинна відстань ($d = 0,2352 \text{ нм}$), добре узгоджуються з даними для стандарту (PDF номер 87-0719).

Потенціометричні іон-селективні електроди є зручним інструментом для безпосереднього та безперервного контролю росту наночастинок. Переваги потенціометричного методу дослідження зміни концентрації Ag^+ йонів в процесі формування наночастинок срібла обумовлені швидкою реакцією, низькою вартістю та незалежністю від забарвлення досліджуваного розчину. Оскільки вихідний сигнал срібного іон-селективного електроду відповідає логарифму активності Ag^+ іонів, такий безпосередній потенціометричний контроль зниженні іонів металу в про-

цесі синтезу надає додаткову інформацію про реакцію утворення наночастинок срібла. Срібні іон-селективні електроди особливо корисні для отримання інформації про кінетику процесів на пізніх стадіях росту наночастинок, коли концентрація Ag^+ іонів стає дуже низькою і зміну їх концентрації набагато легше визначити в порівнянні з іншими методами [8, 9]. Тому оцінку рівня Ag^+ та H^+ іонів в розчині протягом процесу формування наночастинок срібла контролювали за допомогою потенціометричного методу.

На рис. 3 представлено потенціометричні криві pH і pAg як функції часу в процесі формування наночастинок срібла з використанням синтетичних фульвокислот з кверцетину в ролі відновника і стабілізатора. Аналіз отриманих залежностей свідчить про стадійність процесу.

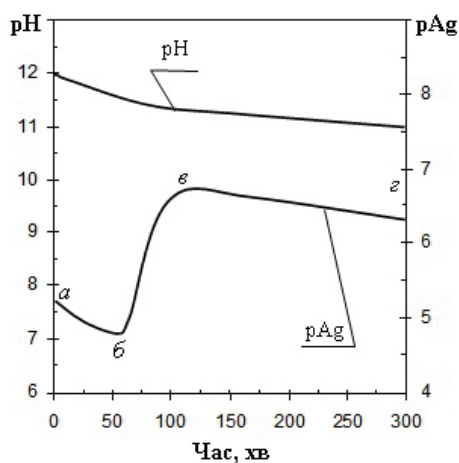
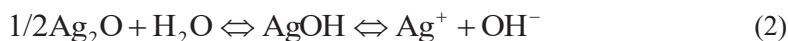


Рис. 3. Потенціометричні криві зміни pH та pAg в процесі відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульвокислотами з кверцетину

Fig. 3. Potentiometric curves of pH and pAg changes in the process of reduction of Ag^+ ions by synthetic fulvic acids from quercetin

При змішуванні Ag^+ іонів з OH^- іонами у присутності синтетичних фульватів спостерігалася поява опалесценції розчину. Такі зміни можуть бути пов'язані з формуванням за вказаних умов мікрочастинок Ag_2O , які виконують роль гетерогенних центрів нуклеації. У водному розчині Ag_2O встановлюється рівновага між мікрофазою Ag_2O та йонами Ag^+ і OH^- :



Враховуючи значення добутку розчинності Ag_2O легко розрахувати, що в сильно лужному середовищі концентрація вільних Ag^+ іонів у розчині знаходиться в діапазоні від $1,95 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $1,95 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Таким чином, мікрочастинки Ag_2O є основним джерелом Ag^+ іонів, які утворюються в результаті їх часткового розчинення. В процесі відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульватами, луг витра-

чається на окиснення ароматичних ядер фульвокислот, що приводить до зміщення рівноваги (1) відповідно до принципу Ле Шательє в бік збільшення концентрації Ag^+ іонів в розчині. Відповідно це приводить до спаду $p\text{Ag}$ на ділянці *ab* потенціометричної кривої (рис. 3). Таким чином, концентрація Ag^+ іонів у розчині на початку процесу формування наночастинок срібла визначається рівновагою процесу (1) і, отже, залежить від концентрації гідроксид-іонів у розчині. На даному етапі відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульвокислотами відбувається на поверхні мікрочастинок Ag_2O , які поступово розчиняються. Візуально на даній стадії спостерігається поступове зникнення опалесценції розчину. Варто відзначити, що чим більше центрів нуклеації мікрокристалів Ag_2O , тим менший розмір будуть мати кінцеві наночастинок срібла.

Перехід від Ag_2O до металічного срібла змінює внутрішнє «навколишнє середовище» вихідних агрегатів Ag_2O і більше молекул фульвокислот мають тенденцію покривати щойно сформовані наночастинок срібла за рахунок взаємодії макромолекул синтетичних фульватів з поверхнею наночастинок [10]. Така трансформація може бути однією з причин розпаду агрегатів Ag_2O . В процесі реакції все більше і більше Ag_2O відновлюється до срібла, і, в кінцевому випадку, агрегати Ag_2O більше не існують в системі. Точка мінімуму на потенціометричних кривих $p\text{Ag}$ (точка б, рис. 3) відповідає повному розчиненню мікрочастинок Ag_2O . До цього моменту 99,8% Ag^+ іонів вже відновлено.

В період від змішування реагентів до повної витрати мікрочастинок Ag_2O відновлення іонів Ag^+ відбувається на поверхні Ag_2O (гетерогенний процес), тому швидкість реакції не залежить від концентрації аргентум(I) оксиду в розчині. Таким чином, ця стадія описується кінетикою нульового порядку за Ag_2O . Тому константу швидкості формування наночастинок срібла на першому етапі (k_0) можна розрахувати за формулою:

$$\frac{dn(\text{Ag}_2\text{O})}{dt} = k_0, \quad (3)$$

де $n(\text{Ag}_2\text{O})$ – це кількість речовини Ag_2O (моль), t – час існування мікрочастинок Ag_2O в системі (с), k_0 – константа швидкості реакції нульового порядку (моль·с⁻¹).

Після того як мікрочастинок Ag_2O повністю розчинилися на потенціометричній кривій спостерігається лінійний ріст $p\text{Ag}$ (ділянка *bc*, рис. 3), що відповідає зменшенню концентрації Ag^+ іонів в системі. На цьому етапі відновлення Ag^+ іонів продовжується на поверхні вже існуючих наночастинок срібла.

Потенціометричний метод дослідження кінетики хімічних реакцій ґрунтується на одержанні та інтерпретації часової залежності величини окисно-відновного потенціалу індикаторного електрода, оборотного до частинок, які беруть участь в досліджуваній реакції [8, 9, 11]. Використання цієї залежності в кінетичних дослідженнях можливе лише тоді, коли швидкість встановлення електродної рівноваги є набагато більшою за швидкість встановлення всіх інших рівноваг у системі за участю потенціал-визначаючих частинок. Система Ag^+/Ag , як відомо, належить до найбільш швидких окисно-відновних систем, що й обумовило використання в наших дослідженнях потенціометричного методу. За умови, що рівновага електрод-

розчин встановлюється швидко, електродний потенціал в системі, яка містить Ag^+ іони, визначається за рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln[\text{Ag}^+], \quad (4)$$

де E – рівноважний потенціал срібного електрода; E_0 – стандартний окисно-відновний потенціал системи Ag^+/Ag^0 ; F – стала Фарадея ($9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль); R – універсальна газова стала ($8,314$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹), T – температура (К).

Визначивши з рівняння (3) логарифм рівноважної концентрації Ag^+ іонів:

$$\ln[\text{Ag}^+] = \frac{(E - E_0) \cdot F}{RT}, \quad (5)$$

і продиференціювавши одержане рівняння за часом, вважаючи сталими концентрації двох інших учасників реакції (OH^- та Ag_n^0), одержимо:

$$\frac{d \ln[\text{Ag}^+]}{dt} = \frac{F}{RT} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{T, \text{OH}^-, [\text{Ag}_n^0]}, \quad (6)$$

Оскільки на ділянці *бв* (рис. 3) експериментальне значення $(\partial E / \partial t)_{T, \text{OH}^-, [\text{Ag}_n^0]} = \text{const}$, то можна записати:

$$\frac{d \ln[\text{Ag}^+]}{dt} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \cdot \frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} = k_1. \quad (7)$$

Отже, лінійна залежність потенціалу від часу матиме місце лише тоді, коли реакція проходить за першим кінетичним порядком за Ag^+ іоном:

$$\frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Ag}^+], \quad (8)$$

де k_1 – константа швидкості реакції першого порядку за Ag^+ іоном.

Константа швидкості реакції відновлення Ag^+ іонів на останній стадії росту нанокластерів можна розрахувати за формулою (6), у яку підставляється значення похідної $(\partial E / \partial t)_{T, \text{OH}^-, [\text{Ag}_n^0]}$, визначеної графічно за кутовим коефіцієнтом нахилу прямої *бв* на графіку залежності ρAg від часу (рис. 3), приймаючи, що $E = 2,303 \cdot (RT/F) \cdot \Delta\rho\text{Ag}$.

Розраховане значення константи швидкості реакції нульового порядку за Ag_2O (k_0) на початковій стадії процесу формування наночастинок (до повного розчинення мікрочастинок Ag_2O) і константи швидкості реакції першого порядку за Ag^+ іоном (k_1) на більш пізніх етапах росту наночастинок (після повного розчинення мікрочастинок Ag_2O) при різних температурах наведені в табл. 1.

Аналіз отриманих значень констант швидкості показав, що швидкість реакції зростає з підвищенням температури, проте ніякого додаткового виходу не спостерігалось при більш високій температурі. Ці дані свідчать про те, що процес може бути легко промотований тепловим механізмом.

Таблиця 1

Константи швидкості для різних стадій формування наночастинок срібла з використанням синтетичних фульвокислот з кверцетину залежно від температури

Table 1

Speed constants for different stages of silver nanoparticles formation using synthetic fulvic acids from quercetin depending on temperature

Початкова стадія			Кінцева стадія		
Константа швидкості нульового порядку $k_0 \cdot 10^7$ (моль \cdot с $^{-1}$)			Константа швидкості першого порядку $k_1 \cdot 10^3$ (с $^{-1}$)		
303 К	313 К	323 К	303 К	313 К	323 К
1,8±0,2	4,3±0,2	12,4±0,3	3,7±0,2	6,4±0,3	8,9±0,2

Відновлення Ag^+ іонів з розчину і ріст наночастинок срібла, комплексно зв'язаних з синтетичними гуміновими речовинами, пов'язані з подоланням енергетичного бар'єру, висоту якого можна розрахувати за рівнянням Арреніуса ($k = A e^{-E_a/RT}$). Значення ентальпії та ентропії активації реакції були розраховані використовуючи рівняння Ейрінга:

$$k = \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger / RT}, \quad (9)$$

де k – константа швидкості реакції, k_B – стала Больцмана ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), T – температура реакції (К), h – стала Планка ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с), R – газова стала ($R = 8,314$ Дж/К \cdot моль), H^\ddagger – ентальпія активації, S^\ddagger – ентропія активації.

Розраховані активаційні параметри для різних стадій формування наночастинок срібла з використанням в ролі відновника і стабілізатора синтетичних гумінових речовин представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Активаційні параметри для різних стадій формування наночастинок срібла з використанням синтетичних фульвокислот з кверцетину

Table 2

Activation parameters for different stages of formation of silver nanoparticles using synthetic fulvic acids from quercetin

Початкова стадія			Кінцева стадія		
E_a , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/К \cdot моль	E_a , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/К \cdot моль
87,2±2,6	83,5±1,6	-96,6±3,1	44,2±2,3	40,3±1,6	-155,9±2,6

В кінці синтезу золю срібла майже вся кількість введених Ag^+ іонів була у формі наночастинок, що відображає значну відновну здатність синтетичних фульвокислот з кверцетину.

Аналіз впливу температури на динаміку зміни pAg в системі в процесі синтезу наночастинок срібла показав, що процес відновлення Ag^+ іонів синтетичними фульватами, незалежно від температури, включає всі, описані вище, стадії. Температура впливає лише на швидкість реакції, прискорюючи перебіг процесу (рис. 4).

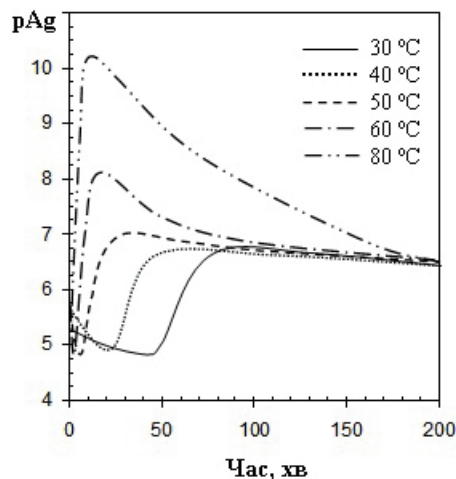


Рис. 4. Потенціометричне дослідження динаміки зміни pAg в процесі синтезу наночастинок срібла при різних температурах

Fig. 4. Potentiometric study of the dynamics change of pAg in the synthesis of silver nanoparticles at different temperatures

Незначне зниження pAg, що відповідає збільшенню концентрації Ag^+ іонів в розчині, спостерігається на кінцевій стадії синтезу наночастинок (ділянка *вг*, рис. 3), причому це зниження виражається сильніше при підвищенні температури синтезу (рис. 4). Причиною даного явища може бути окиснення наночастинок срібла молекулярним киснем. Доказом реальності даного припущення можуть бути результати експерименту проведеного за допомогою відцентрової ультрафільтрації та атомно-абсорбційної спектроскопії, представлені в роботі [12]. Автори роботи [12] показали теоретично і експериментально підтвердили, що при рівноважній з повітрям концентрації O_2 у водному розчині, окиснення наночастинок спостерігається в усьому діапазоні значень рН. Загальне рівняння процесу окиснення включає H^+ іони:



Чутливість наночастинок срібла до атмосферного кисню була також відмічена в роботі [12] на основі спектрофотометричного дослідження формування золю срібла з використанням поліетиленіміну.

Потенціометричне дослідження впливу кисню на кінетику зміни pAg в системі проводили при 30 °C в установці, конструкція якої давала можливість пропускати газ через реакційну посудину. На рис. 5 представлені кінетичні криві синтезу наночастинок срібла в атмосфері азоту та в атмосфері повітря.

Аналіз отриманих кінетичних кривих формування наночастинок срібла в атмосфері азоту та у присутності кисню повітря не мають принципових відмінностей. Різниця спостерігається лише на кінцевій частині кривої, зокрема, на кривій

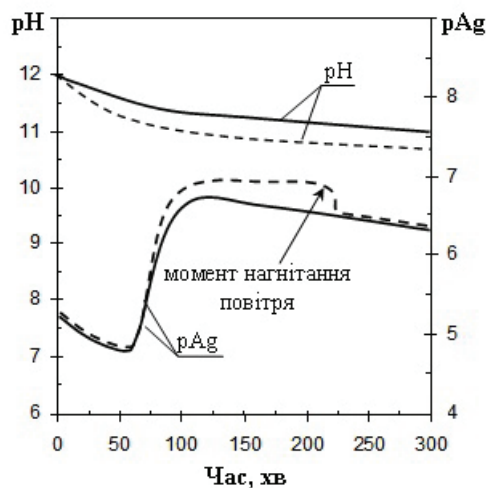


Рис. 5. Потенціометричні криві зміни pAg та pH в процесі синтезу наночастинок срібла: в атмосфері повітря (суцільна лінія) і в атмосфері азоту (пунктирна лінія)

Fig. 5. Potentiometric curves of changes of pAg and pH in the process of synthesis of silver nanoparticles: in air atmosphere (solid line) and in nitrogen atmosphere (dotted line)

отриманій в атмосфері азоту, значення pAg залишається незмінним, в той час як на кривій отриманій в присутності кисню повітря спостерігається поступове зниження pAg . Для перевірки впливу кисню на даний етап формування наночастинок срібла було введено в систему кисень, що привело до різкого зниження pAg . Даний ефект зумовлений взаємодією наночастинок срібла з киснем, що призводить до їх часткового розчинення і, отже, збільшення концентрації Ag^+ іонів в розчині.

Потенціометричним методом було досліджено також вплив концентрації лугу в реакційному середовищі на механізм реакції. Якщо кількість введеного в реакційне середовище лугу дорівнювала кількості необхідній лише для іонізації кислотних груп синтетичних фульвокислот (без надлишку), то значення pH системи складало ~ 7 . В таких нейтральних умовах Ag_2O не утворюється в системі і формування наночастинок срібла відбувається за гомогенним механізмом. На користь такого механізму свідчить і характер потенціометричної кривої витрачання Ag^+ іонів в ході процесу відновлення (рис. 6), на якій відсутня точка мінімуму характерна для гетерогенного процесу формування ядра. Певну особливість має і зміна pH розчину в процесі синтезу, який швидко зменшується майже на 3 одиниці. Гомогенний механізм формування ядер характеризується високим енергетичним бар'єром, про що свідчить дуже повільне підвищення pAg в процесі формування наночастинок срібла.

При достатній кількості лугу формування наночастинок срібла відбувається за гетерогенним механізмом на поверхні *in-situ* сформованих нанокристалів Ag_2O ,

як було показано на рис. 3. Порівняно з гомогенним механізмом утворення ядра, енергетичний бар'єр утворення початкових срібних ядер легко долається в гетерогенному процесі.

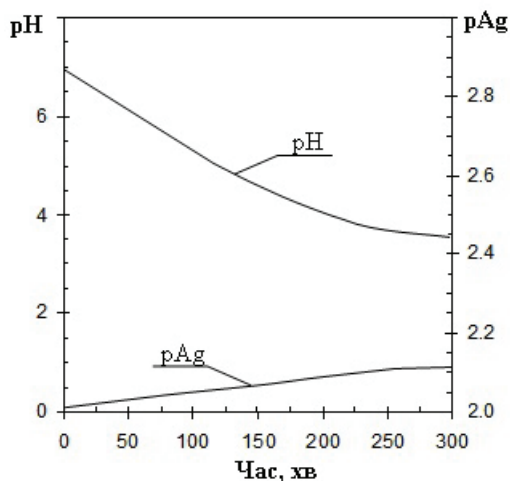


Рис. 6. Потенціометричні криві зміни pH і pAg в процесі синтезу наночастинок срібла при низьких концентраціях луку (pH < 7)

Fig. 6. Potentiometric curves of pH and pAg in the process of synthesis of silver nanoparticlealkali concentrations (pH < 7)

ВИСНОВКИ

Синтезовано наночастинок срібла хімічним методом з використанням синтетичних фульвокислот з кверцетину у ролі відновника Ag^+ йонів та стабілізатора утворених наночастинок. Наявність в розчині наночастинок срібла підтверджено наявністю у спектрі поглинання максимуму при 400 нм, що обумовлено явищем поверхневого плазмонного резонансу. Параметри кристалічної ґратки ($a_0 = 4,070 \text{ \AA}$, $d = 0,2352 \text{ нм}$) було розраховано з використанням методу рентгєнівської дифракції. Середній розмір наночастинок, розрахований за формулою Шеррера, становить 28 нм. Показано ефективність використання прямої потенціометрії у дослідженні кінетики та встановлення механізму процесу формування наночастинок срібла. Встановлено, що механізм процесу залежить від pH середовища. Зокрема, при високих значеннях pH реакційного середовища має місце гетерогенний механізм, в той час як при низьких pH – гомогенний. Гетерогенний механізм формування наночастинок срібла характеризується наявністю трьох стадій, зокрема: 1) формування мікрочастинок Ag_2O після змішування реагентів, 2) відновлення Ag^+ йонів синтетичними фульвокислотами з кверцетину на поверхні утворених мікрочастинок Ag_2O , які є гетерогенними центрами нуклеації (дана ста-

дія описується кінетикою нульового порядку), 3) відновлення Ag^+ іонів з розчину на поверхні наночастинок срібла після повного розчинення мікрочастинок Ag_2O (даний процес описується кінетикою першого порядку по Ag^+).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Song K. C., Lee S. M., Park T. S., Lee B. S. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method // Korean J. Chem. Eng. – 2009. – Vol. 26, N1. – P. 153-155. <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0024-y>
2. Yaqoob A. A., Umar K., Ibrahim M. N. M. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications – a review // Appl. Nanosci. – 2020. – Vol. 10. – P. 1369-1378. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01318-w>
3. Krutyakov 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, N3. – P. 233-257. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751>
4. Sal'nikov D. S., Pogorelova A. S., Makarov S. V., Vashurina I. Yu. Silver ion reduction with peat fulvic acids // Russ. J. Appl. Chem. – 2009. – Vol. 82, N4. – P. 545-548. <https://doi.org/10.1134/S107042720904003X>
5. Litvin V. A., Minaev B. F. Spectroscopy study of silver nanoparticles fabrication using synthetic humic substances and their antimicrobial activity // Spectrochim. Acta, Part A. – 2013. – N108. – P. 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.01.049>
6. Litvin V. A., Njoh R. A. Quercetin as a precursor in the synthesis of analogues of fulvic acids and their antibacterial properties // Voprosy Khimii i Khim. Tekhnol. – 2021. – N2. – P. 56-64. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-56-64>
7. Bharani M., Karpagam T., Badrinarayanan V., Gayathiri G., Lakshmi Priya K. Synthesis and characterization of silver nano particles from wrightia tinctoria // Int. J. Appl. Biol. Pharm. Technol. – 2012. – Vol. 3, N1. – P. 58-63.
8. Окредметрія. Под общ. ред. Б. П. Никольского. – Л.: Химия, 1975. – С. 291-299.
9. Chumbimuni-Torres K. Y., Bakker E., Wang J. Real-time probing of the growth dynamics of nanoparticles using potentiometric ion-selective electrodes // Electrochem. Commun. – 2009. – Vol. 11, N10. – P. 1964-1967. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.08.029>
10. 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. <https://doi.org/10.1021/la200013z>
11. Liu J., Hurt R. H. Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids // Environ. Sci. Technol. – 2010. – Vol. 44. – P. 2169-2175. <https://doi.org/10.1021/es9035557>
12. Henglein A. Colloidal silver nanoparticles: photochemical preparation and interaction with O_2 , CCl_4 , and some metal ions // Chem. Mater. – 1998. – Vol. 10. – P. 444-450. <https://doi.org/10.1021/cm970613j>

Стаття надійшла до редакції 24.06.2021

В. А. Литвин, Ю. С. Сметенко, І. О. Озівська

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, кафедра хімії і наноматеріалознавства, бульв. Шевченка 81, Черкаси, 18000, Україна, e-mail: litvin_valentina@ukr.net

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ФУЛЬВАТАМИ

Синтезированы наночастицы серебра в реакции восстановления Ag^+ ионов синтетическими фульвокислотами, полученными из кверцетина. Спектральные и морфологические характеристики полученных наночастиц исследованы методом спектроскопии в видимой области и методом рентгеновской дифракции. Кинетика и механизм формирования наночастиц серебра были исследованы методом потенциометрии, который

позволяет осуществлять непосредственный и непрерывный контроль расхода ионов серебра в процессе синтеза. Установлено, что механизм процесса зависит от pH среды. В частности, при высоких значениях pH реакционной среды имеет место гетерогенный механизм, в то время как при низких pH – гомогенный. Гетерогенный механизм формирования наночастиц серебра характеризуется наличием трех стадий, в частности: 1) формирование микрочастиц Ag_2O после смешивания реагентов; 2) восстановление Ag^+ ионов синтетическими фульвокислотами с кверцетина на поверхности образованных микрочастиц Ag_2O , которые являются гетерогенными центрами нуклеации (данная стадия описывается кинетикой нулевого порядка); 3) восстановление Ag^+ ионов из раствора на поверхности наночастиц серебра после полного растворения микрочастиц Ag_2O (данный процесс описывается кинетикой первого порядка по Ag^+). Рассчитаны активационные параметры для различных стадий формирования наночастиц серебра. Проведено потенциметрическое исследования влияния степени аэрации среды на процесс формирования наночастиц серебра.

Ключевые слова: потенциметрия, наночастицы серебра, синтетические фульвокислоты, механизм, кинетика

V. A. Litvin, Y. S. Smetenko, I. O. Ozivska

Bohdan Khmelnytsky National University, Department of Chemistry and Nanomaterials Science, blvd. Shevchenka 81, Cherkasy, 18000, Ukraine, e-mail: litvin_valentina@ukr.net

POTENTIOMETRIC STUDY OF KINETICS AND MECHANISM FORMATION OF SILVER NANOPARTICLES STABILIZED BY SYNTHETIC FULVATES

Silver nanoparticles are actively studied due to their unique properties and wide use in various fields. In this study, silver nanoparticles were obtained by reacting Ag^+ ions with synthetic fulvic acids derived from quercetin. Synthetic fulvic acids perform a dual function: a reducer of silver ions and a stabilizer of the formed nanoparticles. The presence of silver nanoparticles in the solution is confirmed by the presence of a maximum in the absorption spectrum at 400 nm, which is due to the phenomenon of surface plasmon resonance. The parameters of the crystal lattice were established using the X-ray diffraction method. The average nanoparticle size calculated by the Scherrer formula is 28 nm. The kinetics and mechanism formation of silver nanoparticles were studied by potentiometry, which allows direct and continuous control of the consumption of silver ions in the synthesis process. It is established that the mechanism of the process depends on the pH of the medium. In particular, at high pH values of the reaction medium there is a heterogeneous mechanism, while at low – homogeneous. The heterogeneous mechanism of formation of silver nanoparticles is characterized by the presence of three stages, in particular: 1) formation of Ag_2O microparticles after mixing reagents, 2) reduction of Ag^+ ions by synthetic fulvic acids from quercetin on the surface of formed Ag_2O microparticles, which are heterogeneous nucleation centers. 3) reduction of Ag^+ ions from solution on the surface of silver nanoparticles after complete dissolution of Ag_2O microparticles (this process is described by first-order kinetics by Ag^+). Activation parameters for different stages of silver nanoparticle formation using quercetin fulvic acids were calculated. A potentiometric study of the influence of the degree of aeration of the medium on the kinetics of changes in the pAg system was performed.

Keywords: potentiometry, silver nanoparticles, synthetic fulvic acids, mechanism, kinetics

REFERENCES

1. Song K. C., Lee S. M., Park T. S., Lee B. S. *Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method*. Korean J. Chem. Eng., 2009, vol. 26, no 1, pp. 153-155. <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0024-y>
2. Yaqoob A. A., Umar K., Ibrahim M. N. M. *Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications – a review*. Appl. Nanosci, 2020, no 10, pp. 1369-1378. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01318-w>
3. Krutyakov 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, no 3, pp. 233-257. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751>
4. Sal'nikov D. S., Pogorelova A. S., Makarov S. V., Vashurina I. Yu. *Silver ion reduction with peat fulvic acids*. Russ. J. Appl. Chem., 2009, vol. 82, no 4, pp. 545-548. <https://doi.org/10.1134/S107042720904003X>
5. Litvin V. A., Minaev B. F. *Spectroscopy study of silver nanoparticles fabrication using synthetic humic substances and their antimicrobial activity*. Spectrochim. Acta, Part A., 2013, no 108, pp. 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.01.049>
6. Litvin V. A., Njoh R. A. *Quercetin as a precursor in the synthesis of analogues of fulvic acids and their antibacterial properties*. Voprosy Khimii i Khim. Tekhnol., 2021, no. 2, pp. 56-64. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-56-64>
7. Bharani M., Karpagam T., Badrinarayanan V., Gayathiri G., Lakshmi Priya K. *Synthesis and characterization of silver nano particles from wrightia tinctoria*. Int. J. Appl. Biol. Pharm. Technol., 2012, vol. 3, no 1, pp. 58-63.
8. *Oxredmetry*. Ed. B. P. Nikolsky, Leningrad, Khimiya, 1975, pp. 291-299. (in Russian)
9. Chumbimuni-Torres K. Y., Bakker E., Wang J. *Real-time probing of the growth dynamics of nanoparticles using potentiometric ion-selective electrodes*. Electrochem. Commun., 2009, vol. 11, no 10, pp. 1964-1967. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.08.029>
10. 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, pp. 5047-5053. <https://doi.org/10.1021/la200013z>
11. Liu J., Hurt R. H. *Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids*. Environ. Sci. Technol., 2010, vol. 44, pp. 2169-2175. <https://doi.org/10.1021/es9035557>
12. Henglein A. *Colloidal silver nanoparticles: photochemical preparation and interaction with O₂, CCl₄ and some metal ions*. Chem. Mater., 1998, vol. 10, pp. 444-450. <https://doi.org/10.1021/cm970613j>