УДК 546.59:547.477.1:544.773.422

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ЗОЛЕЙ ЗОЛОТА

А.В. Коршунов, Г.В. Кашкан, Х.Т.Т. Нгуен, Ш.В. Зыонг

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

Исследованы кинетические закономерности образования золя золота в отсутствие высокомолекулярных стабилизаторов с использованием в качестве восстановителя цитрата натрия. Установлен диапазон концентраций реагентов HAuCl₄ и Na₃C₆H₅O₇, интервал pH и значения ионной силы раствора, при которых образование устойчивого золя протекает самопроизвольно без нагревания реакционной смеси. Определены частные порядки по реагентам и эффективная энергия активации процесса роста частиц Au (42±3 кДж/моль). Показано, что протекание процесса формирования частиц дисперсной фазы в исследуемой системе не согласуется с моделью гомогенной нуклеации. Предложено объяснение стадий образования частиц золя, протекающих при участии коллоидных интермедиатов гидроксидов (оксидов) Au(III) и Au(I), выполняющих роль центров зародышеобразования и последующего роста металлических частиц.

Ключевые слова:

Золото, цитрат натрия, золи, кинетика формирования частиц дисперсной фазы.

Key words:

Gold, sodium citrate, sols, kinetics of formation of the dispersion phase particles.

Введение

Перспективы применения наночастиц золота (и других благородных металлов) в составе 2Dи 3D-функциональных материалов связаны с их особыми электрофизическими, оптическими, каталитическими свойствами [1, 2]. Известно, что свойства наночастиц металлов отличаются от свойств компактных металлов и микронных порошков вследствие повышения доли атомов на поверхности частиц, а также изменения структуры. Вместе с тем, структура наночастиц золота с размерами порядка нескольких нанометров практически не отличается от таковой для компактного металла [1]. В связи с этим исследование природы проявления размерных эффектов в физико-химических процессах с участием наночастиц металлов различной активности является актуальным как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Наиболее доступным в экспериментальном оформлении и достаточно подробно изученным способом получения наночастиц Аи является восстановление производных Au(III) (обычно HAuCl₄ или солей) в растворах с использованием цитрата натрия [1, 3–5]. Процесс синтеза наночастиц Аи проводят при нагревании реакционных смесей, для повышения стабильности образующихся золей, а также контроля формы и размеров частиц, применяют широкий круг высокомолекулярных стабилизаторов [6–9]. Несмотря на большое число работ, посвященных изучению процесса получения золей Аи с применением цитрата, единого мнения о механизме образования наночастиц металла нет до сих пор. Наиболее распространенным объяснением процессов формирования и роста наночастиц Аи является модель, принятая еще в начале ХХ в. и предполагающая протекание последовательных стадий гомогенной нуклеации -> роста первичных частиц коллоида \rightarrow созревания [1, 3]. Предположение о протекании стадии гомогенной нуклеации достаточно противоречиво, в ряде работ

было показано, что в продолжение индукционного периода реакции восстановления Au(III) цитратом происходит формирование крупных агрегатов, которые далее распадаются с образованием частиц коллоидного золота [10]. При этом большинством исследователей отмечается последовательное изменение окраски реакционной смеси в ходе образования золя: желтая → бесцветная → серо-синяя → пурпурная → красная. Описание процессов в продолжение индукционного периода, предложенное в ряде работ [3-5, 8-13], противоречиво: в работе [10] предполагают, что ионная форма золота полностью расходуется в начальный момент времени с образованием крупных агрегатов, которые далее подвергаются пептизации; в работах [4, 12, 13] указывают, что концентрация ионной формы золота с течением времени монотонно убывает. В работе [3] высказано предположение о том, что в продолжение индукционного периода происходит окисление цитрата с образованием ацетондикарбоновой кислоты, с которой Au³⁺ образует комплекс и далее восстанавливается до Au⁺. Диспропорционирование последнего приводит к образованию атомов металла в объеме раствора, после чего следует стадия гомогенной нуклеации.

Значительный объем информации о закономерностях образования частиц золя, имеющийся в литературе, свидетельствует о сложной физико-химической природе исследуемого процесса, а также о неоднозначности влияния ряда внешних факторов на его протекание. В работах [5, 12, 13] изучен механизм роста частиц Au в смесях (0,25...0,95)·10⁻³ М HAuCl₄ и (1,7...3,5)·10⁻³ М Na₃C₆H₃O₇ при нагревании в отсутствие высокомолекулярных стабилизаторов. В [13] интерпретация полученных результатов соответствует модели гомогенной нуклеации, авторы [5] придерживаются мнения о первоначальном образовании агломератов с последующей их пептизацией и образованием отдельных частиц золя. В работе [12] предполагается, что лимити-

рующей стадией процесса образования золя является переход Au(III) \rightarrow Au(I), число зародышей и скорость роста частиц Au определяется скоростью реакции диспропорционирования Au(I). В [5] отмечается значительное влияние концентрации цитрата и pH на процесс нуклеации. В работе [4] показано, что в отсутствие освещения процесс формирования частиц Au не происходит, хотя в других работах эта особенность не отмечена. Влияние pH реакционной смеси при получении золя [5, 8] объясняется с позиции изменения окислительно-восстановительных потенциалов реагентов, а также заряда цитрат-ионов, приводящего к возникновению электростатических сил притяжения (отталкивания) между частицами Au.

Таким образом, приведенные в литературе данные о закономерностях протекания процесса формирования и роста частиц золей Au зачастую не согласуются между собой. В большинстве случаев авторы предлагают феноменологические объяснения механизма процесса, не используя при этом кинетические данные. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление кинетических закономерностей протекания процесса формирования и роста частиц дисперсной фазы золя Au при использовании в качестве восстановителя цитрата натрия.

Материалы и методы исследования

Золи Аu получали путем химического восстановления HAuCl₄ в водных растворах с использованием цитрата натрия [1] в отсутствие высокомолекулярных стабилизаторов. Концентрации рабочих растворов реагентов составляли 0,01 M, раствор Na₃C₆H₅O₇ использовали свежеприготовленным. Растворы смешивали таким образом, чтобы концентрации AuCl₄⁻ и цитрата в смесях составляли (0,2...25)·10⁻⁴ M. pH реакционных смесей изменяли в интервале pH 2...8 путем введения 0,5 M растворов NaOH или HCl. Ионную силу растворов в интервале *I*=0,001...0,2 M регулировали путем введения NaClO₄. Приготовление золей проводили при *t*=20...60 °C (термостат TC-1/20 СПУ). В ряде экспериментов синтез проводили при перемешивании реакционной смеси при помощи магнитной мешалки, а также при деаэрировани растворов азотом. Используемые в работе реагенты соответствовали квалификации «ч.д.а.», растворы готовили на дистиллированной воде.

Характеристики золей определяли с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JSM-5500), спектрофотометрии (Shimadzu UV-1800), pH-метрии (pH-150 M). Распределение частиц дисперсной фазы золей по размерам определяли по данным ПЭМ. Скорость роста частиц дисперсной фазы изучали по изменению оптической плотности золей во времени (КФК-3-01, кюветы *l*=20 мм). Динамику изменения концентрации окисленной формы Аи (III) в реакционной смеси определяли с использованием метода вольтамперометрии по величине тока катодного восстановления золота на стационарном ртутном электроде (ртутная капля; в отличие от твердотельных электродов дисперсная фаза не мешает определению) в присутствии этаноламина [14] (полярограф ПУ-1), в качестве электрода сравнения использовали нас. х.с.э., вспомогательный электрод – Pt.

Обсуждение результатов

Для золей золота, полученных путем восстановления в водных растворах с использованием цитрата натрия в отсутствие высокомолекулярных стабилизаторов, характерна форма частиц близкая к сферической (рис. 1). Агрегативная устойчивость золей во времени в большой степени определяется мольным соотношением реагентов Na₃C₆H₅O₇: HAuCl₄ (при прочих равных условиях – температуре реакционной смеси в ходе синтеза, pH и ионной силе раствора). При соотношениях, меньших 5, образуются нестабильные золи с темной окраской (фиолетовой, синей, серой), частицы дисперсной фазы которых объединены в крупные агрегаты такие золи коагулируют в течение 1...2 суток (рис. 1). При концентрации цитрата в растворе, десятикратно и более превышающей концентрацию AuCl₄⁻, образуются относительно стабильные золи (в герметичной посуде хранятся несколько недель),



Рис. 1. Микрофотографии частиц Au в составе золей, полученных путем восстановления 0,1 мМ HAuCl₄ с использованием цитрата натрия: 1) 0,025; 2) 1,5 мМ

их окраска изменяется от розовой до малиновой. Частицы Au в таких золях агрегированы в меньшей степени, имеют более правильную форму и более узкое распределение по диаметру (рис. 1).

Хотя в подавляющем большинстве работ, посвященных исследованию цитратных золей Аи, их синтез проводят при кипячении реакционной смеси, нами определены условия, при которых процесс восстановления Au(III) в растворе с образованием частиц золота ~15...40 нм может протекать самопроизвольно при температуре ~20 °C. При молярном соотношении Na₃C₆H₅O₇: HAuCl₄=15...25 наиболее существенным фактором является рН, оптимальный интервал которого относительно узок и составляет 4...6. При этом формирование частиц дисперсной фазы золя происходит в течение 7...8 ч. Очевидно, что строгая зависимость протекания процесса синтеза золя от рН реакционной смеси обусловлена переходом реагентов в наиболее активную при данных условиях кислотно-основную форму.

Влияние рН на состояние $AuCl_4^-$ и $C_3H_5O_7^{3-}$ в растворах, а также на морфологию частиц Au и распределение их по размерам, оценено расчетным путем на основе констант кислотно-основных равновесий в работе [8]. Тем не менее, механизм образования частиц дисперсной фазы практически не согласован с состоянием реагентов в растворах и в конечном итоге сводится к принятой в начале XX в. схеме «гомогенная нуклеация \rightarrow рост \rightarrow созревание» с незначительными вариациями [13]. Постулирование образования пересыщенного по атомам Au раствора на начальном этапе процесса зародышеобразования встречает определенные противоречия с термодинамической точки зрения [15].



Рис. 2. Спектры поглощения растворов 0,1 мМ HAuCl₄ при различных pH: 1) 2,6; 2) 3,0; 3) 3,6; 4) 4,4; 5) 5,3; 6) 6,3

Результаты анализа оптических спектров растворов Au³⁺ показывают, что координационное состояние иона претерпевает значительные изменения в относительно узком интервале pH. При низких значениях pH в хлорид-содержащих растворах Au³⁺ образует планарный комплекс AuCl₄⁻, для которого характерны две полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра при 313 и 225 нм (рис. 2), отвечающие разрешенным электронным переходам лиганд – металл $3p_{\pi} \rightarrow 5_{d_{x^{2}-y^{2}}}$ и $3p_{\sigma} \rightarrow 5_{d_{x^{2}-y^{2}}}$ [16]. В условиях повышения pH раствора в интервале 2,5...6 происходит перестройка координационной сферы комплекса с образованием гидроксокомплексов (константы равновесия *K* и скорости *k* приведены для *t*=20 °C и *I*=0,01 M) [16]:

AuCl₄⁻ + H₂O = AuCl₃(OH)⁻ + H⁺ + Cl⁻,

$$K_1$$
=10^{-6,07}, \vec{k} =0,005 c⁻¹, E_a =63 кДж/моль.
AuCl₃(OH)⁻+H₂O=AuCl₂(OH)₂⁻+H⁺+Cl⁻, K_2 =10^{-7,0}.

 $AuCl_2(OH)_2^-+H_2O=AuCl(OH)_3^-+H^++Cl^-, K_3=10^{-8,06}.$ В процессе обмена лигандами (гидролиз) при появлении во внутренней координационной сфере ОН-ионов обе полосы смещаются в сторону меньших длин волн, что свидетельствует о повышении энергии связей металл-лиганд. При этом полоса при 313 нм становится менее интенсивна (рис. 2) за счет повышения энергии p_{π} - и p_{σ} -орбиталей лигандов [16], что обусловлено увеличением доли гидроксо-групп в координационной сфере за счет замещения хлорид-ионов. Изменение состава комплексов $AuCl_4^- \rightarrow [AuCl_n(OH)_{4-n}]^-$ с увеличением рН реакционной смеси приводит к незначительному изменению OB-потенциала ($E^{\circ}_{AuCl_{4}/Au}=1,0$ B, $E^{\circ}_{AuCl_{3}(OH)^{-}/Au} = 1,12 B [16])$. Дальнейшее повышение рН раствора до ~6,5 способствует смещению гидролитических равновесий в сторону образования гидроксида Au(OH)₃ (или $nAu_2O_3 \cdot mH_2O)$, формирующегося в виде аморфных агрегатов размерами до ~200 нм [16]. Необходимо отметить, что гидратообразование в слабокислых растворах Au(III) (pH≥2) учитывается в аналитической практике: разбавленные растворы нельзя фильтровать, поскольку до 40 % золота задерживается фильтром [16].



Рис. 3. Спектры поглощения смеси 0,1 мМ НАиС₄ и 1,5 мМ Na₃C₆H₅O₁ (без перемешивания) при различной продолжительности протекания процесса формирования частиц Аи в ней: 1) 140; 2) 170; 3) 237; 4) 263; 5) 290; 6) 313 мин (pH 5,5; I=0,01 M; t=23 °C)

По всей видимости, в условиях самопроизвольного образования устойчивого золя Au (pH 4...6) восстановлению подвергаются не индивидуальные ионы AuCl₄⁻ (рис. 2) с образованием «пересыщенного по атомам Au» раствора, а в значительной степени агрегированные продукты гидролитического превращения тетрахлороаурат (III)-ионов (нагревание ускоряет эти процессы). Это предположение подтверждается данными спектрофотометрии реакционной смеси в процессе формирования в ней частиц золота (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что в спектре смеси реагентов в течение достаточно длительного времени (~2 ч) наблюдается максимум поглощения в области λ≈290 нм, соответствующий присутствию в системе гидроксокомплексов Au(III). Следовательно, резких изменений концентрации Au(III) в продолжение индукционного периода («взрывная» нуклеация) не происходит. Далее интенсивность этого максимума уменьшается, одновременно наблюдается появление максимума при $\lambda \approx 520$ нм, обусловленного проявлением эффекта поверхностного плазмонного резонанса [1] и свидетельствующего о появлении в системе металлических частиц Аи. По-видимому, в данном случае модель гомогенной нуклеации не отражает сущность процесса зародышеобразования на начальном этапе взаимодействия: окислительно-восстановительная реакция протекает в микрогетерогенной системе, дисперсной фазой которой являются уже сформировавшиеся частицы (мицеллы) гидроксида Au(III) с адсорбированными на них анионными комплексами золота. Состояние цитрат-ионов в растворах в интервале рН 4...6 не претерпевает столь значительных изменений, как в случае AuCl₄-, в указанном интервале рН цитрат находится в растворах преимущественно в формах $H_2C_6H_5O_7^{-1}$ и $HC_6H_5O_7^{2-1}$ [8].



Рис. 4. Зависимости относительного изменения величин тока катодного восстановления Au(III) (1) и оптической плотности (2) реакционной смеси (λ =292 нм, максимум поглощения [AuCl_n(OH)_{4-n}]⁻) от времени в ходе образования золя золота (c_0 (HAuCl₄)=0,1 мM; c_0 (Na₃C₆H₅O₇)=1,5 мM; pH 5,5; I=0,01 M; t=23 °C)

С целью установления количественных характеристик процесса образования золя были изучены кинетические закономерности протекания реакции. Учитывая состояние окисленной формы Au(III) в растворе в зависимости от pH, определение кинетических параметров процесса проводили как по уменьшению концентрации реагентов, так и по увеличению содержания частиц продукта (дисперсной фазы) в системе. Необходимость такого анализа обусловлена тем, что скорость уменьшения концентрации ионной формы Au(III) в объеме раствора в ходе реакции может не соответствовать скорости роста частиц Аи (микрогетерогенная система). В связи с этим частный порядок по AuCl₄ определяли с использованием метода избытка по данным вольтамперометрии, а также по данным спектрофотометрии по уменьшению интенсивности полосы поглощения при λ=292 нм. Концентрации реагентов изменяли в интервале (0,2...1,5)·10⁻⁴ М. Частные порядки по частицам Аи и по цитрат-ионам (косвенно) определяли по изменению оптической плотности реакционной смеси во времени при λ =520 нм.

На рис. 4 приведены зависимости $(I_0 - I_\tau)/I_0 = f(\tau)$ и $(D_0 - D_\tau)/D_0 = f(\tau)$ для максимума тока катодного восстановления Au(III) и оптической плотности, соответственно, реакционной смеси в ходе формирования частиц дисперсной фазы золя. Графики зависимостей имеют вид сигмоиды. Процесс с участием ионной формы Au(III) можно разделить на основные стадии: начальная (индукционный период), период возрастания скорости расхода ионов и последующий период замедления процесса. Наблюдаемое различие продолжительности индукционного периода из данных вольтамперометрии и спектрофотометрии (рис. 4) объясняется меньшей чувствительностью последнего метода по отношению к собственному поглощению гидролизованной формы анионного комплекса золота [16]. Из рис. 4 следует, что концентрация Au(III) в реакционной смеси в продолжение индукционного периода не изменяется. Обработка данных для периода возрастания скорости реакции с использованием метода приведенного времени [17] показывает, что обе указанные зависимости описываются уравнением первого порядка, то есть частный порядок по AuCl₄⁻ (точнее – по [AuCl_n(OH)_{4-n}]⁻) при данных условиях равен единице.



Рис. 5. Зависимости D_τ/D_∞=f(τ) для реакционной смеси HAuCl₄+1,5·10⁻³ M Na₃C₆H₅O₁ при различных начальных концентрациях HAuCl₄: 1) 2·10⁻⁵; 2) 5·10⁻⁵; 3) 1·10⁻⁴; 4) 1,5·10⁻⁴ M (pH 5,0; I=0,01 M; t=20 °C)

Оценку возможного влияния процесса образования и роста зародышей на скорость расхода ионной формы Au (III) проводили с использованием уравнения Ерофеева—Аврами [17]:

$$\frac{D_0 - D_\tau}{D_0} \equiv \alpha = 1 - \exp(-k_{\text{sap}}\tau^n), \qquad (1)$$

где α – степень превращения; $k_{\text{зар}}$ – константа, имеющая смысл скорости образования и роста зародышей, мин⁻¹; *n* – параметр размерности реакционного пространства. Расчеты показывают, что параметр *n*≈1, при этом ур. (1) преобразуется в уравнение α =1-ехр($-k_1\tau$), (2)

где k_1 — эффективная константа скорости реакции первого порядка, мин⁻¹ (в данном случае эквивалентна k_{3ap}). Среднее значение k_1 при данных условиях (рис. 4) составляет 0,016 мин⁻¹. Из вида зависимости ур. (2) следует, что фиксируемое уменьшение концентрации Au(III) в растворе в период возрастания скорости процесса не связано с зародышеобразованием и обусловлено протеканием реакции первого порядка.

Анализ кинетических данных для процесса роста металлических частиц Аи в реакционной смеси показывает, что зависимости возрастания оптической плотности раствора во времени $D_{\tau}/D_{\infty}=f(\tau)$ (рис. 5) имеют вид сигмоиды и аналогичны таковым для убыли концентрации Au(III) в растворе. Характерной особенностью процесса роста частиц является увеличение продолжительности индукционного периода (и одновременно скорости реакции) с увеличением начальной концентрации НАиСl₄ при постоянной концентрации цитрата в смеси: увеличение c_0 (HAuCl₄) в 7,5 раз приводит к возрастанию $\tau_{\text{инл}}$ в ~3,4 раза и увеличению скорости роста частиц Аи в ~2,5 раза. Необходимо отметить, что период замедления процесса формирования частиц дисперсной фазы золя продолжителен, значение D_{x} = const достигается в течение 1,5...2 суток. Анализ линейных участков кинетических зависимостей (рис. 5) проводили по уравнению:

$$\frac{dD_{\tau}}{D_{\infty}d\tau} = -\frac{dc_{\text{AuCl}_{4}^{-}}}{d\tau} = kc_{\text{AuCl}_{4}^{-}}^{a},$$
(3)

где k – коэффициент; a – частный порядок реакции по AuCl₄⁻ (c_0 (Na₃C₆H₅O₇)=const и находится в большом избытке). Результаты расчетов показывают, что среднее значение величины $a \approx 0.4$. Следовательно, показатель степени а может быть принят в качестве частного порядка лишь условно (кажущийся порядок реакции), поскольку концентрации ионной формы Au(III), используемые при вычислениях, соответствуют содержанию AuCl₄в объеме реакционной смеси. Очевидно, что скорость формирования металлических частиц в образующемся золе не связана непосредственно с начальной концентрацией HAuCl₄ по ур. (3), а определяется содержанием в реакционной смеси гидроксокомплексов, а также возможным образованием промежуточного продукта восстановления. По-видимому, дробное значение а может быть интерпретировано [18] при учете агрегированного (полимеризованного) состояния гидроксокомплексов Au(III) в данной области pH, что согласуется с данными спектрофотометрии (рис. 2). Оценку влияние процесса зародышеобразования в период роста частиц Au проводили с использованием ур. (1). Из результатов расчетов следует, что параметр n для периода увеличения скорости роста частиц (рис. 5) стремится к единице. Следовательно, как и в случае уменьшения концентрации Au(III) в реакционной смеси, процесс роста частиц Au не лимитируется зародышеобразованием.

Определение частного порядка реакции по цитрат-ионам проводили аналогично с использованием метода избытка. Значение порядка в данном случае не постоянно и зависит от начальной концентрации $Na_3C_6H_5O_7$ в реакционной смеси. Если концентрация цитрата в смеси намного меньше (более чем на порядок) концентрации AuCl₄, процесс образования устойчивого золя не происходит. При сравнимых концентрациях реагентов порядок по цитрату близок к единице. В случае относительно высоких концентраций Na₃C₆H₅O₇, в ~5 и более раз превышающих концентрацию AuCl₄-, скорость роста частиц практически не зависит от начальной концентрации цитрата. Необходимо отметить значительное влияние концентрации Na₃C₆H₅O₇ на продолжительность индукционного периода: увеличение $c_0(Na_3C_6H_5O_7)$ в реакционной смеси в 8 раз (с 2,5·10⁻⁴ до 2,0·10⁻³ М) при *с*₀(HAuCl₄)=1·10⁻⁴ М приводило к сокращению $\tau_{\text{инд}}$ в ~2,6 раза (от 460 до 180 мин) при неизменной скорости роста частиц Аи. Интересно отметить, что увеличение продолжительности хранения рабочего раствора цитрата приводит к понижению скорости роста частиц Au, хотя на величину $\tau_{\text{инд}}$ практически не влияет.

Повышение температуры приводит к значительному увеличению скорости образования золя. На рис. 6 изображены графики зависимости $D_t/D_x=f(\tau)$ для различных температур. Из рисунка видно, что в интервале 20...40 °С происходит сокращение продолжительности индукционного периода (в ~3,3 раза) и повышение скорости процесса (в ~3 раза). Дальнейшее повышение *t* на индукционный период практически не влияет (рис. 6).

Определение эффективной энергии активации процесса роста частиц золя проводили с использованием графического метода по зависимости

$$\ln\left(\frac{dD_{\tau}}{D_{\infty}d\tau}\right)_{T} = f(1/T)$$
для линейных участков кине-

тических кривых (рис. 6). Величина E_a составляет 42±3 кДж/моль. Полученное значение близко к E_a реакции восстановления бромидного комплекса Au(III) щавелевой кислотой [16]. Для оценки вклада диффузионной составляющей на скорость роста частиц Au была проведена серия экспериментов без перемешивания и при перемешивании реакционной смеси при помощи магнитной мешалки. Показано, что перемешивание практически не влияет на скорость процесса и на величину τ_{HHR} . Из этих

данных следует, что рост частиц дисперсной фазы золя не лимитируется массопереносом из объема раствора к поверхности растущей частицы.



Рис. 6. Зависимости степени увеличения оптической плотности реакционной смеси 1·10⁻⁴ М HAuCl₄+1,5·10⁻³ М Na₃C₆H₅O₇ от времени в ходе образования золя при температурах: 1) 20; 2) 30; 3) 40; 4) 50; 5) 60 °С (pH 5,0; I=0,01 М)

На основании полученных результатов процесс формирования и роста частиц золя Аи можно объяснить следующим образом. При рН реакционной смеси $AuCl_4^-+C_6H_5O_7^{3-}$, принимающем значения в интервале 4...6, в результате протекания гидролитических процессов хлоридный комплекс Au(III), входящий в состав исходного pearenta HAuCl₄, преобразуется в смесь гидроксокомплексов с общей формулой $[AuCl_n(OH)_{4-n}]^-$ и далее частично в малорастворимый гидроксид Au(OH)₃. В результате формируются продукты в виде полимерных гидроксидсодержащих структур (агрегатов), размеры которых могут достигать сотен нанометров. Судя по данным спектрофотометрии, эти процессы протекают с относительно высокой скоростью, время формирования агрегатов меньше продолжительности индукционного периода. При 3≤рН≥7 самопроизвольное формирование устойчивого золя в отсутствие нагрева реакционной смеси не происходит, что подтверждает преимущественное участие в реакции гидролизованной формы Au(III).

Параллельно происходит окислительно-восстановительное взаимодействие цитрата с Au(III), скорость которого значительно ниже скорости кислотно-основных процессов в ходе образования гидроксокомплексов Au(III). Известно [19], что в водных растворах при t < 60 °C окисление лимонной кислоты и цитратов протекает с образованием в качестве промежуточных продуктов 3-кетоглутаровой кислоты и далее смеси формальдегида и муравьиной кислоты, также являющихся восстановителями:

$$C_{3}H_{4}(OH)(COOH)_{3} \xrightarrow{-CO_{2}} C_{2}H_{4}(CO)(COOH)_{2} \rightarrow$$
$$\xrightarrow{-3,5CO_{2}} HCOH + \frac{1}{2}HCOOH.$$

Очевидно, что в исследуемой реакции этот процесс протекает неравномерно по объему раствора, его локальный характер связан с микрогетерогенным состоянием реакционной смеси вследствие присутствия агрегированных продуктов гидролиза AuCl₄⁻. Восстановление Au(III) цитратом, как принято считать [3], протекает через образование Au(I) в качестве промежуточного продукта. Действительно, визуальные наблюдения показывают, что по окончании индукционного периода реакционная смесь приобретает фиолетовый оттенок, что свидетельствует об образовании коллоида малорастворимого соединения Au(I) (оксида). Производные Au(I) неустойчивы в водной среде (за исключением ряда комплексов) и подвергаются диспропорционированию с образованием Au⁰ и Au(III) [3, 12].

Таким образом, из полученных формально-кинетических данных следует, что стадия гомогенной нуклеации, если таковая и имеет место, в ходе формирования и роста частиц Аи в исследуемой системе не играет определяющей роли. Более обоснованной стадией механизма процесса как с кинетической, так и с термодинамической точки зрения является протекание восстановления при участии коллоидных интермедиатов гидроксидов (оксидов) Au(III) и Au(I), которые фактически являются готовыми центрами зародышеобразования и последующего роста металлических частиц. Немаловажной является стабилизирующая роль полимерной структуры гидроксокомплексов Au(III) по отношению к атомам Au, образующимся в ходе протекания реакции, существование которых в изолированном состоянии в объеме раствора маловероятно.

Выводы

- Установлено, что при мольных соотношениях реагентов Na₃C₆H₃O₇:HAuCl₄=15...25 в реакционной смеси в интервале pH 4...6 (ионная сила не более 0,01 М) при температуре 20 °C в отсутствие высокомолекулярных стабилизаторов происходит самопроизвольное образование устойчивого золя золота с относительно узким (15...40 нм) распределением частиц по диаметру.
- 2. По результатам изучение кинетических закономерностей образования золя Au показано, что в интервале концентраций (0,2...1,5)·10⁻⁴ M реагентов в реакционной смеси частный порядок реакции по Au(III) равен единице, порядок по цитрату в данном интервале концентраций является переменной величиной. Определена эффективная энергия активации процесса роста частиц Au, равная 42±3 кДж/моль.
- На основе кинетических данных с учетом состояния Au(III) и цитрата в исследуемой системе предложено объяснение стадий формирования и роста частиц золя, протекающих при участии коллоидных интермедиатов гидроксидов (оксидов) Au(III) и Au(I), которые выполняют роль центров зародышеобразования и последующего роста металлических частиц.

Авторы благодарны проф. А.П. Ильину за ценные замечания и рекомендации, а также доц. Д.О. Перевезенцевой за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nanoparticles: from theory to application / Ed. G. Schmid. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 522 p.
- Shipway A., Katz E., Willner I. Nanoparticles arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications // Chem. Phys. Chem. – 2000. – V. 1. – № 1. – P. 18–52.
- Turkevich J., Stevenson P., Hillier J. The formation of colloidal gold // J. Phys. Chem. - 1953. - V. 57. - P. 670-673.
 Huang L., Guo Z., Wang M., Gu N. Facile synthesis of gold nano-
- Huang L., Guo Z., Wang M., Gu N. Facile synthesis of gold nanoplates by citrate reduction of AuCl₄⁻ at room temperature // Chinese Chemical Letters. – 2006. – V. 17. – № 10. – P. 1405–1408.
- Ji X., Song X., Li J., et al. Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate// J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. – № 45. – P. 13939–13948.
- Hoppe C.E., Lazzari M., Pardinas-Blanco I., Lopez-Quintela M.A. One-step synthesis of gold and silver hydrosols using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent // Langmuir. – 2006. – V. 22. – № 16. – P. 7027–7034.
- Hussain I.; Brust M.; Papworth A.J., Cooper A.I. Preparation of Acrylate-Stabilized Gold and Silver Hydrosols and Gold-Polymer Composite Films // Langmuir. – 2003. – V. 19. – № 11. – P. 4831–4835.
- Patungwasa W., Hodak J. pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – V. 108. – P. 45–54.
- Wanner M., Gerthsen D., Jester S. Treatment of citrate-capped Au colloids with NaCl, NaBr and Na₂SO₄: a TEM, EAS and EPR study of the accompanying changes // Colloid Polym. Sci. – 2005. – V. 283. – P. 783–792.
- Chow M.K., Zukoski C.F. Gold sols formation mechanisms: Role of colloidal stability // J. Colloid Interface Sci. – 1994. – V. 165. – P. 97–109.

- Ojea-Jimenez I., Romero F.M., Bastus N.G., Puntes V. Small gold nanoparticles synthesized with sodium citrate and heavy water: insights into the reaction mechanism // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – № 4. – P. 1800–1804.
- Rodriguez-Gonzalez B., Mulvaney P., Liz-Marzan L.M. An electrochemical model for gold colloid formation via citrate reduction // Z. Phys. Chem. – 2007. – V. 221. – P. 415–426.
- Polte J., Ahner T., Delissen F., et al. Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation // J. Amer. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – № 4. – P. 1296–1301.
- Magee R.J., Beattie I.A. The oscillographic polarography of noble metal complexes // Anal. Chim. Acta. – 1963. – V. 28. – P. 253–258.
- Mosseri S., Henglein A., Janata E. Reduction of Au(CN)₂⁻ in aqueous solution. Formation of nonmetallic clusters and colloidal gold // J. Phys. Chem. – 1989. – V. 93. – № 18. – P. 6791–6795.
- Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973. – 264 с.
- Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. – 224 с.
- Берлин А.А., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. – М.: Химия, 1973. – 341 с.
- Kuyper A.C. The oxidation of citric acid // J. Amer. Chem. Soc. 1933. – V. 55. – № 4. – P. 1722–1727.

Поступила 28.02.2011 г.