

УДК 546.55/.59:544.773.422:544.653.2/.3

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ЗОЛЕЙ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

А.В. Коршунов, Д.О. Перевезенцева, Т.В. Коновчук, Е.В. Миронец

Томский политехнический университет
E-mail: korshunov@tpu.ru

Исследовано электрохимическое поведение золей серебра и золота, полученных на углеродсодержащих электродах путем химического восстановления в растворах в отсутствие высокомолекулярных стабилизаторов. Показана зависимость соотношения окисленной и восстановленной форм металла в золях от условий их получения и продолжительности хранения. Установлена природа электрохимического сигнала в золях, обусловленная совместным участием в электродном процессе окисленной формы металла и частиц дисперсной фазы. Показано влияние дисперсного состава золей на величину тока анодного растворения после предварительного накопления в режиме инверсионной вольтамперометрии. На основе результатов расчетов показано, что содержание окисленной формы металла в золе определяется природой металла и условиями получения золя.

Ключевые слова:

Золи серебра и золота, восстановление в растворах, борогидрид и цитрат натрия, дисперсность, электрохимическая активность, вольтамперометрия, углеродсодержащие электроды.

Key words:

Silver and gold sols, reduction in solutions, sodium borohydride and citrate, dispersivity, electrochemical activity, voltammetry, carbon-based electrodes.

Введение

Наночастицы серебра и золота (и других металлов) являются объектом интенсивного изучения в связи с их особыми свойствами (электрофизическими, оптическими, каталитическими), отличающимися от свойств компактного металла. Это обусловлено увеличением числа атомов металла на поверхности частиц по сравнению с числом атомов в объеме [1]. Широкое применение наночастиц Ag и Au связано с использованием их для модифицирования электродов в электроанализе [2], созданием высокочувствительных электрохимических сенсоров и биосенсоров [2, 3], использованием наночастиц для адресной доставки лекарств и в составе лекарственных препаратов [3], разработкой топливных элементов [4].

Принято считать, что золи металлов (в том числе и благородных) представляют собой системы, содержащие металл в восстановленной форме, то есть только в виде наночастиц металла, хотя наличие ионов в золях (например, ионов Ag^+ в золях серебра [5]) влияет на их характеристики. В подавляющем большинстве работ, посвященных получению и изучению свойств золей Ag и Au, прене-

брегают присутствием в них металла в ионной форме. Использование диализа для очистки золей, как правило, позволяет снизить лишь концентрацию ионов сопутствующих электролитов, не принимающих непосредственного участия в процессе формирования металлических частиц и индифферентных по отношению к последним.

Применение широкого круга высокомолекулярных стабилизаторов (углеводов, полиолов, тиолов, солей тетраалкиламмония, алкилсульфонатов и др. [6, 7]), адсорбирующихся на поверхности частиц дисперсной фазы золя, приводит к неопределенности трактовки размерных зависимостей, наблюдаемых в процессах с участием частиц металлов. Нужно отметить, что, несмотря на большое число работ по получению наночастиц Ag и Au через стадию образования золя и их применению, детального исследования влияния дисперсности золей на их электрохимическую активность не проводилось, роль частиц дисперсной фазы золей в электродном процессе неясна. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния дисперсности золей Ag и Au на их электрохимическое поведение.

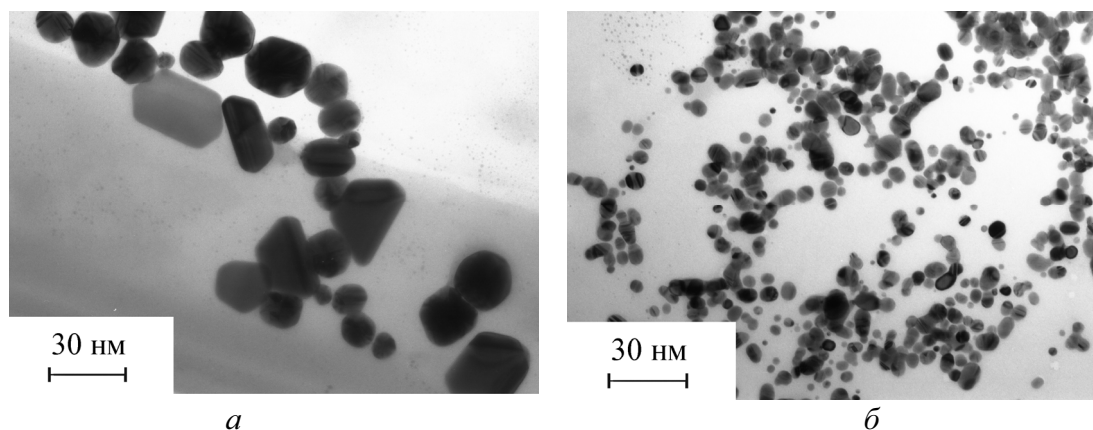


Рис. 1. Микрофотографии частиц Ag в составе золей, полученных путем восстановления 0,1 мМ AgNO₃ с использованием цитрата (а) и борогидрида (б) натрия

Материалы и методы исследования

Золи Ag и Au получали путем химического восстановления AgNO₃ и HAuCl₄, соответственно, в растворах с использованием борогидрида (Б-золи) и цитрата (Ц-золи) натрия [8, 9]. Растворы реагентов смешивали в мольном соотношении металл:восстановитель от 1:1 до 1:40 таким образом, чтобы концентрации Ag⁺ и AuCl₄⁻ в исходных смесях составляли (1...5)·10⁻⁴ М. Используемые в работе реагенты соответствовали квалификации «х.ч.», растворы готовили на дистиллированной воде. Приготовление золей проводили при температуре 20 °С, а также при нагревании смесей реагентов при 50...100 °С в течение 5...30 мин, стабилизаторы золей не применяли. После получения золи хранили в закрытой посуде при температуре 20 °С.

Характеристики золей определяли с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JSM-5500), спектрофотометрии (СФ-256), рН-метрии (рН-150 М), кондуктометрии (АНИОН-4100). Распределение частиц дисперсной фазы золей по размерам определяли по данным ПЭМ. Электрохимическое поведение золей изучали с использованием методов циклической и инверсионной (ИВА) вольтамперометрии. В работе использовали трехэлектродную ячейку, рабочим электродом являлся твердый углеродсодержащий электрод (графитовый, стеклоуглеродный [10]), электродом сравнения — нас. х.с.э., вспомогательным электродом — Pt. Циклические вольтамперограммы регистрировали при помощи потенциостата ПИ-50-1 при линейной развертке потенциала в интервале +1,0...–0,8 В со скоростью 30...100 мВ/с.

В режиме ИВА (полярограф ПУ-1) предварительное накопление проводили при потенциалах $E_{cl} = -(1,0...0,8)$ В в течение $\tau_{cl} = 1...3$ мин, далее регистрировали вольтамперограмму при линейно возрастающем потенциале электрода до +1,0 В. Значения потенциалов в работе приведены относительно нас. х.с.э. В контрольном эксперименте использовали 0,1...0,5 мМ растворы AgNO₃ и HAuCl₄. Эксперимент проводили при естественной аэрации и при

деаэрировании растворов азотом. Очистку поверхности рабочих электродов проводили механическим и электрохимическим способами. В качестве фоновых электролитов при изучении золей Ag использовали 0,001...0,1 М NaClO₄, золей Au — 0,001...0,1 М HCl. Расчет активностей окисленных форм Ag(I) и Au(III) в водных растворах в зависимости от рН проводили с использованием программы [11]. Изучено изменение характеристик золей с течением времени при хранении, а также при центрифугировании (5...16 тыс. об/мин).

Обсуждение результатов

Исследуемые золи представляют собой окрашенные высокодисперсные системы. В зависимости от мольного соотношения металл : восстановитель в исходной реакционной смеси и условий получения окраска золей Ag изменяется от светло-желтой до коричневой, золей Au — от розовой до синей. Золи Ag являются устойчивыми системами и в отсутствие стабилизаторов могут храниться длительное время (в течение нескольких месяцев). Золи Au менее устойчивы, процесс коагуляции в них протекает значительно интенсивнее. Кроме того, в отличие от золей Ag золи золота не обладают бактерицидным действием и при необходимости длительного хранения требуют стерилизации.

Характеристики дисперсной фазы золей определяли при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии и спектрофотометрии. Судя по данным ПЭМ, форма и размеры частиц в исследуемых золях зависят от типа восстановителя: дисперсность золей, полученных с использованием борогидрида, выше, чем у цитратных золей (рис. 1, 2). Для золей Au характерен более узкий интервал распределения частиц по размерам, форма частиц близка к сферической, в Б-золях большая доля приходится на фракцию частиц с $d < 5$ нм (рис. 2). Частицы серебра в золях относительно крупнее, чем частицы Au, для них характерен более широкий интервал распределения по размерам. Форма частиц Ag отклоняется от сферической, для Ц-золей характерно присутствие окристаллизован-

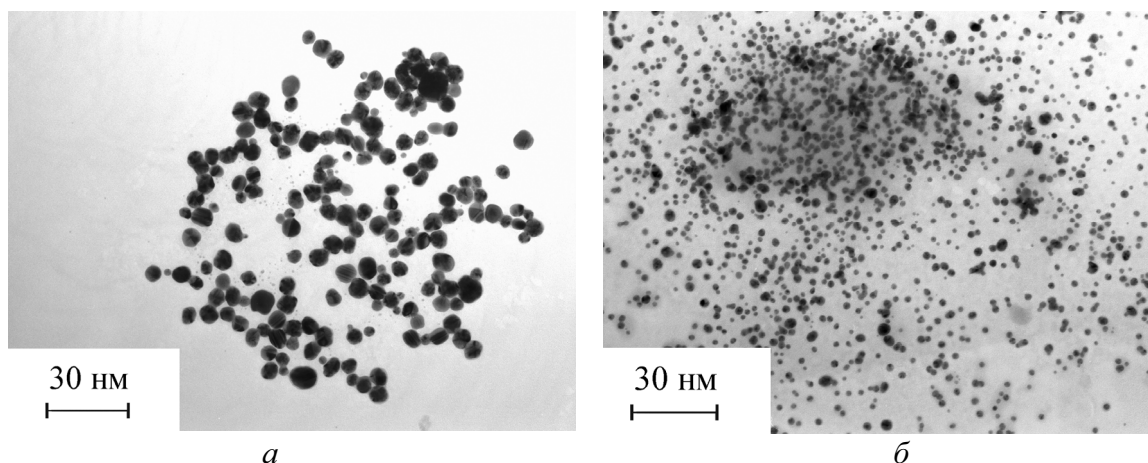


Рис. 2. Микрофотографии частиц Au в составе золей, полученных путем восстановления 0,5 мМ HAuCl_4 с использованием цитрата (а) и смеси борогидрида и цитрата (б) натрия

ных частиц призматической формы с размерами 30...50 нм (рис. 1). Результаты дифракции электронов свидетельствуют о кристаллической структуре частиц в исследуемых золях.

В УФ- и видимой области спектра для золей металлов характерны максимумы поглощения, обусловленные проявлением эффекта поверхностного плазмонного резонанса [12]: для желтых золей Ag характерен максимум поглощения в области 400 нм, для розовых золей Au — в области 530 нм (рис. 3). Положение и форма максимума зависит от размеров и формы частиц дисперсной фазы, степени их агрегированности [12]. В случае узкого распределения частиц по размерам ширина максимума уменьшается; при длительном хранении золей в них протекают процессы агрегирования и роста частиц, что приводит к увеличению ширины максимумов поглощения и появлению в спектрах дополнительных максимумов в длинноволновой области [12]. Так, в спектрах малоустойчивых синих золей Au наблюдается плечо при 600...730 нм, что свидетельствует о широком интервале распределения частиц по размерам и присутствии в золе относительно крупных (~100 нм) агрегатов.

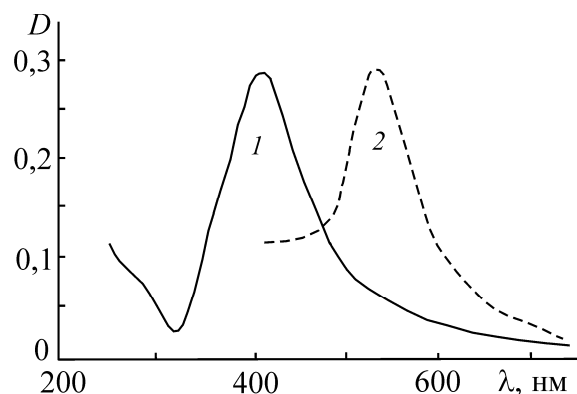


Рис. 3. Спектры поглощения золей Ag (1) и Au (2), полученных путем восстановления 0,1 мМ растворов AgNO_3 и HAuCl_4 с использованием цитрата натрия

Данные спектрофотометрии позволяют судить о динамике процессов роста и агрегирования частиц дисперсной фазы золей. При длительном хранении золей Ag в них происходит изменение содержания металлических частиц: оптическая плотность золя непосредственно после приготовления относительно мала, с течением времени величина D этого золя возрастает в ~2 раза и далее уменьшается (рис. 4). Наблюдаемый характер изменения D свидетельствует о том, что в свежеприготовленных золях происходит увеличение числа частиц за счет медленно протекающего процесса восстановления ионов металла, остаточная концентрация которых (а также концентрация восстановителя) в золе отлична от нуля. Далее происходит рост (созревание) этих частиц, а также их объединение в более крупные частицы и агрегаты [5].

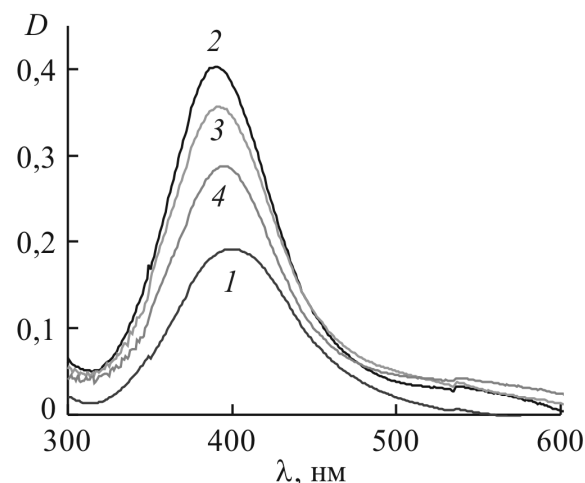


Рис. 4. Спектры поглощения золя Ag ($c^0(\text{AgNO}_3)=0,1$ мМ, $c^0(\text{NaBH}_4)=0,5$ мМ), хранившегося в течение: 1) 2 ч, 2) 19, 3) 33, 4) 37 сут

Состояние дисперсионной среды золей изучали с использованием метода рН-метрии и путем измерения электропроводности исходных реакционных

смесей и полученных из них золей. По этим характеристикам борогидридные и цитратные золи в значительной степени различаются. Прежде всего, отличие заключается в значениях ионной силы и pH исходных растворов AgNO_3 и HAuCl_4 , на основе которых происходит приготовление золей. Исходные растворы AgNO_3 практически нейтральны и обладают относительно низкой электропроводностью. Значения pH реакционной смеси зависят от типа и концентрации восстановителя: при увеличении $c(\text{NaBH}_4)$ от 0,1 до 0,5 мМ pH раствора увеличивается от 7,5 до 9,0. При увеличении $c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ от 0,1 до 0,3 мМ pH раствора возрастает незначительно – от 6,7 до 7,3. Реакционные смеси, используемые для приготовления золей Au, имеют слабокислую реакцию среды (pH=5,8...6,6) вследствие низких pH исходных растворов HAuCl_4 (на фоне HCl), и характеризуются намного большими значениями электропроводности (5,2 мСм/см). На рис. 5 показаны зависимости электропроводности исходных растворов и золей Ag от концентрации взятого восстановителя.

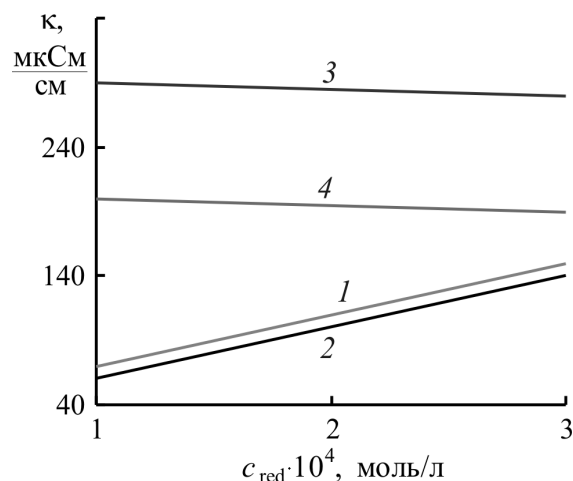


Рис. 5. Зависимость электропроводности исходных смесей 0,1 мМ AgNO_3 :Ц(Б) (1, 3) и приготовленных на их основе золей Ag (2, 4) от концентрации восстановителя $c_{\text{ред}}$: 1, 2) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; 3, 4) NaBH_4

Из рис. 5 видно, что электропроводности исходных смесей AgNO_3 с борогидридом и цитратом значительно отличаются (в ~6 раз), что объясняется низкой подвижностью относительно крупных цитратных комплексов, а также образованием частиц малорастворимого цитрата серебра. После формирования частиц дисперсной фазы электропроводность Б-золя резко снижается, цитратного – практически не изменяется по сравнению с исходными растворами. Характер изменения величины электропроводности реакционных смесей на основе HAuCl_4 и золей Au аналогичен, причем величина κ золей Au значительно уменьшается в течение первых суток их хранения. Это свидетельствует об уменьшении доли ионной и увеличении доли металлической формы золота за счет роста частиц. Из этих данных следует, что концентрация фоновых электролитов в золях золота изначально

выше, чем в золях серебра, что, вероятно, обуславливает меньшую устойчивость золей Au. Помимо этого, слабощелочная среда золей Ag способствует подавлению коагуляции отрицательно заряженных [13] частиц золя, тогда как слабокислая среда золей Au, в совокупности с относительно высокой ионной силой, приводит к ослаблению роли электростатической составляющей, обуславливающей их стабильность.

Среди исследуемых золей Ag большую электрохимическую активность проявляют борогидридные золи, из золей Au – цитратные. Наиболее информативными являются данные метода инверсионной вольтамперометрии. Вольтамперограммы золей, полученные в режиме ИВА, имеют максимум тока I_p анодного растворения серебра в области потенциалов E_p 0,3...0,4 В, золота – при 0,7...0,8 В (табл. 1, рис. 6). Борогидрид- и цитратионы, а также продукты их окисления, образующиеся в ходе получения золей, в указанном интервале потенциалов электрохимически неактивны. Величина I_p зависит от большого числа факторов: соотношения реагентов, pH, температуры реакционной смеси и продолжительности ее нагревания в ходе приготовления золя, концентрации фоновых электролитов.

Из полученных результатов следует, что величина электрохимического сигнала золей не является функцией содержания в них ионной формы металла (табл. 1): величины I_p как в случае контрольного раствора AgNO_3 , так и для ряда золей при прочих равных условиях близки. Повышение концентрации восстановителя в реакционной смеси не приводит к существенному уменьшению величины электрохимического сигнала золя (табл. 1). Более того, золи Au, полученные с использованием восстановителя с концентрацией, намного меньшей стехиометрически необходимой (HAuCl_4 : $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ =4 : 1), электрохимически неактивны.

Таблица 1. Параметры процесса анодного растворения Ag после накопления на СУ-электроде в деаэрированных растворах (10 мл), содержащих добавки AgNO_3 и золей ($E_{\text{эл}}=-0,8$ В, $\tau_{\text{эл}}=3$ мин, $w=50$ мВ/с, фон – 0,1 М NaClO_4)

Добавка	$V_{\text{добавки}}$, мл	I_p , мкА	E_p , В
0,1 мМ AgNO_3	0,2	38	0,38
	0,5	76	0,38
Б-золь, $c^0(\text{NaBH}_4)=0,1$ мМ	0,2	36	0,38
	0,5	72	0,38
Б-золь, $c^0(\text{NaBH}_4)=0,3$ мМ	0,2	30	0,40
	0,5	60	0,40
Б-золь, $c^0(\text{NaBH}_4)=0,5$ мМ	0,2	34	0,41
	0,5	38	0,41

В отличие от золей Ag, электрохимическая активность которых с течением времени при хранении уменьшается незначительно, поведение золей Au изменяется существенным образом. В течение первых суток после получения золя величина I_p уменьшается в ~10 раз, далее его активность пони-

жается медленно, что коррелирует с изменением электропроводности. При хранении в течение двух недель золи становятся неактивными, при этом дисперсная фаза представлена крупными агломератами, состоящими из частиц сферической формы размером 20...40 нм.

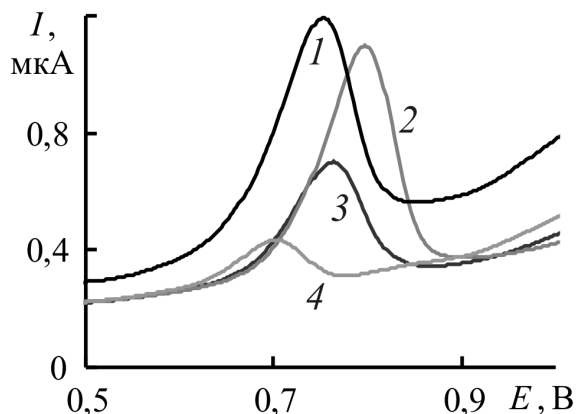


Рис. 6. Вольтамперограммы анодного растворения Au после накопления на ГЭ-электрод в растворах (10 мл), содержащих 0,05 мл добавок: 1) 0,5 мМ HAuCl_4 , 2) Ц-золя ($\text{HAuCl}_4:\text{C}=1:26$), 3) Б-Ц-золя ($\text{HAuCl}_4:\text{C}:\text{B}=1:38:3$), 4) Б-золя ($\text{HAuCl}_4:\text{B}=1:3$); $E_{\text{ак}}=-1,0$ В, $\tau_{\text{ак}}=1$ мин, скорость развертки 50 мВ/с, фон – 0,01 М НСl

Полученные данные свидетельствуют о том, что природа восстановителя, используемого при получении золей, различным образом влияет на поведение золей Ag и Au на углеродсодержащих электродах, которое определяется дисперсностью образующегося золя и соотношением в нем окисленной и восстановленной форм металла. Полнота восстановления при использовании борогидрида намного больше (реакция протекает при незначительном нагревании), чем при использовании цитрата, скорость взаимодействия выше, что приводит к образованию большего числа частиц металла в золях и более высокой их дисперсности. Вместе с тем, введение в реакционную смесь более чем 10-ти кратного избытка NaBH_4 способствует быстрой коагуляции золей. Следовательно, одним из условий устойчивости золей, полученных в отсутствие высокомолекулярных стабилизаторов, является присутствие в них определенной остаточной концентрации окисленной формы металла, способствующей стабилизации частиц дисперсной фазы.

Процесс образования частиц металла при использовании цитрата протекает намного медленнее и при более высоких температурах, при этом процесс зародышеобразования протекает менее интенсивно, дисперсность Ц-золей ниже (рис. 1, 2). Очевидно, что доля окисленной формы металла в них выше, чем в Б-золях, что приводит к увеличению электрохимической активности Ц-золей Au. Увеличение времени и температуры нагрева при получении Ц-золей Au приводит к увеличению степени восстановления, а следовательно, к понижению величины I_p . Более низкая активность Ц-золей Ag

может быть связана с образованием в системе комплексов, а также малорастворимого цитрата серебра.

Оценку степени влияния дисперсного состава золей на величину I_p проводили путем центрифугирования золей с последующим изучением поведения центрифугата в режиме ИВА. Время оседания τ частиц Ag и Au (сферических) в условиях центрифугирования золей рассчитывали по формуле [13]:

$$\tau = \frac{9\eta \ln(x_2 / x_1)}{2\omega^2(\rho_{\text{Me}} - \rho_{\text{ж}})r^2}, \quad (*)$$

где η – кинематическая вязкость дисперсионной среды (в первом приближении использована величина для воды, $\eta=8,2 \cdot 10^{-4}$ Па·с при 300 К [14]); x_1 и x_2 – расстояние от оси ротора центрифуги до фронта осаждения частиц золя до и после центрифугирования, см; ω – угловая скорость вращения ротора центрифуги, с^{-1} ; ρ_{Me} и $\rho_{\text{ж}}$ – плотности металла и жидкости (для Ag, Au и воды равны 10500, 19320 и 1000 кг/м^3 , соответственно [14]); r – радиус частиц, м.

Расчеты по ур. (*) показывают, что время прохождения частицами Ag и Au с $d=5$ нм слоя раствора $l=1$ см в кювете при частоте вращения ротора центрифуги 16000 об/мин составляет 11 и 6 мин, соответственно. Нужно отметить, что нижней границей размеров частиц коллоидных растворов, при которых ур. (*) применимо, в среднем является ~50 нм [13]. Тем не менее, при столь значительной разности плотностей частиц Ag, Au и дисперсионной среды проведение оценочного расчета возможно. Данные спектрофотометрии центрифугатов свидетельствуют о значительном снижении оптической плотности золей после центрифугирования вследствие осаждения дисперсной фазы: центрифугирование Б-золей Ag при указанных выше условиях в течение 15 мин приводит к уменьшению значения D в ~3 раза. Причем осадок, образующийся на дне кюветы, легко редиспергируется с образованием устойчивого золя.

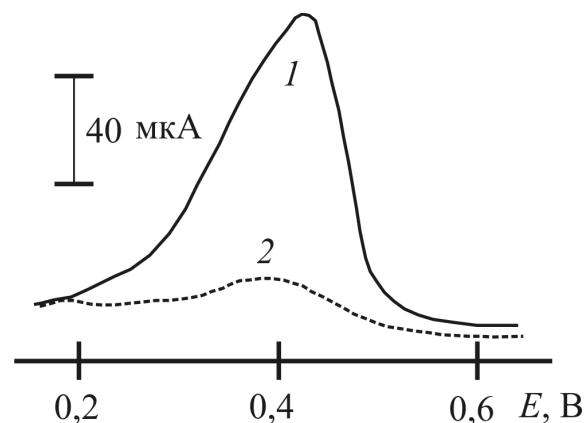
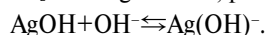
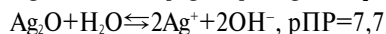
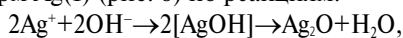


Рис. 7. Вольтамперограммы анодного растворения Ag после накопления на СУ-электрод в деаэрированных растворах (10 мл), содержащих 0,2 мл добавок: 1) Б-золя ($c^0(\text{Ag}^+)=0,1$ мМ, $c^0(\text{NaBH}_4)=1$ мМ) до центрифугирования, 2) то же после центрифугирования при 16 тыс.об./мин в течение 15 мин; $E_{\text{ак}}=-0,8$ В, $\tau_{\text{ак}}=3$ мин, $w=50$ мВ/с, фон – 0,01 М NaClO_4

Судя по данным ИВА, поведение золей Ag и Au после центрифугирования несколько различается. Величина I_p для Б-золя Ag после центрифугирования при 16000 об/мин в течение 15 мин уменьшается в ~6 раз (рис. 7). Расчеты по ур.(*) показывают, что в этих условиях должно происходить осаждение частиц серебра с $d > 4$ нм. Поскольку среднечисловой максимум в Б-золях Ag приходится на ~7 нм (рис. 1, б), очевидно, что большая часть частиц дисперсной фазы при центрифугировании такого золя осаждается. Содержание частиц фракции $d \leq 4$ нм в центрифугате незначительно, что обуславливает уменьшение величины I_p (рис. 7). В отличие от золей Ag, центрифугирование золей Au практически не приводит к уменьшению величины электрохимического сигнала. Исходя из данных расчетов по ур. (*), при центрифугировании свежеприготовленного золя Au при 16000 об/мин в течение 15 мин осаждаются частицы с $d \geq 3$ нм. Среднечисловой диаметр частиц в таких золях составляет ~2 нм (рис. 2, б), следовательно, фракция частиц с диаметром в окрестности среднечислового максимума составляет дисперсную фазу центрифугата и, наряду с окисленной формой Au(III), обуславливает электрохимическую активность золей Au.

Оценка доли окисленной и восстановленной форм металла в золях является трудной задачей. Результаты немногочисленных исследований [15], посвященных решению этой проблемы, зачастую не позволяют судить о корректности определения соотношения металл:ионная форма, в том числе и в золях благородных металлов, имеющих высокие значения электродных потенциалов. Очевидно, что содержание окисленной формы металла в золе определяется, прежде всего, природой металла, условиями получения и хранения золя. Как было отмечено выше, получение золей Ag проводится при слабощелочной реакции среды реакционной смеси. Введение в систему NaBH_4 приводит к увеличению pH до 9, что превышает pH гидратообразования ($\text{pH} \approx 7,7$) серебра и приводит к образованию в растворе нескольких равновесных окисленных форм Ag(I) (рис. 8) по реакциям:



Из рис. 8 видно, что в области $\text{pH}=9$ при исходной концентрации Ag^+ 0,1 мМ преимущественной равновесной формой является Ag_2O . Поскольку гидроксид и оксид Ag малорастворимы, они образуют в растворе частицы твердой дисперсной фазы, которые, очевидно, играют роль зародышей при дальнейшем образовании наночастиц Ag в ходе взаимодействия с восстановителем. Борогидрид имеет значительный отрицательный стандартный потенциал:



что способствует восстановлению зародышевых частиц Ag_2O до металлического серебра.

Скорость окислительно-восстановительной реакции в данном случае намного меньше, чем ско-

рость кислотно-основного взаимодействия, в связи с чем синтез золей проводят при нагревании реакционной смеси. При хранении золей Ag в условиях свободной аэрации на состояние частиц (табл. 2, реакции 1, 2) оказывает влияние процесс:

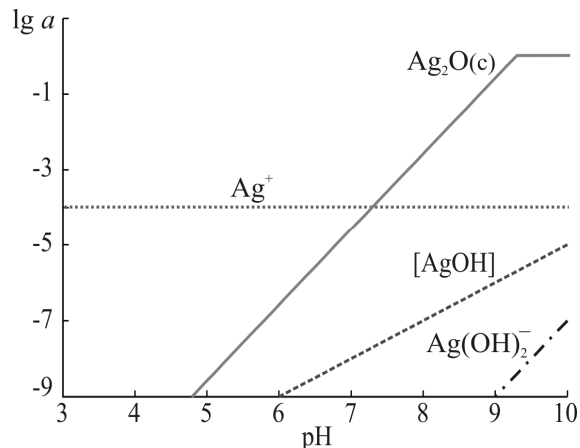
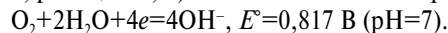


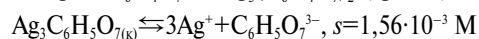
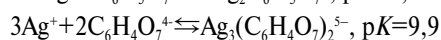
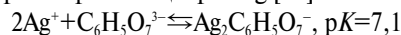
Рис. 8. Расчетные зависимости логарифма равновесных активностей окисленных форм серебра от pH в водных растворах ($c_{\text{Ag}^+} = 0,1 \text{ мМ}$, $I = 0,01 \text{ М}$, $t = 25^\circ \text{C}$)

Поэтому для любой системы, содержащей металлическое серебро и следы растворенного кислорода (а также комплексообразующие ионы или молекулы), термодинамически обусловленная равновесная концентрация ионной формы будет отлична от нуля. Данный факт известен достаточно давно: для приготовления «серебряной» воды достаточно хранить воду в течение некоторого времени в серебряном сосуде.

Таблица 2. Стандартные потенциалы систем, содержащих серебро и золото [16, 17]

Система	$E^\circ, \text{В}$
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,79
$\text{Ag}_2\text{O}_{(к)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,34
$[\text{AuCl}_4]^- + 3\text{e}^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1,0
$[\text{AuCl}_3\text{OH}]^- + \text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Au} + 3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,12

Процесс восстановления с участием цитрата Na имеет принципиально отличия от предыдущего. При введении цитрата в реакционную смесь pH среды остается практически нейтральным (7,3) и не превышает pH гидратообразования серебра, т. е. образования промежуточного оксида серебра в данном случае не происходит. В отличие от борогидрида, цитрат образует с серебром непрочные комплексные ионы (в том числе многоядерные типа $[\text{Ag}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$), а также малорастворимый цитрат Ag [16]:



Образование наночастиц серебра в этом случае происходит только при кипячении реакционной смеси, при этом цитрат-анион подвергается декар-

боксированию с образованием остатка ацетоуксусной кислоты и формиата, что способствует протеканию процесса восстановления [8]:

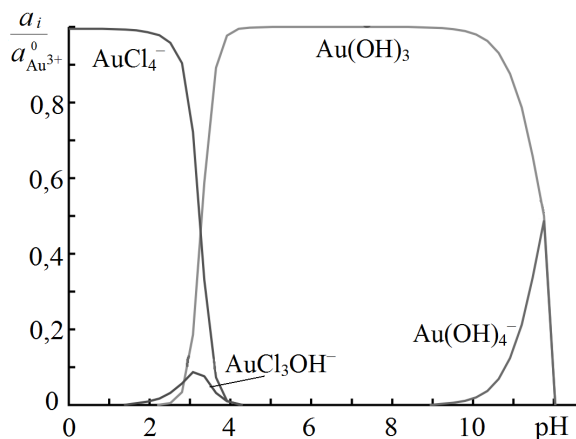


Рис. 9. Расчетные зависимости доли равновесных окисленных форм Au(III) от pH в водных растворах ($c_{\text{Au}^{3+}} = 0,1 \text{ mM}$, $c_{\text{Cl}^-} = 10 \text{ mM}$, $I = 0,01 \text{ M}$, $t = 25^\circ \text{C}$)

Разложение цитрата в составе многоядерных комплексов при нагревании приводит к образованию кластеров серебра, которые быстро объединяются в наночастицы. Из приведенного анализа следует, что частицы дисперсной фазы в золях серебра имеют металлическое ядро, покрытое тонкой оболочкой, состоящей из Ag_2O и слоя адсорбированных ионов $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ (борогидридные золи), либо из слоя малорастворимого $\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ и адсорбированных цитратных комплексов. Подобная структура объясняет формирование отрицательного заряда на поверхности частиц золя и обуславливает его стабилизацию за счет действия сил электростатического отталкивания.

Состояние частиц Au в составе золей аналогично состоянию частиц Ag, отличие заключается в намного меньших значениях pH гидратообразования (рис. 9). Кроме того, в связи с большими значениями E° золотосодержащих систем (табл. 2) полнота протекания процесса восстановления при образовании золей намного выше, чем для Ag, хранение золей в условиях свободной аэрации практи-

чески не влияет на равновесную концентрацию окисленной формы Au(III). В связи с уменьшением роли окисленной формы в формировании заряда частиц Au их золи сравнительно менее стабильны при хранении. Для повышения стабильности в процессе получения золей Au необходимо использование большого избытка цитрата, который выполняет функцию стабилизатора.

Выводы

1. Установлено, что электрохимическая активность золей серебра и золота, полученных путем химического восстановления в растворах, обусловлена участием в электродном процессе частиц дисперсной фазы с размерами менее 10 нм, а также окисленной формы металла, доля которой определяется его природой, условиями получения и хранения золя. Величина тока анодного растворения металла после накопления на углеродсодержащем электроде в режиме инверсионной вольтамперометрии является сложной функцией содержания окисленной формы металла в золе и распределения частиц дисперсной фазы по размерам.
2. Показано, что среди изученных золей большей электрохимической активностью обладают борогидридные золи Ag и цитратные золи Au. Золи Ag устойчивы в течение длительного времени при хранении, их электрохимическое поведение с течением времени изменяется незначительно. Электрохимическая активность золей Au резко уменьшается в течение первых суток после получения. Большой электрохимической активностью, обладают золи, полученные при мольных соотношениях HAuCl_4 : цитрат от 1 : 20 до 1 : 40.
3. На основе расчетов показано, что термодинамически обусловленная концентрация окисленных форм Ag(I) и Au(III) в золях отлична от нуля. В зависимости от условий получения золей она представлена в виде оксидов (гидроксидов) металлов, либо малорастворимых соединений (комплексов) с одним из реагентов в составе реакционной смеси, на основе которой проводится приготовление золя, и способствует повышению стабильности золей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mulvaney P. Metal nanoparticles: double layers, optical properties, and electrochemistry // *Nanoscale materials in chemistry* / Ed. K. Klabunde. — N.Y., etc: J.Wiley & Sons, 2001. — P. 121–167.
2. Welch C.M., Compton R.G. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2006. — V. 384. — P. 601–619.
3. Дыкман Л.А., Богатырев В.А. Наночастицы золота: получение, функционализация, использование в биохимии и иммунохимии // *Успехи химии.* — 2007. — Т. 76. — № 2. — С. 199–213.
4. Murray R.W. Nanoelectrochemistry: metal nanoparticles, nanoelectrodes, and nanopores // *Chem. Reviews.* — 2008. — V. 108. — № 7. — P. 2688–2720.
5. Korshunov A.V., Heyrovsky M. Dispersion of silver particles in aqueous solutions visualized by polarography/voltammetry // *Electrochim. Acta.* — 2009. — V. 54. — № 26. — P. 6264–6268.
6. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles // *Chem. Rev.* — 2004. — V. 104. — № 9. — P. 3893–3946.
7. Yang N., Aoki K. Voltammetry of the silver alkylcarboxylate nanoparticles in suspension // *Electrochim. Acta.* — 2005. — V. 50. — P. 4868–4872.
8. Munro C.H., Smith W.E., Garner M., et al. Characterization of the surface of a citrate-reduced colloid optimized for use as a substrate for surface-enhanced resonance Raman scattering // *Langmuir.* — 1995. — V. 11. — № 10. — P. 3712–3720.

9. Lee P., Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols // J. Phys. Chem. — 1982. — V. 86. — № 17. — P. 3391–3395.
10. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. — М.: Мир, 1980. — 278 с.
11. Felmy A., Girvin D., Jenne E. MINTEQA: A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. — Washington: US Environmental Protection Agency, 1984. — 98 p.
12. Felidj N., Aubard J., Levi G. Discrete dipole approximation for ultraviolet-visible extinction spectra simulation of silver and gold colloids // J. Chem. Phys. — 1999. — V. 111. — № 3. — P. 1195–1208.
13. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1976. — 512 с.
14. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
15. Грузина Т.Г., Вембер В.В., Ульберг З.Р., Стародуб Н.Ф. Люминесцентный тест на основе Photobacterium Phosphorum B7071 для определения золота в ионной и коллоидной формах в водных средах // Химия и технология воды. — 2005. — Т. 27. — № 2. — С. 200–208.
16. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. — М.: Наука, 1975. — 284 с.
17. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. — М.: Наука, 1973. — 264 с.

Поступила 16.07.2010 г.

УДК 544. 653.1

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕДИ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ В РАСТВОРЕ ЩЕЛОЧИ

В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, Д.А. Горлушко, М.А. Балмашнов

Томский политехнический университет
E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Показана возможность получения оксидов меди с высокой площадью удельной поверхности электролизом металлической меди с использованием переменного тока промышленной частоты. Изучены параметры, оказывающие влияние на скорость образования оксидов. Определён фазовый состав и характеристики пористой структуры продуктов электролиза в зависимости от режимов проведения процесса.

Ключевые слова:

Электролиз, переменный ток, скорость окисления, оксиды меди, удельная поверхность, размер частиц.

Key words:

Electrolysis, alternating current, oxidation velocity, copper oxides, specific area, particle sizes.

Оксиды меди широко применяют во многих отраслях народного хозяйства. Уникальные свойства оксидов меди наиболее эффективно используют в медицине и катализе. Наличие развитой поверхности играет определяющую роль, поскольку от этого показателя зависит антибактериальная и каталитическая активность. В связи с этим актуальной задачей является разработка способов синтеза оксидов меди, позволяющих получать дисперсные материалы с развитой активной поверхностью.

Ранее нами было показано, что при электрохимическом синтезе на переменном токе ряда оксидов металлов [1–3], благодаря проведению процессов в условиях, далеких от состояния равновесия, получают дисперсные порошки с развитой поверхностью и значительным объемом мезопор. Целью настоящей работы является установление влияния режимных параметров электрохимического окисления меди на фазовый состав и пористую структуру продуктов.

Изучение скорости процесса окисления медных электродов в растворе гидроксида натрия («ч.д.а.») с концентрацией 46,5 мас. % при различных температурах проводились в соответствии с методикой,

описанной в [4]. Синтезированные продукты отмывали от электролита на фильтре и высушивали при температуре 105...110 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) сухих образцов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М ($I=20$ мА, $U=20$ кВ) с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения, скорость съемки составляла $2\theta/\text{мин}$, область сканирования углов 2θ — в интервале 6...70°. Исследование термического разложения образцов осуществляли с использованием дериватографа Q-1500 (условия съемки: скорость нагрева 10 град/мин, среда — воздух, величина навески вещества подбирались экспериментально и составляла 100...300 мг).

Адсорбционные измерения проводили с помощью комбинированного прибора ASAP 2400 Micromeritics. В качестве газа для определения текстурных характеристик использовали азот, как общепринятый стандартный адсорбат. Измерения и расчет удельной площади поверхности образцов проводили в интервале равновесных относительных давлений паров азота $P/P_0=0,05...0,33$ по изотерме адсорбции. При расчетах величина молекулярной посадочной площадки азота в заполненном монослое принималась равной 0,162 нм² [5]. Погрешность измерения величины $S_{\text{уд}}$ составляет $\pm 2,8$ отн. % [6].