

Fitting or Description of Agglomeration Kinetics Based on Some Similarities to Adsorption Demonstrated Using Thiosulfates and Silver Nanoparticles (Prokládání nebo popis kinetiky aglomerace založený na některých podobnostech s adsorpcí demonstrovaných na thiosulfátu a nanočásticích stříbra)

Ladislav Novotný

University Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Department of Environmental and Chemical Engineering, Studentská 573, CZ-532 10 Pardubice, Czech Republic,
E-mail: nvt.l@seznam.cz

Abstract

New way of fitting time-dependence of the size of silver (nano)particles in aqueous solutions was discussed. New possibilities of fitting and evaluation of kinetics aggregation utilizing the recently proposed expressions (relations) and isotherms were described. Useful similarities between processes based on the electrosorption of thiosulfate on the mercury polarizable electrode at constant potential and the agglomeration of silver nanoparticles were presented.

Key words: Adsorption/Electrosorption, Agglomeration, Kinetics of Growth, Silver Nanoparticles.

Úvod

Studium vodných roztoků obsahujících submikro- a nanočástice je předmětem zájmu řady aktuálních směrů výzkumu i praxe. Zahrnuje i výzkum roztoků obsahujících částice submikro- a nanostříbra (dále označované též jednotně jen nAg) ^{1,2}. Je známo, že stav připravovaných roztoků závisí na způsobu přípravy, jeho historii a časově závislým změnám, které nastaly. Významnou roli přitom hraje kinetika probíhajících změn. V případě nAg se například ukázalo, že jednou z cest jak připravovat prakticky významné roztoky obsahující částice o velikosti v řádu desítek a stovek nm je připravit zásobní roztok o vysoké koncentraci nAg a ten pak do příslušného stupně zředit, nejlépe k tomu vhodnými roztoky o určeném složení. Vzniklý počáteční stav a jeho následné časově závislé změny lze pak studovat např. pomocí fyzikálně-chemických metod. Mezi závislosti základního významu patří přitom průběžné sledování změn velikosti nAg na čase. Vlivem času dochází v roztoku k agregaci nAg, přičemž je velikost agregátů v daném čase závislá především na výchozím obsahu stříbra. Studium kinetiky růstu nAg umožňuje pak určit nebo odhadnout např. výchozí velikost (průměr D_0) jejich průměrnou „střední“ velikost a odpovídající „střední“ dobu jejich života a v neposlední řadě i přibližný limitní průměr D_m nAg dosažený po dostatečně dlouhé době. Experimentální určování velikosti (průměr D) nAg a zmíněných parametrů (většinou s využitím optických metod, STM-AFM ap.) bývá poměrně náročné. Kvůli zefektivnění výsledků měření a jejich praktickému využití je proto žádoucí hledat vhodné způsoby prokládání těchto experimentálních dat a vyhodnocování parametrů získaných závislostí. Cílem tohoto sdělení je přispět v tomto směru k řešení uvedené problematiky.

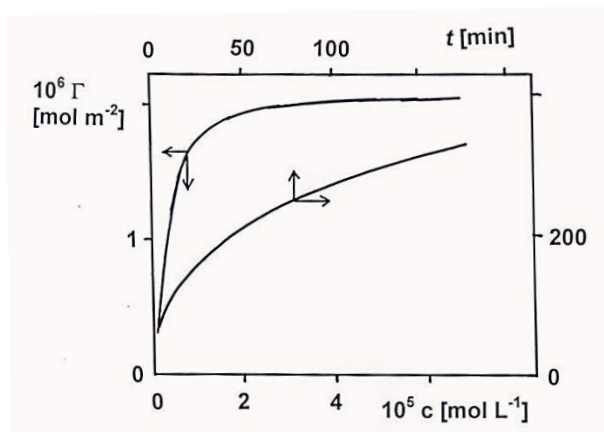
Experimentální část

Adsorpční data týkající se elektrosorpce thiosíranu byla získána pomocí elektrokapilárních měření a laboratorní aparatury pro měření technikou doby kapky s řízenou akumulací ³. Součástí aparatury byl stojan počítačového eko-tribo polarografu s příslušenstvím (ECO-TREND PLUS, Praha). Zhotovená vřetenovitá kapilára poskytovala dobu kapky okolo 70 s, a byla polarizována proti nasycené kalomelové elektrodě při laboratorní teplotě 298 K. Výsledky ^{1,2} týkající se průměrů D nAg byly získány pomocí měření dynamického rozptylu světla pomocí ZetaPALS Potential Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation, USA) Zásobní roztok obsahující 1 mM nAg byl připraven redukcí AgNO_3 pomocí glukózy ve

vodném roztoku o složení 2 mM CaCl₂; 0,5 mM MgSO₄; 0,77 mM NaHCO₃; 0,075 mM KCl; pH bylo 8. Použitá demineralizovaná voda vykazovala vodivost lepší než 0,1 μS a chemikálie (Sigma-Aldrich) byly čistoty p. a.

Výsledky a diskuse

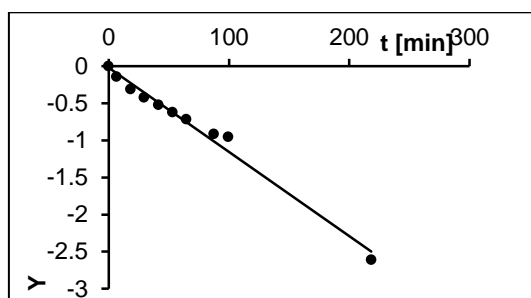
Závislost průměru D částic nAg na čase t (Obr. 1) vykazovala podobný průběh, jaký bývá pozorován u adsorpčních izoterm, kde se vynáší povrchová koncentrace sledované povrchově aktivní látky (např. S₂O₃²⁻) proti její objemové koncentraci c v roztoku. Lze odvodit, že podobně je tomu i u průběhů $\Gamma - t$ při konstantním c , zaznamenáváme-li čas např. od okamžiku vytvoření elektrody. Lze to vysvětlit vzájemnou podobností procesů absorpce a aglomerace, u nichž převažuje zpočátku proces hromadění látky, který je s rostoucím t následován postupně se projevující procesem desorpce nebo deaglomerace.



Obr. 1. Příklad průběhu $\Gamma - c$ pro adsorpci S₂O₃²⁻ a $D[\text{nm}] - t$ pro aglomeraci 10 μM nAg.

Při vyhodnocování kinetiky aglomerace se však dosud téměř výhradně využívá^{1,2} naopak typu rov. (1), která odpovídá představě modelu kinetiky 1. řádu (ačkoliv se patrně jedná o aproximaci).

$$y = \ln[(D_m - D)/(D_m - D_0)] = -kt \quad (1)$$



Obr. 2. Příklad linearizace dat pro aglomeraci při 10 μM nAg dle rov. (1).

Postupně různě volené hodnoty parametru D_0 poskytly optimální korelační koeficient linearizace dle rov. (1) v rozmezí $D_0 = 40 - 60$ nm. Ukázalo se, že získané časové závislosti lze prokládat též výrazem typu adsorpční izotermy rov. (2)

$$Z = \ln \frac{Y}{(1-Y)t} = \sum_{i=0}^n A_i Y^i, \quad (2)$$

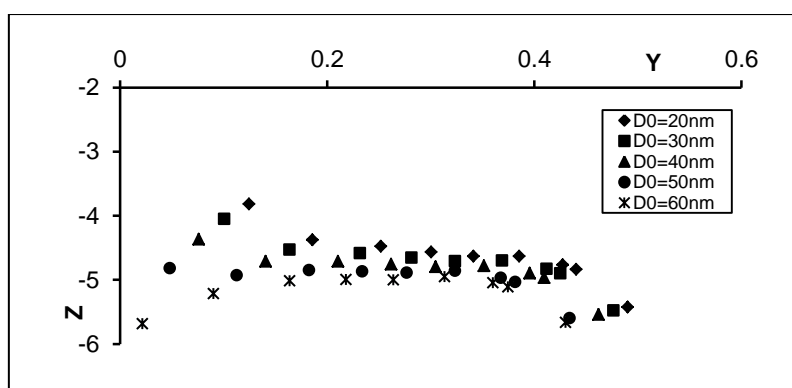
$$Y = \frac{\Delta D}{\Delta D_m}; \Delta D = D - D_0; \Delta D_m = D_m - D_0; x = t \text{ or } \Delta t,$$

kde Y značilo v případě adsorpce stupeň pokrytí elektrody (I/I_m) a v případě nAg relativní změnu průměru částice mezi počátečním průměrem D_0 a limitním průměrem D_m . Pro případ adsorpce byla tak získána např. rov. (3).

$$Z = -0,0315Y^2 + 2,0448Y + 11,491; R^2 = 0,9908 \quad (3)$$

Pro aglomeraci poskytlo vynášení veličiny Z proti Y Obr. 3. Optimální průběh této závislosti byl získán při $D_0 = 50 \text{ nm}$ a odpovídal rov. (4). Takto nalezená hodnota D_0 souhlasila s předchozími výsledky měření STM-AFM².

$$Z = -79,607Y^3 + 48,217Y^2 - 8,3474Y - 4,5064; R^2 = 0,9595 \quad (4)$$



Obr. 3. Závislosti Z vs. Y pro různé hodnoty D_0 , při $10 \mu\text{M}$ nAg.

Závěr

Vyhodnocování popsaných výsledků ukázalo alternativní využitelnost výrazu typu (2) pro prokládání $D - t$ závislostí, odpovídajících kinetice aglomerace nAg. Umožnilo též upřesnit hodnotu D_0 vypočtenou z průběhu D vs. t .

Poděkování

Tato práce vznikla s podporou projektu MSMT č. SGS_2016_002.

Literatura

1. Opršal J., Knotek P., Pouzar M., Palarčík J., Novotný L.: Chem. Listy 107, 386 (2013).
2. Novotný L., Opršal J., Petráňková R., Kabutey A., Pouzar M.: Anal. Lett. 49, 152 (2016).
3. Novotný L.: *DrSc.-Disertační práce*. Akademie věd České Republiky, Praha 1998.