

УДК 546.59:544.47:544.77

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА. АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА

© 2024 г. Член-корреспондент РАН С. Д. Варфоломеев^{1, 2, 3}, В. Н. Калиниченко³,
Ю. А. Кузнецов⁴, И. В. Гачок², С. Б. Цыбенкова^{3,*}

Поступила 28.01.2024 г.
После доработки 04.06.2024 г.
Принято к публикации 07.06.2024 г.

Работа посвящена исследованию кинетики образования коллоидного золота. На основе экспериментальных данных разработана кинетическая модель, включающая стадии восстановления Au^{3+} и Au^{1+} с образованием наночастиц металлического золота. Кинетической особенностью процесса является наличие длительного периода индукции (несколько часов), при этом наблюдается увеличение периода индукции при увеличении концентрации исходного реагента (Au^{3+}). Кинетическое моделирование показывает, что период индукции определяется процессом обратного окисления Au^0 с промежуточным образованием одноэлектронного окисленного золота. Принципиальным результатом является демонстрация факта ускорения процесса образования наночастиц золота (уменьшение периода индукции) при введении в систему конечного продукта (Au^0), что является однозначным признаком автокаталитического процесса. Сделаны оценки констант скоростей всех элементарных стадий реакции и установлено, что самым медленным процессом является первая стадия восстановления Au^{3+} .

Ключевые слова: коллоидное золото, кинетическая модель, автокатализ, наночастицы золота, динамика процесса

DOI: 10.31857/S2686953524040049, EDN: YDXXPO

ВВЕДЕНИЕ

Формирование металлических частиц золота в наноразмерной форме привлекает внимание исследователей в течение последних нескольких столетий [1, 2]. В последние годы интерес к физико-химическому поведению наночастиц золота в значительной степени интенсифицировался в связи с технологическими возможностями использования наноматериалов и формированием отрасли науки и технологии, получившей название “нанотехнология”. Достаточное развитие

получили способы использования наночастиц металлов в электронике, химическом и биологическом анализе, медицине [2–9]. Можно с уверенностью утверждать, что процессы образования наночастиц золота играют важную роль в механизмах формирования золоторудных месторождений и природных россыпей золота.

Экспериментальное образование золей золота, представляющих собой коллоидные растворы металлического золота, достаточно эффективно исследуется спектрофотометрическими методами, что заложило основы изучения кинетики формирования дисперсной фазы золей золота [7]. Кинетика процесса имеет сложный многофазовый характер [4, 10–12]. Многие аспекты атомарно-молекулярного механизма восстановления окислительных форм Au^{3+} с образованием Au^0 и формированием наночастиц золота остаются не проясненными.

Наиболее интересные экспериментальные данные по кинетике образования наночастиц золота представлены в работе [7] (рис. 1).

¹ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Институт физико-химических основ функционирования сети нейронов и искусственного интеллекта, 119991 Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

³ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

⁴ ООО “РГ Иркутскгеофизика 3”, 664039 Иркутск, Россия

*E-mail: s.tsybenova@gmail.com

Использование спектрофотометрического метода — классический подход к изучению процессов получения коллоидных растворов золота. Исследованы зависимости размеров наночастиц от pH, температуры, концентрации восстановителя [10, 12]. При нейтральном и слабокислых значениях pH и комнатной температуре наночастицы имеют средний размер 15 нм с относительно низким распределением ± 2 нм. Детально особенности использования метода оптической молекулярной спектроскопии в анализе и оптических характеристик коллоидного золота рассмотрены в обзоре [4]. Образующиеся при цитратном восстановлении золи золота достаточно устойчивы и без применения коагулянтов в осадок не выпадают.

Анализ экспериментальных данных обнаруживает ряд нетривиальных кинетических эффектов:

1) Формированию спектрофотометрически визуализированных наночастиц предшествует продолжительный период индукции от 100 до 400 мин.

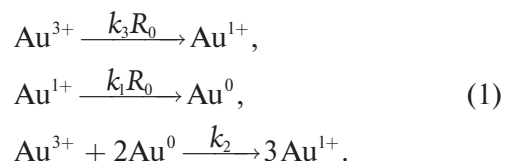
2) Период индукции зависит от начальной концентрации ионов Au^{3+} , при этом увеличение концентрации исходной окисленной формы Au^{3+} увеличивает период индукции. Это достаточно нетривиальный эффект: периоды индукции в “классических” механизмах химических реакций уменьшаются с увеличением исходного реагента или не зависят от концентрации.

Известно, что наиболее устойчивые степени окисления золота +3 и +1. Соединений, содержащих золото с промежуточной степенью окисления +2 не обнаружено, при этом известен феномен диспропорционирования — переход неустойчивой формы Au^{1+} в Au^0 и Au^{3+} [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

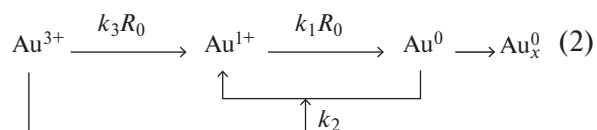
С учетом наблюдаемых кинетических эффектов можно предложить кинетическую схему, которая включает следующие стадии в едином кинетическом механизме, описывающем все наблюдаемые явления: восстановление сильного окислителя Au^{3+} до формы Au^{1+} и последующее восстановление этого иона до металлического состояния. При этом Au^{3+} , как сильный окислитель, способен окислить Au^0 до Au^{1+} . Ион золота Au^{1+} также является очень сильным окислителем. Стандартные окислительно-восстано-

вительные потенциалы равны: $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0 = 1.5$ В, $\text{Au}^{1+}/\text{Au}^0 = 1.7$ В (для сравнения: окислительная способность кислорода характеризуется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом 1.23 В). В присутствии органического или неорганического восстановителя в системе протекают следующие химические реакции:



Последняя реакция представляет собой, по-видимому, микрогетерогенный процесс окисления—восстановления с участием ассоциатов Au^0 в твердой металлической фазе.

Кинетическая схема процесса может быть представлена в виде:



где R_0 — постоянная величина, отражающая концентрацию восстановителя (восстановитель взят в большом избытке по отношению к количеству Au^{3+}); Au_x^0 — ассоциаты атомов золота, из которых формируются наночастицы металла.

Система дифференциальных уравнений, описывающая динамику процесса, имеет вид:

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{Au}_x^0]}{dt} &= k_1 R_0 [\text{Au}^{1+}] - k_2 [\text{Au}_x^0] [\text{Au}^{3+}], \\ \frac{d[\text{Au}^{1+}]}{dt} &= k_3 R_0 [\text{Au}^{3+}] - k_1 R_0 [\text{Au}^{1+}] + \\ &\quad + k_2 [\text{Au}_x^0] [\text{Au}^{3+}].\end{aligned}\quad (3)$$

При расчетах в закрытой системе необходимо учитывать уравнение материального баланса:

$$[\text{Au}^{3+}](0) = [\text{Au}^{3+}](t) + [\text{Au}^{1+}](t) + [\text{Au}_x^0](t). \quad (4)$$

Система уравнений (3), (4) достаточно адекватно описывает наблюдаемые экспериментальные данные при подборе основных кинетических параметров $k_1 R_0$, $k_3 R_0$ и k_2 (см. рис. 1). Кинетический параметр k_2 имеет комплексный характер и включает стехиометрический коэффициент (см. химические реакции (1)). Расчеты проведены при следующих значениях параметров: $k_1 R_0 = 9.43 \times 10^{-3}$ мин $^{-1}$;

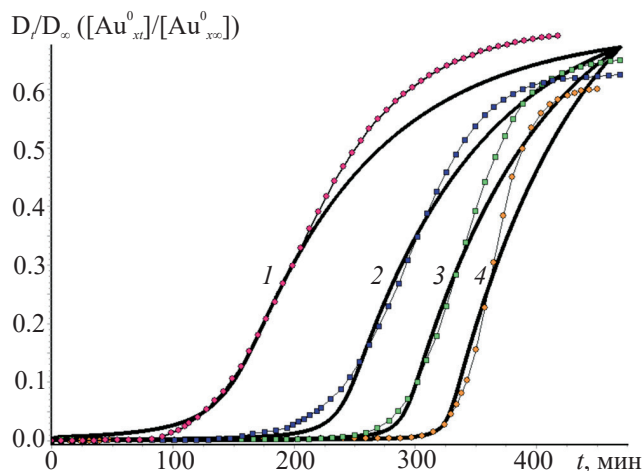


Рис. 1. Экспериментальные (точки — D_t/D_∞ , D — оптическая плотность [7]) и расчетные данные (сплошные линии — $[Au_x^0]/[Au_{x\infty}^0]$, $[Au_x^0]$ — концентрация ассоциатов золота) по кинетике образования золя золота и результаты кинетического моделирования (см. ниже уравнения (3) и (4)) процесса в соответствии с кинетической схемой (2) при варьировании начальной концентрации Au^{3+} , М: 2×10^{-5} (1); 5×10^{-5} (2); 1×10^{-4} (3); 1.5×10^{-4} (4). Параметры расчета: $k_1 R_0 = 9.43 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 R_0 = 2.3 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Параметры эксперимента: $T = 20^\circ \text{C}$, рН 5.0, концентрация цитрата натрия $1.5 \times 10^{-3} \text{ М}$; концентрация хлорида золота, М: 2×10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 1×10^{-4} (3), 1.5×10^{-4} (4). Экспериментальные данные работы [7] были оцифрованы с помощью программы GetData Graph Digitizer 2.26.

$k_3 R_0 = 2.3 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Начальные условия: $[Au_x^0](0) = 0$, $[Au^{1+}](0) = 5 \times 10^{-6} \text{ М}$, $[Au^{3+}](0) = 1 \times 10^{-4} \text{ М}$.

Кинетическая модель — уравнения (3), (4) — описывает основные наблюдаемые эффекты, а именно: наличие продолжительного периода индукции и увеличение периода индукции с ростом начальной концентрации исходного реагента Au^{3+} .

Природа наблюдаемого периода индукции — окисление металлического золота Au_x^0 трехвалентным ионом Au^{3+} . Кинетическое моделирование дает возможность варьировать кинетические характеристики отдельных стадий и выяснять природу кинетических эффектов. Наблюдаемый период индукции однозначно определяется процессом окисления металлического золота Au_x^0 окислителем в виде Au^{3+} .

На рис. 2 представлены сравнительные данные кинетического моделирования при наличии обратного окислительного процесса ($k_2 = 3 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$) и в его отсутствие ($k_2 = 0$). Видно, что, если нет процесса обратного окис-

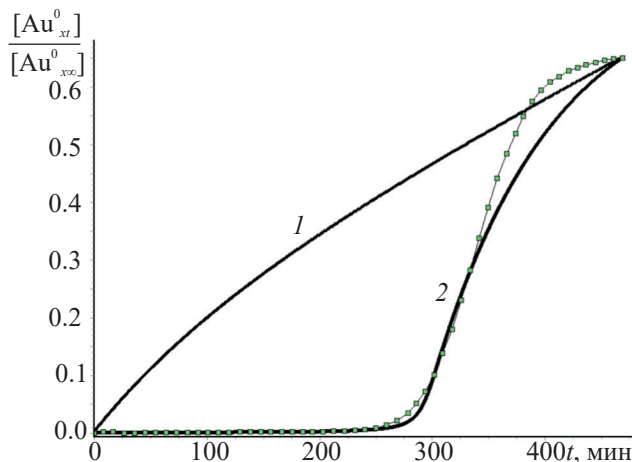


Рис. 2. Кинетические накопления дисперсной фазы золота при наличии процесса окисления Au_x^0 действием Au^{3+} (кривая 2, $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, экспериментальные данные — линия с точками) и при отсутствии этого процесса (кривая 1, $k_2 = 0$).

ления, нет периода индукции. Период индукции определяется исчерпанием окислителя Au^{3+} и достижением максимальной концентрации промежуточного соединения Au^{1+} .

Рисунок 3 иллюстрирует результаты кинетического моделирования при вариации начальных концентраций Au^{3+} . Видно, что период индукции определяется полным исчерпанием Au^{3+} и достижением максимальной концентрации Au^{1+} . Следует подчеркнуть, что в отсутствие Au_x^0 или Au^{1+} ($[Au_x^0](0) = 0$, $[Au^{1+}](0) = 0$) период индукции постоянен и не зависит от начальной концентрации Au^{3+} .

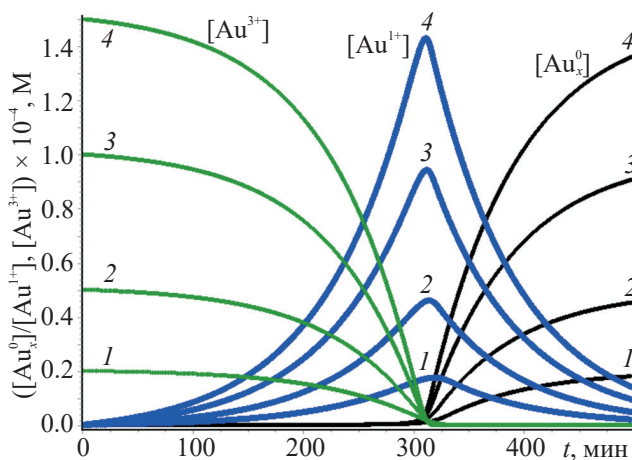


Рис. 3. Кинетические кривые образования наночастиц золота Au_x^0 , промежуточного Au^{1+} и исходного Au^{3+} при вариации начальной концентрации Au^{3+} , М: 2×10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 1×10^{-4} (3), 1.5×10^{-4} (4).

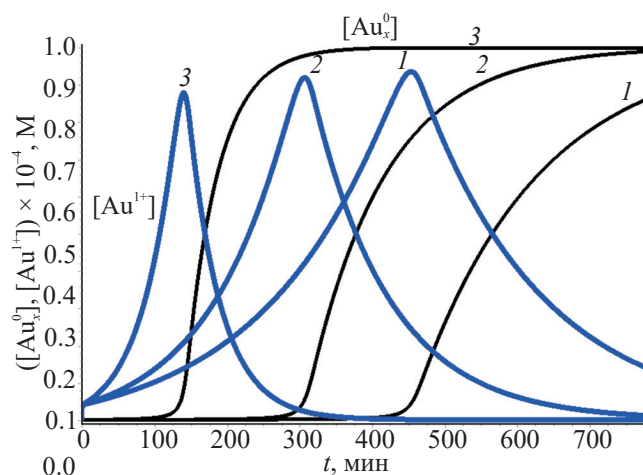


Рис. 4. Кинетические ответы системы (3), (4) при вариации параметра $k_1 R_0$, мин^{-1} : 6×10^{-3} (1), 9.44×10^{-3} (2), 22.5×10^{-3} (3) и $[Au_x^0](0) = 2 \times 10^{-6}$ М, $[Au^{3+}](0) = 1 \times 10^{-4}$ М, $[Au^{1+}](0) = 0$.

Очевидно, что кинетика процесса определяется эффективностью восстановительных реакций (параметры $k_1 R_0$ и $k_3 R_0$). Это иллюстрирует рис. 4, где представлены зависимости динамических ответов системы на вариацию параметра $k_1 R_0$.

Зависимость кинетического поведения системы от начальной концентрации (“затравки”) Au^{1+} или Au_x^0 и температуры. Кинетическое моделирование позволило обнаружить нетривиальный кинетический парадокс, а именно поведение системы зависит от наличия в начальных условиях

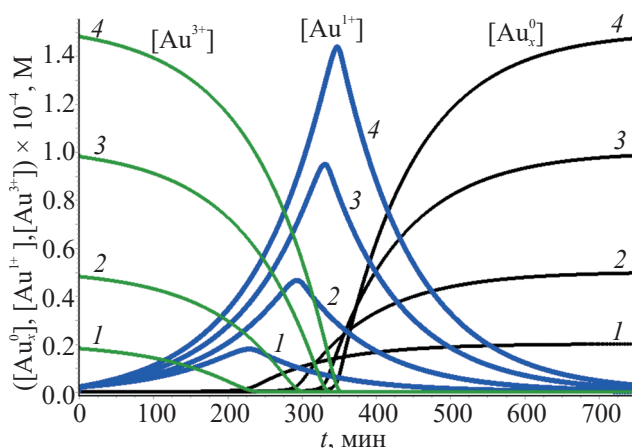


Рис. 5. Кинетические ответы системы (3), (4) при введении “затравки” $[Au_x^0](0) = 1 \times 10^{-6}$ М, $[Au^{1+}](0) = 0$ при вариации начальной концентрации Au^{3+} , М: 2×10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 1×10^{-4} (3) 1.5×10^{-4} (4).

малых концентраций металлического золота Au_x^0 и Au^{1+} . Это иллюстрируют рис. 3, 5. На рис. 3 представлены результаты математического моделирования при условии $[Au_x^0](0) = 0$, $[Au^{1+}](0) = 0$. Видно, что при вариации начальной концентрации исходного реагента (Au^{3+}) период индукции не зависит от его концентрации и составляет для всех случаев 300 мин. Однако, если в системе находятся “затравочные” концентрации Au_x^0 или Au^{1+} , период индукции зависит от концентрации исходного реагента и, в соответствии с экспериментальными данными (рис. 1), увеличивается с ростом концентрации Au^{3+} в начале эксперимента (рис. 5).

Предложенная модель процессов образования наночастиц золота позволяет предсказывать кинетическое поведение системы (уравнения (3), (4)) при различных условиях. На рис. 6 представлены кинетические экспериментальные и теоретические кривые образования наночастиц золота при различных температурах. Кинетическая модель достаточно адекватно описывает экспериментальные данные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расшифрован механизм и проведено количественное описание динамики сложного процесса образования коллоидного раствора наночастиц

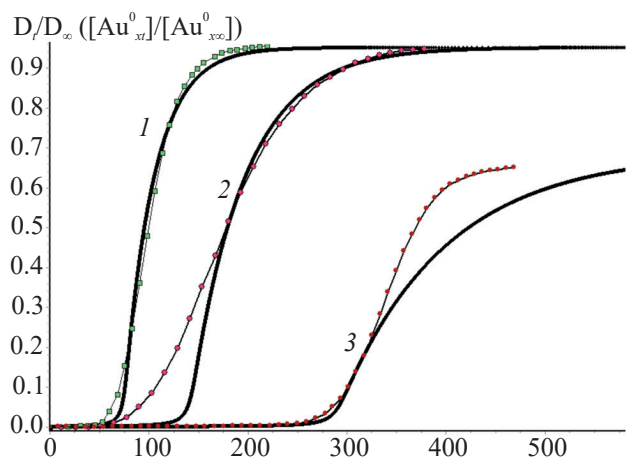


Рис. 6. Экспериментальные (линия с точками) [7] и расчетные (сплошная линия) данные (3), (4) при $[Au^{3+}](0) = 1 \times 10^{-4}$ М, $[Au^{1+}](0) = 5 \times 10^{-6}$ М, энергии активации $\Delta H^*(k_3) = 10$ ккал моль⁻¹, $\Delta H^*(k_2) = 5$ ккал моль⁻¹, $\Delta H^*(k_1) = 6.1$ ккал моль⁻¹ и различных температурах T : 60°C (1), 40°C (2), 20°C (3).

золота с объяснением на атомарно-молекулярном уровне природы многочасового периода индукции. Представленный феномен зависимости типа кинетического поведения от каталитических количеств конечного продукта (Au^0) или промежуточного соединения (Au^{1+}) показывает, что в данном случае механизм реакции включает автокаталитическую стадию. Эта автокаталитическая стадия определяется реакционной способностью и скоростями образования и расходования промежуточного соединения Au^{1+} . Действительно, в системе мы имеем частицы Au^0 и Au^{3+} , при этом механизм реакции включает стадию “размножения” реакционноспособных частиц Au^{1+} .

Оценки констант скоростей при сравнении экспериментальных данных с результатами моделирования приводят к следующим значениям: $k_1 = 6.3 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 0.15 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

Таким образом, механизм процесса образования наночастиц золота при восстановлении Au^{3+} включает относительно малоинтенсивный процесс восстановления Au^{3+} до Au^{1+} (константа скорости $k_3 = 0.15 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$), более быстрый процесс восстановления Au^{1+} в Au^0 (константа скорости $k_1 = 6.3 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$) и сравнительно быстрый процесс окисления Au_x^0 окислителем Au^{3+} . Ключевую роль в поведении системы играет количество “затравки” Au_x^0 . Установлено, что чем больше в системе $[\text{Au}_x^0](0)$, тем меньше период индукции.

Можно с определенной долей уверенности утверждать, что такого рода автокаталитические процессы идут в природе при образовании “россыпи” природного металлического золота.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Авторы выражают благодарность компании “Иликан” за финансовую поддержку исследования. Кинетическое моделирование процессов синтеза наночастиц золота выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова № 121041500039-8. Сбор и анализ данных по формированию коллоидного золота выполнен в рамках государственного задания ИБХФ РАН № 122041300210-2.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Faraday M.* Experimental researches in chemistry and physics. London, Taylor & Francis, 1859. 496 p.
2. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия: учеб. пособие. М.: КДУ, 2015. 284 с.
3. *Lo Nigro R., Fiorenza P., Pécz B., Eriksson J.* // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 19. P. 3319. <https://doi.org/10.3390/nano12193319>
4. *Аняри В.В., Дмитриенко С.Г., Горбунова М.В., Фурлетов А.А., Золотов Ю.А.* // *Журн. аналит. химии*. 2019. Т. 74. № 1. С. 26–38. <https://doi.org/10.1134/S00444550219010055>
5. *Дурович Е.А., Евтушенко Е.Г., Сенько О.В., Степанов Н.А., Ефременко Е.Н., Еременко А.В., Курочкин И.Н.* // *Вестник РГМУ*. 2018. № 6. С. 27–35. <https://doi.org/10.24075/vrgmu.2018.088>
6. *Варфоломеев С.Д.* Молекулярные основы интеллекта. М.: МГУ, 2024. 290 с.
7. *Коршунов А.В., Кашкан Г.В., Нгуен Х.Т.Т., Зыонг Ш.В.* // *Изв. ТПУ*. 2011. Т. 318. № 3. С. 12–18. <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/3644>
8. *Haruta M.* // *Gold Bull.* 2004. V. 37. P. 27–36. <https://doi.org/10.1007/BF03215514>
9. *Hutchings G.J.* Catalysis by gold: Recent advances in oxidation reactions. In: *Nanotechnology in catalysis. Nanostructure science and technology*. Zhou B., Han S., Raja R., Somorjai G.A. (eds.). Springer, New York, NY, 2007. pp. 39–54. https://doi.org/10.1007/978-0-387-34688-5_4
10. *Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J.* // *Discuss. Faraday Soc.* 1951. V. 11. P. 55–75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>
11. *Polte J., Ahner T.T., Delissen F., Sokolov S., Emmerling F., Thünemann A.F., Kraehnert R.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 4. P. 1296–1301. <https://doi.org/10.1021/ja906506j>
12. *Patungwasa W., Hodak J.H.* // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 108. № 1. P. 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.001>
13. *Ахметов Н.С.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа. 1975. 672 с.
14. *Варфоломеев С.Д.* Динамика неустойчивости. Кинетическое моделирование и методы управления. М.: Научный мир. 2021. 282 с.

KINETIC REGULARITIES OF NANOGOLD SYNTHESIS. AUTO-CATALYTIC MECHANISM OF THE PROCESS

Corresponding Member of the RAS S. D. Varfolomeev^{a,b,c}, V. N. Kalinichenko^c, Yu. A. Kuznetsov^d,
I. V. Gachok^b, S. B. Tsybenova^{c,#}

^a*Lomonosov Moscow State University, Institute of Physicochemical Foundations
of the Functioning of Neural Network and Artificial Intelligence, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

^c*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russian Federation*

^d*LLC "RG Irkutskgeophysics 3", 664039 Irkutsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: s.tsybenova@gmail.com*

The work is devoted to the study of the kinetics of colloidal gold formation. On the basis of experimental data, a kinetic model including the stages of Au^{3+} and Au^{1+} reduction with the formation of metallic gold nanoparticles was developed. A kinetic feature of the process is the presence of a long induction period (several hours), while an increase in the induction period is observed with increasing concentration of the initial reagent (Au^{3+}). Kinetic modeling shows that the induction period is determined by the process of reverse oxidation of Au^0 with intermediate formation of one-electron oxidized gold. The principal result is the demonstration of the fact of acceleration of the process gold nanoparticles formation (reduction of the induction period) when the final product (Au^0) is introduced into the system, which is an unambiguous sign of the autocatalytic process. Estimates of rate constants of all elementary stages of the reaction have been made, the slowest process being the first stage of Au^{3+} reduction.

Keywords: colloidal gold, kinetic model, autocatalysis, gold nanoparticles, process dynamics