

УДК 544.77

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВАЛЛЕРИИТА НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА: РОЛЬ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ И ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА

© 2024 г. А. А. Карачаров^{1, *}, М. Н. Лихацкий¹, Р. В. Борисов^{1, 3}, Е. В. Томашевич¹,
С. А. Воробьев¹, С. М. Жарков^{2, 3}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ “Красноярский научный центр СО РАН”,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

²Институт физики СО РАН, ФИЦ “Красноярский научный центр СО РАН”,
Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036 Россия

³Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: antonkaracharov@ya.ru

Поступила в редакцию 28.09.2023 г.

После доработки 09.11.2023 г.

Принята к публикации 11.11.2023 г.

Слоистые 2D-материалы, свойства которых могут радикально отличаться от характеристик трехмерных прекурсоров, имеют огромное теоретическое и прикладное значение. Недавно, с использованием простой методики автоклавного синтеза, нами получен слоистый 2D-материал – аналог природного минерала валлериита, в котором квазимоноатомные Cu–Fe–S листы перемежаются с бруситоподобными. Особенности электронной структуры таких материалов позволяют предлагать их как новый материал для широкого спектра приложений, таких как (электро)фотокатализ, высокоемкостные источники тока и т.п. В настоящей работе нанокompозитные материалы получены путем иммобилизации наночастиц золота (НЧЗ) из цитратных гидрозолей на поверхности синтетических валлериитов, различающихся составом гидроксидных слоев, определяющих поверхностную плотность заряда. По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновского энергодисперсионного микроанализа и картин микродифракции электронов, золото, иммобилизованное на нанохлопьях валлериита с латеральными размерами 150–200 нм и толщиной десятки нм, представлено в форме отдельно расположенных сферических металлических НЧ со средним диаметром 11 нм; небольшое число агрегатов указывает на высокое сродство НЧЗ к поверхности минералов. Количество закрепленного золота на поверхности всех синтетических валлериитов одинаково, около 0.2 отн.%, что связано с одновременно протекающей сорбцией свободных цитрат-ионов, находящихся в гидрозолях НЧЗ, которые, как показали измерения дзета-потенциала, заряжают поверхность всех исследованных образцов синтетических валлериитов до примерно одинаковой отрицательной величины –40 мВ. Показано, что иммобилизация НЧЗ, согласно РФЭС данным, значительно снижает содержание магния и кислорода на поверхности синтетических валлериитов, за счет разрушения/растворения части бруситного слоя, а также снижается количество Fe³⁺, связанного с ОН-группами, и одновременно растет доля Fe³⁺-О соединений. Сохранение слоистой структуры валлериитов после иммобилизации НЧЗ подтверждено методом ПЭМ.

Ключевые слова: синтетические валлерииты, наночастицы золота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, дзета-потенциал.

DOI: 10.31857/S0023291224010064

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря развитой поверхности и широкому набору электронных, магнитных, оптических, каталитических и др. свойств двумерные материалы представляют острый интерес [1–4]. Семейство 2D-материалов, помимо графена, представлено

халькогенидами переходных металлов, карбидами и нитридами металлов (т.н. MXenes), двойными слоистыми гидроксидами (LDH) Mg, Al, Fe и др., причем в последних квазиатомные слои удерживаются вандерваальсовыми силами [5–18]. Недавно нами получен новый перспективный тип

смешанно-слоистых материалов, подобных по структуре валлерииту и точилилиту, найдены необычные оптические и магнитные свойства [20–22]. Был изучен эффект допирования (модификации) как Mg-гидроксидного (бруситного) слоя литием или алюминием, так и одновременно сульфидного и бруситного слоев (Co, Cr, Ni), и показано, что ширину запрещенной зоны и плотность состояний вблизи потолка валентной зоны можно регулировать, варьируя природу и концентрацию допанта/модификатора [23, 24].

Генерация электрон-дырочных пар имеет принципиальное значение для ряда приложений, в первую очередь для фотокатализа [25–27]. Имеется множество работ, в которых для улучшения эффективности фотокатализатора применяли композиты полупроводниковых частиц с наночастицами металлов [28–35]. Описан ряд механизмов усиления эффективности фотокатализатора композитного типа, среди которых чаще всего называют увеличение времени жизни электрон-дырочных пар путем захвата носителей заряда металлическими частицами [31, 32, 36–38].

Наночастицы золота (НЧЗ) благодаря наличию ряда уникальных физических и химических свойств находят применение в различных областях катализа, аналитики (химические сенсоры, тест-системы), биомедицинских приложениях (биомаркеры, переносчики биологически активных препаратов) и др. [25, 39–45]. Начиная с пионерских работ Харуты с сотр., показавших высокую каталитическую активность НЧЗ, осажденных на поверхность TiO_2 в реакциях низкотемпературного окисления CO, интерес к получению и изучению таких катализаторов на основе НЧЗ только растет [45, 46]. На сегодня иммобилизацию НЧЗ на оксидные носители широко используют для изготовления гибридных материалов для гетерогенного катализа, включая (электро)фотокатализ, производства сенсоров для анализа различных сред и др. [26, 46–50]. Существующие методики синтеза гибридных золотосодержащих материалов включают метод соосаждения, аморфного сплавления, осаждение НЧЗ из коллоидных растворов, соосаждение $\text{Au}(\text{OH})_3$ с оксидами и гидроксидами металлов и методом химического осаждения [26, 46, 48–50]. Недавно было показано, что спонтанное осаждение золота на оксиды меди (II) и железа (III) (гематит) из водных растворов, содержащих жидкие промежуточные продукты реакции восстановления HAuCl_4 сульфидом натрия, взятых в мольном отношении 1:3, существенно выше, чем из исходного раствора HAuCl_4 [51].

Природа носителя, используемого в получении композитных материалов, содержащих НЧЗ, оказывает существенное влияние на их физико-химические свойства и, следовательно, в значительной степени определяет их области применения

[27]. Помимо TiO_2 и других оксидов *d*-металлов в качестве субстратов, для иммобилизации НЧЗ используют материалы на основе углерода (активированный уголь, терморасширенный углерод и др.) либо обладающие полупроводниковыми свойствами, например, сульфиды и др. халькогениды металлов [28–32, 52–54]. Более того, осаждение НЧЗ на полупроводниковых субстратах вызывает изменение положения валентной зоны и зоны проводимости, позволяя регулировать ширину запрещенной зоны материала носителя и его оптические свойства, в частности частоту локального поверхностного плазмонного резонанса, тем самым повышая его эффективность в реакциях (электро)фотокатализа, фотодеградации органических веществ в присутствии кислорода и многих других плазмон-опосредованных химических реакциях [31], а также преобразовании солнечной энергии [34–38, 55–58]. Таким образом, материалы типа валлериита с хорошо настраиваемыми и контролируемыми свойствами путем варьирования их состава, размеров, морфологии (нано) частиц и других факторов, могут стать новым классом 2D-материалов с широким спектром потенциальных применений.

Цель настоящей работы – изучить влияние добавок алюминия и/или лития на поверхностные свойства образцов синтетического валлериита (дзета-потенциал, химический состав) и иммобилизацию наночастиц золота из коллоидных растворов. В задачи работы входило также исследовать влияние на величину дзета-потенциала частиц валлериита ряда факторов: числа промывок свежесинтезированных материалов, особенностей высушивания и измельчения с получением сухих порошков и др.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Реактивы, использованные для синтеза валлериита и наночастиц золота

Для синтеза НЧЗ использовали следующие коммерческие реактивы: раствор золотохлористоводородной кислоты (ОАО “Красцветмет”, г. Красноярск) с концентрацией 0.025 М, стабилизированный 1 М HCl, растворы цитрата тринатрия (0.05 М) и гидроксида натрия (0.1 М). Все растворы готовили из реактивов классификации не ниже “ч.д.а.”.

Гидротермальный синтез валлериитов проводили с использованием коммерческих реактивов: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 25% водный раствор NH_4OH . Все реактивы имели квалификацию не ниже “х.ч.”.

Во всех экспериментах для приготовления растворов и промывки образцов использовали

деионизированную воду с сопротивлением не выше 18 МОм·см (Milli-Q, MilliPore).

2.2. Методики синтеза

2.2.1. Методика автоклавного синтеза валлериита

Автоклавная методика получения чистых сульфидно-гидроксидных материалов подробно описана в нашей работе [23]. В настоящей работе методика была несколько модифицирована с целью упрощения процедуры синтеза. В кварцевый стаканчик помещали рассчитанные (табл. 1) навески сульфатов железа и меди в нужном стехиометрическом соотношении (1:1), растворяли их в минимальном количестве деионизированной воды, и раствор переносили во фторопластовую пробирку, в которую добавляли свежеприготовленный насыщенный раствор сульфида натрия. Для приготовления насыщенного раствора использовали $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 15 ммоль (3.6 г), который растворяли в минимальном количестве деионизированной воды (5–8 мл). После смешивания реагентов фиксировали образование черного осадка, характерного для сульфидов указанных металлов. Параллельно в стаканчике получали осадок гидроксида магния или смеси гидроксидов магния, алюминия, и/или лития, осаждая их 25% раствором гидроксида аммония до pH 10–11. Затем переносили во фторопластовую пробирку, воздушную фазу в пробирке замещали аргоном. Вкладыш из фторопласта помещали в кожух из нержавеющей стали и герметизировали. Реакционную смесь нагревали в автоклаве до 160°C при постоянном перемешивании. Время термостатирования составляло 50 ч, после чего автоклав охлаждали, осадок черного цвета отделяли с использованием ультрацентрифуги CR4000 (Centurion Scientific, UK) при 4000 об./мин в течение 15 мин. Осадок промывали 5 раз путем редиспергирования в деионизированной воде с последующим центрифугированием. На каждой стадии очистки проводили измерения величины дзета-потенциала.

Осадки сушили при температуре 30°C на воздухе в течение 3 суток и перетирали в агатовой ступке. После чего проводили исследования физико-химическими методами.

2.2.2. Получение коллоидного раствора наночастиц золота

Синтез наночастиц золота проводили методом цитратного восстановления Au(III) из раствора золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 цитрат-ионами при нейтральном значении pH (т.н. метод Туркевича) [59–61]. Типичная методика синтеза включала нагрев 33 мл 0.3 мМ раствора HAuCl_4 на водяной бане до 75°C, с последующим быстрым прибавлением 5 мл 0.01 М раствора

NaOH и 0.610 мл 0.01 М раствора цитрата натрия. Далее полученный раствор продолжали держать на водяной бане при 75°C (около 30 мин) до тех пор, пока раствор не приобретал рубиново-красный цвет, что указывало на формирование конечных сферических наночастиц золота со средним диаметром 21 ± 10 нм и величиной дзета-потенциала -35 мВ [59].

2.3. Иммобилизация наночастиц золота на валлериит

Для иммобилизации наночастиц золота брали навеску массой 5 мг сухого порошка валлериита и редиспергировали в небольшом, около 1 мл, объеме воды с применением УЗ-ванны “Сапфир” УЗВ-1,3 (Сапфир, Россия) при частоте 35 кГц и мощности 50 Вт, в течение 3 мин. К полученной суспензии прибавляли 30 мл золя HCl . Сорбцию вели при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 45 мин. Затем осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием при 4000 об./мин в течение 8 мин с использованием ультрацентрифуги CR4000 (Centurion Scientific, Великобритания). Полученный осадок промывали 3 раза путем редиспергирования в деионизированной воде с последующим центрифугированием при 5000 об./мин.

2.4. Характеризация образцов

2.4.1. Измерение дзета-потенциала

Для определения величины дзета-потенциала на каждой стадии очистки образцов валлериита отбирали 0.5 мл суспензии, диспергировали в 50 мл водного раствора KCl с концентрацией 5 мМ, служившим фоновым электролитом, и измеряли дзета-потенциал частиц на анализаторе размеров частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK) при угле рассеивания 173° в ячейке из поликарбоната с Pd электродами (DTS 1070) при 25°C.

В случае высушенных образцов валлериита для измерения дзета-потенциала 0.5 мг осадка предварительно редиспергировали с использованием УЗ-ванны “Сапфир” УЗВ-1,3 (35 кГц, 50 Вт см^{-2} , 3 мин) в 50 мл 1 мМ раствора KCl , в том числе с добавкой цитрата натрия.

2.4.2. Методика определения соотношения металлов в валлериите

Соотношение металлов (Fe, Cu, Mg) в образцах определяли атомно-абсорбционным анализом на спектрометре AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США). Для этого навеску материала массой 10 мг (взвешенную с точностью до 0.01 мг) растворяли при нагревании в 6 М соляной кислоте (изотермически

Таблица 1. Мольные соотношения прекурсоров для синтеза образцов

Образцы валлериита	Количество прекурсоров, ммоль					
	Fe	Cu	Mg	Al	Li	Na ₂ S
VL_1	2.0	2.0	2.0	-	-	15
VL_2 (допированный Al)	2.0	2.0	2.0	0.5	-	15
VL_3 (допированный Li)	2.0	2.0	2.0	-	0.5	15
VL_4 (допированный Al и Li)	2.0	2.0	2.0	0.5	0.5	15

перегнанной) с добавлением пероксида водорода до полного растворения. Раствор переносили в мерную колбу, доводили до метки деионизированной водой и анализировали. Содержание Al и Li в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой MS-ICP на приборе 7500a (Agilent, США). Расчет мольных соотношений металлов проводили относительно железа.

2.4.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновский энергодисперсионный микроанализ (EDS) и картины микродифракции электронов от выбранных участков (SAED) были получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Подготовка образца для исследования включала диспергирование небольшого количества влажной пасты в дистиллированной воде с помощью ультразвука в течение 30 мин. Каплю полученной суспензии наносили на ультратонкую углеродную пленку EMCN Formvar на медной сетке (Zhejiang, China) на 10 сек, затем каплю удаляли фильтровальной бумагой.

2.4.4. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронные спектры записывали с использованием спектрометра SPECS (SPECS GmbH, Германия), оснащенного полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD9, при возбуждении монохроматизированным излучением рентгеновской трубки с алюминиевым анодом (Al K α 1486.7 эВ), мощность 180 Вт, напряжение на трубке 12.5 кВ. Давление в аналитической камере около 10⁻⁹ мБар. Обзорные спектры записывали с шагом 0.5 эВ при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ; линии отдельных элементов (спектры высокого разрешения) снимали с шагом 0.05 эВ при энергии пропускания 8 эВ. В качестве внутреннего стандарта для учета электростатической подзарядки использовалась линия C 1s слоя углеродных загрязнений с энергией связи (ЭС) 284.7 эВ. Атомные концентрации элементов

определяли по обзорным спектрам с учетом эмпирических коэффициентов чувствительности [62] из базы данных программного пакета CasaXPS (version 2.3.16, Casa Software, Teignmouth, UK).

Разложение линий элементов на спектрах высокого разрешения выполняли с помощью программы CasaXPS, используя Гаусс–Лоренцовскую форму линии после вычитания фона по Ширли. Спектры Fe 2*p* аппроксимировали тремя наборами мультиплетных линий (четыре узких линии и одна более широкая, отвечающая спутнику встряски) для катионов Fe³⁺, связанных с гидроксид-, оксид- и с сульфид-анионами; учитывались также возможные вклады Fe²⁺ [63]. Полосы S 2*p*_{3/2,1/2} и Au 4*f*_{7/2,5/2} аппроксимировали после вычитания фона по Ширли дублетными линиями с использованием функции Войта со спин-орбитальным расщеплением 1.19 и 3.67 эВ и отношением площадей 0.5 и 0.75 соответственно. Важно отметить, что из-за наложения 2*s* линии Mg на Au 4*f*_{5/2} дублетную компоненту 4*f* линии Au, количество золота и разложение на компоненты проводили, ориентируясь на форму и интенсивность второй дублетной компоненты Au 4*f*_{7/2}.

Образцы для исследований методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в виде влажных паст наносили с помощью шпателя однородным слоем на поверхность титановой пластинки и подсушивали на воздухе. Затем образец переносили в шлюзовую камеру спектрометра для полного высыхания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Измерения дзета-потенциала свежесинтезированных образцов

Последовательная промывка свежесинтезированных валлериитов, согласно измерениям величины дзета-потенциала (рис. 1), приводит к значительному уменьшению по модулю его величины, что, видимо, связано с удалением фоновых ионов как из раствора, так и с поверхности валлериита. При отмывке обнаружено существенное уменьшение отрицательного значения дзета-потенциала. После пятой промывки положительное значение

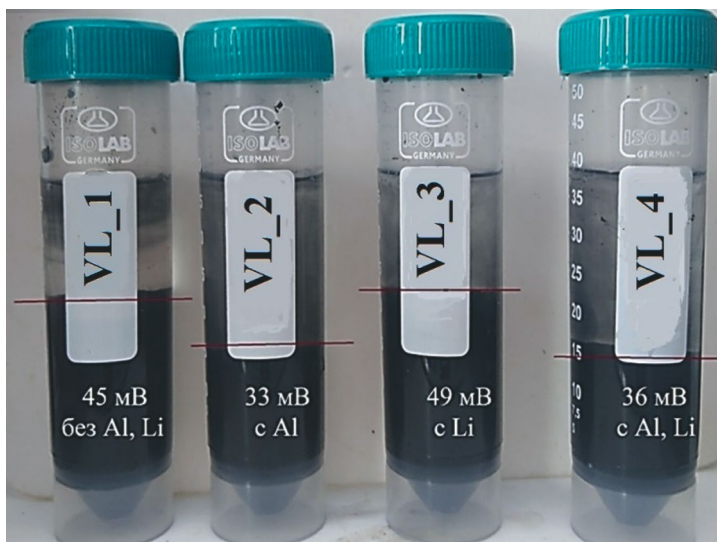
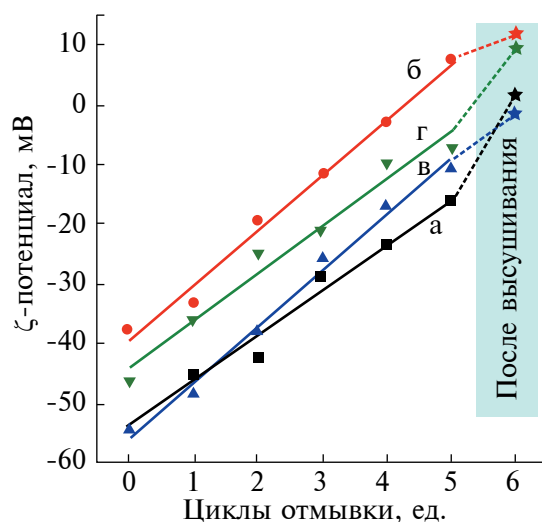


Рис. 1. Зависимость изменения величины зета-потенциала от числа промывок (слева) для свежесинтезированных образцов чистого (а) и допированных алюминием (б), литием (в) и смесью лития с алюминием (г) валлериитов. Приведены величины зета-потенциалов образцов валлериитов после высушивания и последующего редиспергирования в 0.05 М растворе KCl. Справа представлена фотография синтезированных материалов после первой промывки деионизированной водой. Время отстаивания 5 мин. Красными линиями указаны границы осветления. Приведенные значения зета-потенциалов измерены по методике, описанной в экспериментальной части.

дзета-потенциала (+7.8 мВ) наблюдается только для образца валлериита, допированного алюминием. Уменьшение по модулю величины зета-потенциала свидетельствует об уменьшении агрегативной устойчивости получаемых суспензий и увеличении скорости их расслоения, что наглядно продемонстрировано на представленной фотографии (рис. 1). Допирование валлериита алюминием приводит к смещению величины зета-потенциала в положительную область, а добавка лития практически не оказывает эффекта в сравнении с чистым валлериитом. Достижение максимального положительного зета-потенциала валлериита, допированного алюминием, в результате пятикратной отмывки связано, по-видимому, с самой легкой десорбцией анионных адсорбатов (гидросульфид-, ди- и полисульфид-ионов, а также кислородсодержащих анионов) с поверхности гидроксидного слоя, который, как становится ясно после анализа литературных значений изоэлектрических точек двойных слоистых гидроксидов [64], должен демонстрировать наименьшее положительное значение поверхностной плотности заряда в ряду изученных валлериитов и, таким образом, слабее удерживать слой противоионов.

Высушивание паст валлериитов с получением сухих образцов, как видно из данных рис. 1, приводит к изменению величины их зета-потенциала, измеренной в тех же условиях. Величина зета-потенциала становится положительной для всех образцов, кроме валлериита, допированного литием, (–1.7 мВ). Наблюдаемые изменения

дзета-потенциала в процессе высушивания связаны, по всей видимости, с процессами агрегации частиц, а также, возможно, с окислением поверхностных сульфидных слоев валлериита [19, 23, 24].

По всей видимости, сдвиг зета-потенциала в положительную область для образцов валлериита, особенно для сухих порошков, будет способствовать закреплению (сорбции) на их поверхностях наночастиц золота, имеющих отрицательный зета-потенциал (в среднем –35 мВ). При этом необходимо учитывать, что в коллоидных растворах помимо металлических наночастиц золота присутствуют другие ионы Na^+ , Cl^- , особенно цитрат-ионы и продукты окисления цитрата, который берется в трехкратном избытке по отношению к HAuCl_4 .

3.2. Состав и строение синтезированных материалов

Соотношение металлов (Fe, Cu, Mg) в синтезированных образцах, определенных атомно-абсорбционным анализом, представлено в табл. 2.

Отметим, что брутто-состав не позволяет определить, в каких слоях находятся металлы, однако явно указывает, что соотношение железа, меди и магния в образцах достаточно хорошо коррелирует с исходным. Алюминий и литий, по всей видимости, входят в структуру материала лишь частично. Содержание серы в образцах не определяли.

Таблица 2. Мольное соотношение металлов в сульфидно-гидроксидных материалах

Образцы валлериита	Мольное соотношение металлов				
	Fe	Cu	Mg	Al	Li
VL_1	2.0	1.95	1.97	н/о	н/о
VL_2 (допированный Al)	2.0	1.98	1.95	0.15	н/о
VL_3 (допированный Li)	2.0	1.96	1.94	н/о	0.18
VL_4 (допированный Al и Li)	2.0	1.98	1.92	0.12	0.21

Таблица 3. Поверхностные концентрации элементов для образцов валлериита до (незакрашенные столбцы) и после сорбции НЧЗ (закрашенные столбцы)

Образцы валлериита	Концентрация (ат.%)													
	Cu		Fe		O		C		S		Mg		Au	
VL_1	9.4	7.1	6.8	7.1	46	29.8	11.9	35.9	15.6	14.5	10.4	8.7	-	0.17
VL_2 (допированный Al)	6.4	9.6	4.4	6.3	44.1	37.8	14.2	20.4	15.3	16.9	15.6	8.7	-	0.22
VL_3 (допированный Li)	6.1	14.1	5.3	6.6	46.3	31.9	13.9	15.3	14	22.7	14.4	9.2	-	0.22
VL_4 (допированный Al и Li)	7.3	11.3	5.1	5.2	45.7	36.7	11.5	13.4	15.9	23.3	14.5	9.8	-	0.26

В отличие от атомно-абсорбционного анализа, РФЭС спектроскопия является поверхностно чувствительным методом. В табл. 3 представлены данные для поверхностной концентрации элементов, рассчитанные по обзорным спектрам РФЭС, для образцов валлериита до и после их контакта с коллоидными растворами НЧЗ.

Из представленных данных видно, что НЧЗ на поверхности образцов валлериита закрепляются в небольшом количестве – наибольшая поверхностная концентрация золота 0.26 ат.%, оцененная по интенсивности линии Au 4f_{7/2}, соответствует образцу валлериита, допированного алюминием и литием; наименьшая 0.17 ат.% – для образца чистого валлериита. Для образцов валлериитов, допированных либо алюминием, либо литием содержание золота одинаково и составляет 0.22 ат.%. Таким образом, нет четкой корреляции между величиной дзета-потенциала образцов валлериита и количеством закрепленного на их поверхностях золота в форме металлических наночастиц.

В изменении концентрации других элементов на поверхности образцов при сорбции НЧЗ можно выделить следующие закономерности (табл. 3). Сорбция НЧЗ вызывает для всех образцов уменьшение содержания на поверхности магния и кислорода, вероятно, вследствие частичного разрушения бруситного слоя, и рост содержания углерода за счет сорбции как свободных цитрат-ионов и продуктов их окисления, так и закрепленных на поверхности НЧЗ. Содержание железа увеличивается незначительно. Отметим, что для чистого

валлериита и допированного алюминием наблюдается небольшое снижение концентрации меди и серы на поверхности. В свою очередь, для допированного литием или смесью лития с алюминием, наоборот, происходит рост концентрации меди и серы, видимо, вследствие растворения части бруситного слоя.

РФЭС спектр Au 4f (рис. 2) аппроксимируется одной дублетной линией с энергией связи компоненты Au 4f_{7/2}, равной 84 эВ, соответствующего золоту в степени окисления 0. Таким образом, на поверхности образцов валлериитов по данным РФЭС золото закреплено в форме металлических наночастиц и не содержит других форм золота в промежуточных степенях окисления (рис. 2а, 2г, 2ж, 2к).

Разложение линии железа 2p (рис. 2) проводили, используя три мультиплетных набора, состоящих из пяти линий, с максимумом первой линии при 708 эВ, 710 и 711–712 эВ для связанного с сульфид-, оксид- и гидроксид-анионами соответственно.

Подгонка спектров Fe 2p для исходных минералов показывает, что железо в образцах связано в основном с сульфид- (Fe³⁺-S) и гидроксид-анионами (Fe³⁺-ОН). Введение алюминия, как было уже нами показано ранее [23], снижает концентрацию Fe³⁺-ОН в гидроксидных слоях, в отличие от допирования литием, которое не изменяет содержание основных форм железа (III) в образце (рис. 2б, 2д). Сопоставляя результаты измерений дзета-потенциала образцов валлериита (разд. 3.1, рис. 1) с информацией о распределении форм

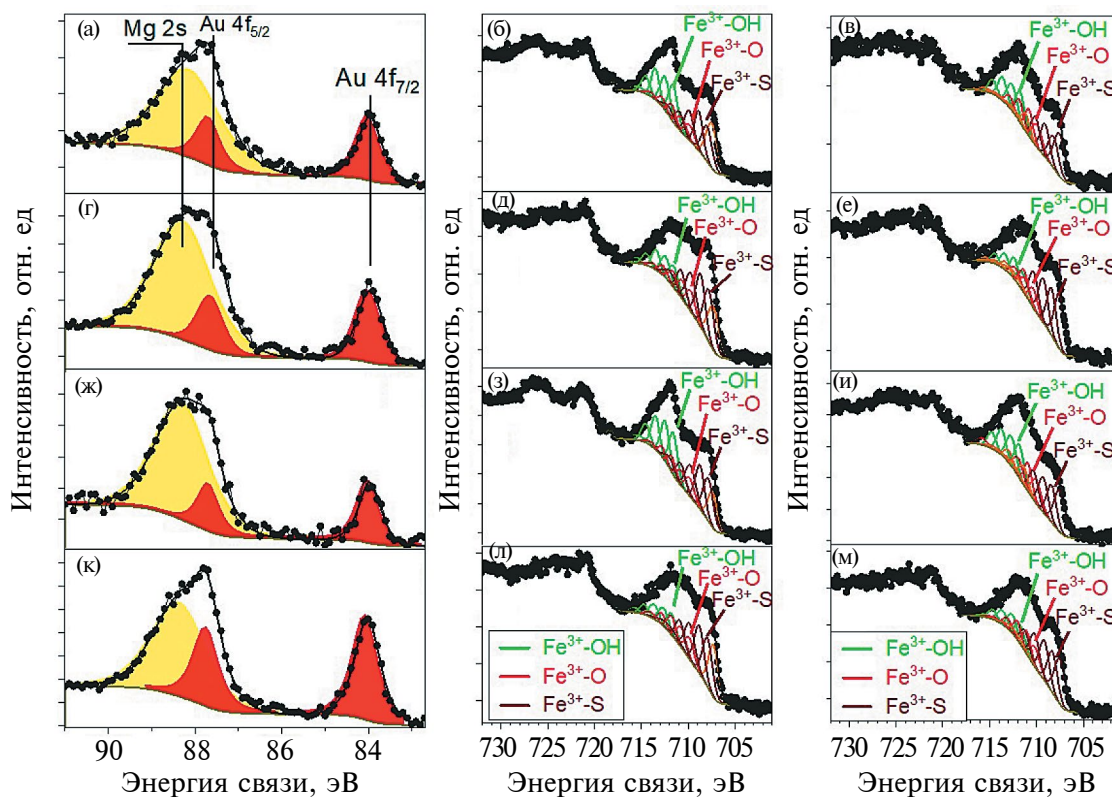


Рис. 2. РФЭС спектры линии $Au\ 4f_{5/2,7/2}$ and $Fe\ 2p_{3/2,1/2}$ образцов валлериита чистого (недопированного) (а, б, в) и допированного алюминием (г, д, е), литием (ж, з, и), литием и алюминием (к, л, м) до (б, д, з, л) и после (а, в, г, е, ж, и, к, м) сорбции НЧЗ из коллоидных растворов.

железа в гидроксидных слоях, полученной из данных РФЭС, можем заключить, что наружные слои образцов представлены бруситоподобными слоями, которые, в зависимости от вклада октаэдров $Fe(3+)OH_6$, в той или иной степени придают положительный дзета-потенциал поверхности образцов валлериита. Контакт с коллоидным раствором НЧЗ уменьшает содержание Fe^{3+} , связанного с гидроксид-анионами, особенно это заметно для чистого (недопированного) и допированного литием валлериитов (рис. 2б, 2в, 2д, 2е). Также происходит увеличение интенсивности компонент, отвечающих соединениям $Fe(3+)$, связанных с кислородом ($Fe^{3+}-O$); содержание сульфидного железа практически не меняется (рис. 2б, 2в, 2д, 2е, 2з, 2и, 2м, 2л).

Согласно данным РФЭС, сорбция НЧЗ не влияет на форму линии $Cu\ 2p$; а основной вклад (более 80% общей интенсивности пика) вносит компонента с энергией связи (ЭС) 932.5 ± 0.1 эВ, отвечающая меди в степени окисления +1, связанной с серой. Кроме того, отсутствие спутников встряски (shake-up satellites) при 944–948 эВ в 2p спектрах меди также подтверждает отсутствие в образцах валлериита меди в степени окисления +2 [65].

Как и в случае РФЭС спектров меди, линии кислорода 1s образцов валлериита после сорбции на них НЧЗ не претерпевают существенных изменений. Единственное, что сорбция наночастиц золота вызывает незначительный рост вклада компоненты с ЭС 531.5 эВ, отвечающей кислороду в составе оксидов (O^{2-} соединений).

РФЭС спектры $S\ 2p$ (рис. 3, рис. 3а–3з) исходных и после контакта с коллоидным раствором НЧЗ образцов валлериита содержат наиболее интенсивную дублетную компоненту (около 80% общей интенсивности линии) с энергией связи линии $S\ 2p_{3/2}$ 161.7 ± 0.1 эВ, соответствующей сульфидной сере. Также присутствуют в значительно меньшем количестве компоненты ди- (ЭС 162.5 эВ) и полисульфидных (ЭС 163.5 эВ) форм серы. Для лучшей подгонки использовали дополнительную широкую линию с максимумом при 164.5 эВ, которая относится к спутнику встряски, появляющемуся вследствие переноса электронов на вакантные $Fe\ 3d$ орбитали [63, 65–67].

В спектрах $S\ 2p$ исходных образцов присутствует дублетная компонента с ЭС 169 эВ, отвечающая окисленной сере в составе сульфат-ионов, которая отсутствует в спектрах серы образцов валлериитов

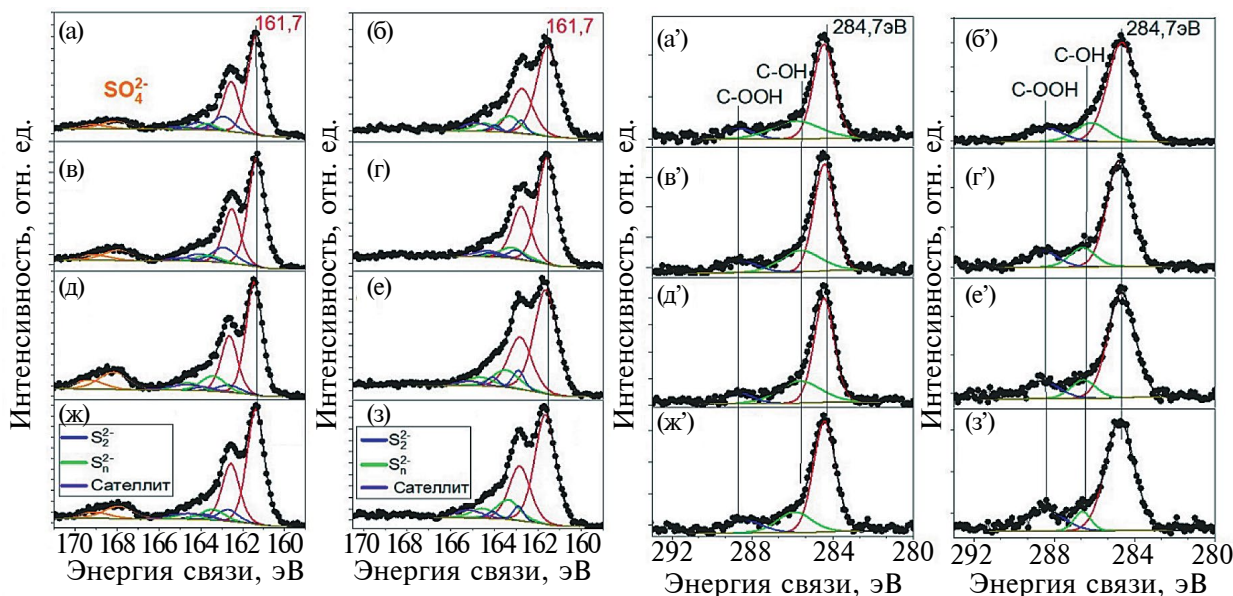


Рис. 3. РФЭС спектры линии $S\ 2p_{3/2}$ и $C\ 1s$ образцов валлериита чистого (недопированного) (а, б, а', б') и допированного алюминием (в, г, в', г'), литием (ж, з, ж', з'), литием и алюминием (и, к, и', к') до (а, а', в, в', г, г', ж, ж') и после (б, б', г, г', е, е', з, з') сорбции НЧЗ из коллоидных растворов.

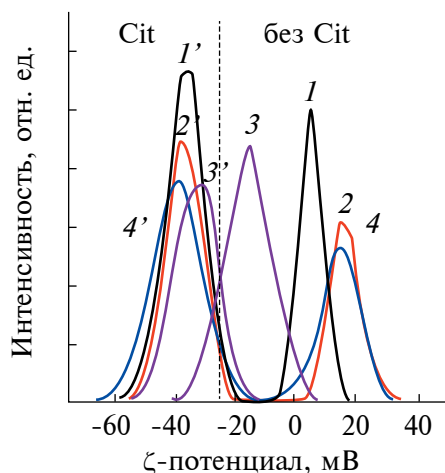


Рис. 4. Изменение дзета-потенциала сухих порошков до (кривые 1–4) и после (кривые 1'–4') сорбции цитрата натрия.

после их контакта с коллоидными растворами НЧЗ. Сульфат-ионы скорее всего удаляются с поверхности образцов на стадии отмывки паст после завершения сорбции НЧЗ. Интенсивности линий, отвечающих другим формам серы на поверхности образцов после сорбции НЧЗ, существенно не меняются.

РФЭС спектры линии $C\ 1s$ (рис. 3а'–3з') могут быть хорошо подогнаны тремя компонентами: наиболее интенсивной с ЭС 284.7 эВ, соответствующей

связи углерода в составе углеводородных загрязнений, и менее интенсивными с ЭС 286 и 288 эВ, отвечающими углероду в составе $C-OH$ и $C-OON$ групп соответственно.

Важно отметить, что после контакта образцов валлериитов с коллоидными растворами НЧЗ происходит рост содержания $C-OON$ групп на поверхности образцов (рис. 3б', 3г', 3е', 3з'). То есть в процессе иммобилизации НЧЗ параллельно происходит значительная сорбция цитрат-ионов, присутствующих в коллоидных растворах НЧЗ. Закрепление такого значительного количества цитрат-ионов может привести к смене знака дзета-потенциала частиц валлериитов с положительного на отрицательный и росту его величины в отрицательной области. Таким образом, будут нивелироваться различия в величинах дзета-потенциалов исходных частиц, и, следовательно, будет снижаться электростатическое притяжение отрицательно заряженных НЧЗ к поверхности минералов. В связи с этим были проведены измерения поверхностного дзета-потенциала порошков валлериитов после их редиспергирования в водном растворе KCl до и после добавления цитрат-ионов в концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ М. Результаты измерений представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, сорбция цитрат-ионов кардинально меняет дзета-потенциал поверхности всех образцов валлериита, сдвигая его в отрицательную область и делая его практически одинаковым и равным -40 мВ (рис. 4, кривые 1'–4'). Таким образом, исходная разница в значениях

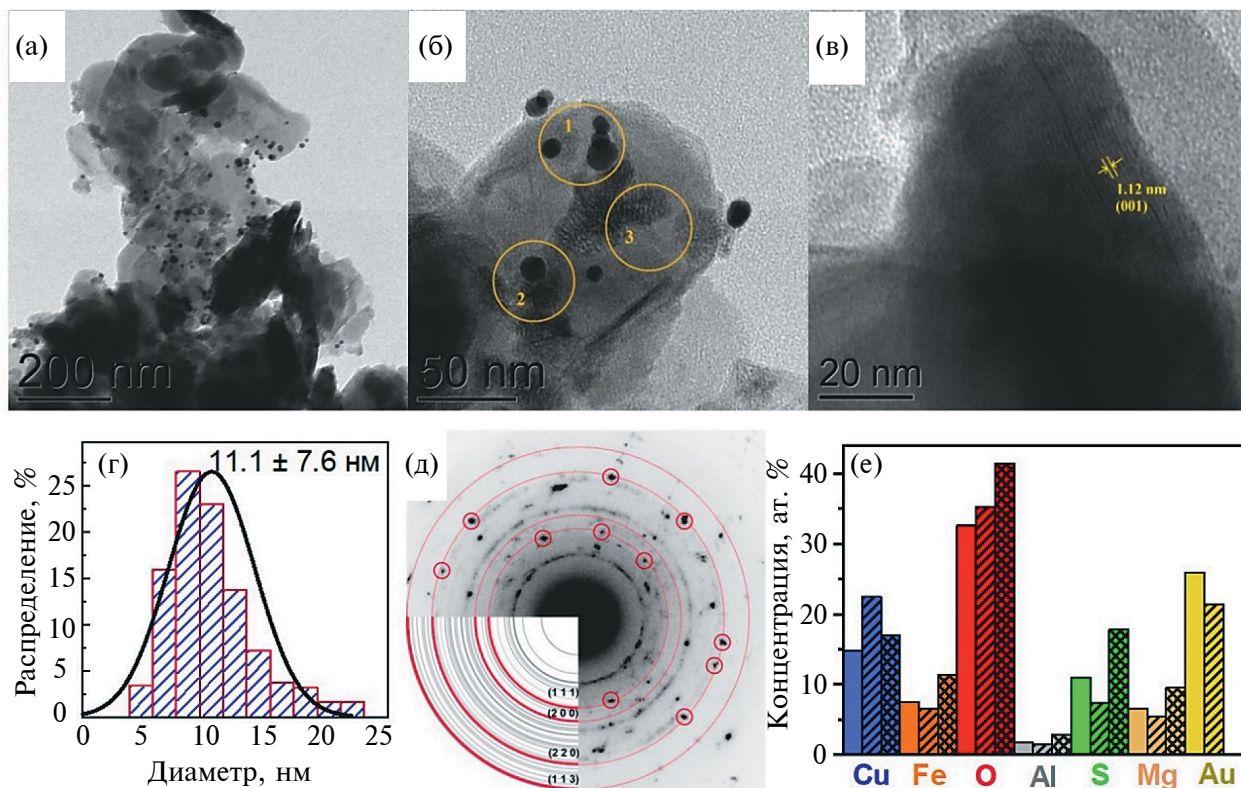


Рис. 5. Характерные ПЭМ микрофотографии (а-в); г — гистограмма распределения НЧЗ по размерам; д — картина микродифракции электронов для образца валлериита, допированного алюминием, после осаждения НЧЗ из коллоидного раствора; е — данные рентгеновского энергодисперсионного микроанализа снятого с 3 участков, обозначенных на рисунке (б): участок № 1 — незаштрихованные столбцы, участок № 2 — одинарная штриховка, участок № 3 — двойная штриховка.

дзета-потенциала различно допированных образцов валлериита, которая могла бы влиять на сорбцию отрицательно заряженных НЧЗ, нивелируется сорбцией свободных цитрат-ионов, которые присутствуют даже в конечных коллоидных растворах НЧЗ. Тем не менее сорбция цитрат-ионов не препятствует закреплению НЧЗ на поверхности образцов валлериита в количестве, достаточном для получения нанокомпозитных материалов.

С целью изучения морфологии и характера закрепления наночастиц золота на поверхности валлериитов было проведено исследование образца синтетического валлериита, допированного алюминием, методом ПЭМ с получением картин микродифракции электронов от выбранных областей (SAED) и рентгеновским энергодисперсионным микроанализом (EDX) (рис. 5).

Согласно полученным данным ПЭМ, наночастицы золота в основном закреплены на поверхности валлериита в виде отдельно расположенных сферических наночастиц со средним диаметром 11 нм (рис. 5а–5г). Мы полагаем, что адсорбция преимущественно мелких наночастиц золота на

частицах валлериита обусловлена следующими факторами: во-первых, величина потенциального барьера для частиц меньшего радиуса ниже, поскольку, согласно ДЛФО [68, 69], сила взаимного отталкивания коллоидных частиц пропорциональна радиусу частицы. Во-вторых, частицы меньшего радиуса имеют более высокую частоту столкновений с другими частицами из-за более высокой подвижности в растворе при заданной температуре. Поскольку агрегация лиофобных золь термодинамически выгодна, их агрегативная устойчивость обусловлена исключительно кинетическим фактором, а значит, скорость агрегации напрямую зависит от частоты столкновений. В-третьих, доля координационно ненасыщенных атомов больше для частиц меньшего радиуса ввиду большой удельной поверхности.

Также на поверхности образцов присутствует небольшое число агрегатов, что указывает на хорошую адгезию НЧЗ к поверхности валлериита, которая препятствует их агрегированию в процессе сорбции из коллоидных растворов. Данные EDX подтверждают, что обнаруженные частицы образованы золотом (рис. 5е).

Расшифровка фотографий микродифракции электронов (SAED) показала наличие колец, характерных для валлериита, а также интенсивные рефлексы (точки), отвечающие кристаллической решетке металлического золота (рис. 5д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что последовательная промывка свежесинтезированных образцов валлериитов приводит к уменьшению по модулю величины их поверхностного дзета-потенциала; процедура высушивания с получением сухих порошков минералов приводит к смене знака дзета-потенциала их поверхности с отрицательного на положительный либо уменьшению до значений, близких к нулю при последующем редispersировании в водных средах, за исключением допированного литием образца валлериита.

Установлено, что введение алюминия в качестве допирующей добавки увеличивает величину положительного заряда поверхности валлериита за счет снижения содержания поверхностных OH^- -групп, в частности, происходит снижение доли Fe^{3+} , связанного с OH^- -группами из-за его вытеснения в сульфидный слой. Допирование литием оказывает обратный эффект, увеличивая содержания поверхностных OH^- -групп (доля Fe^{3+} -ОН также растет) путем стабилизации бруситного слоя валлериита, тем самым повышая отрицательный дзета-потенциал его поверхности.

По данным РФЭС показано, что НЧЗ из коллоидных растворов закрепляются на поверхности всех образцов синтетических валлериитов примерно в равном количестве, около 0.2 отн.%, независимо от знака и величины дзета-потенциала исходной поверхности частиц валлериитов, что объясняется предшествующей сорбцией свободных цитрат-ионов и продуктов их окисления, которые вызывают зарядение поверхности минералов на примерно одинаковую величину —40 мВ.

Иммобилизованные из коллоидных растворов НЧЗ на поверхности валлериитов, согласно данным ПЭМ, EDX, SAED и РФЭС, находятся в виде металлических наночастиц сферической формы со средним диаметром 11 нм, расположенных преимущественно по отдельности, что указывает на их хорошее сродство к поверхности синтетических минералов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22–13–00321.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе было использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП СФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mikhlin Yu.L., Likhatski M.N., Borisov R.V. et al.* Metal chalcogenide–hydroxide hybrids as an emerging family of two-dimensional heterolayered materials: An early review // *Materials*. 2023. V. 16. № 19. P. 6381. <https://doi.org/10.3390/ma16196381>
2. *Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S.* Graphene properties, synthesis and applications: A review // *JOM*. 2023. V. 75. № 3. P. 614–630. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05505-8>
3. *Derakhshi M., Daemi S., Shahini P. et al.* Two-dimensional nanomaterials beyond graphene for biomedical applications // *Journal of Functional Biomaterials*. 2022. V. 13. № 1. P. 27. <https://doi.org/10.3390/jfb13010027>
4. *Long M., Wang P., Fang H., Hu W.* Progress, challenges, and opportunities for 2D material based photodetectors // *Advanced Functional Materials*. 2019. V. 29. № 18. P. 1803807. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803807>
5. *Tiwari S.K., Sahoo S., Wang N., Huczko A.* Graphene research and their outputs: Status and prospect // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2020. V. 5. № 1. P. 10–29. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006>
6. *Geim A.K., Grigorieva I.V.* Van der Waals heterostructures // *Nature*. 2013. V. 499. № 7459. P. 419–425. <https://doi.org/10.1038/nature12385>
7. *Xu M., Lian T., Shi M., Chen H.* Graphene-like two-dimensional materials // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 5. P. 3766–3798. <https://doi.org/10.1021/cr300263a>
8. *Zhang K., Feng Y., Wang F. et al.* Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): Synthesis, properties and applications // *Journal of Materials Chemistry C*. 2017. V. 5. № 46. P. 11992–12022. <https://doi.org/10.1039/C7TC04300G>
9. *Burch K.S., Mandrus D., Park J.* Magnetism in two-dimensional van der Waals materials // *Nature*. 2018. V. 563. № 7729. P. 47–52. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0631-z>
10. *Guo Y., Zhou S., Zhao J.* Two-dimensional intrinsic ferromagnets with high Curie temperatures: Synthe-

- sis, physical properties and device applications // Journal of Materials Chemistry C. 2021. V. 9. № 19. P. 6103–6121.
<https://doi.org/10.1039/D1TC00415H>
11. Cheng Y.-W., Dai J.-H., Zhang Y.-M., Song Y. Two dimensional, ordered, double transition metal carbides (MXenes): A new family of promising catalysts for the hydrogen evolution reaction // The Journal of Physical Chemistry C. 2018. V. 122. № 49. P. 28113–28122.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08914>
 12. Kim H., Alshareef H.N. MXetronics: MXene-enabled electronic and photonic devices // ACS Materials Letters. 2020. V. 2. № 1. P. 55–70.
<https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00419>
 13. Gao M.-R., Xu Y.-F., Jiang J., Yu S.-H. Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices // Chemical Society Reviews. 2013. V. 42. № 7. P. 2986–3017.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35310E>
 14. Monga D., Sharma S., Shetti N.P. et al. Advances in transition metal dichalcogenide-based two-dimensional nanomaterials // Materials Today Chemistry. 2021. V. 19. P. 100399.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100399>
 15. Du Z., Yang S., Li S. et al. Conversion of non-van der Waals solids to 2D transition-metal chalcogenides // Nature. 2020. V. 577. № 7791. P. 492–496.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1904-x>
 16. Gao T., Zhang Q., Li L. et al. 2D ternary chalcogenides // Advanced Optical Materials. 2018. V. 6. № 14. P. 1800058.
<https://doi.org/10.1002/adom.201800058>
 17. He Z., Que W. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction // Applied Materials Today. 2016. V. 3. P. 23–56.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.02.001>
 18. Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Y.S. et al. Ekplexite (Nb, Mo)S₂·(Mg_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x}, kaskasite (Mo, Nb)S₂·(Mg_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x} and manganokaskasite (Mo, Nb)S₂·(Mn_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x}, three new vallesiite-group mineral species from the Khibiny alkaline complex, Kola peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2014. V. 78. № 3. P. 663–679.
<https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.3.14>
 19. Mikhlin Y.L., Romanchenko A.S., Tomashevich E.V. et al. XPS and XANES study of layered mineral vallesiite // Journal of Structural Chemistry. 2017. V. 58. P. 1137–1143.
<https://doi.org/10.1134/S0022476617060105>
 20. Mikhlin Y.L., Likhatski M.N., Bayukov O.A. et al. Vallesiite, a natural two-dimensional composite: X ray absorption, photoelectron and Mössbauer spectroscopy and magnetic characterization // ACS Omega. 2021. V. 6. № 11. P. 7533–7543.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06052>
 21. Михлин Ю.Л., Лухацкий М.Н., Романченко А.С. и др. Валлериитсодержащая руда Кингашского месторождения (Сибирь, Россия): Мессбауэровская и рентгенофотоэлектронная спектроскопия, термические и межфазные свойства // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2022. Т. 15. № 3. С. 303–317.
 22. Карачаров А.А., Борисов Р.В., Михлин Ю.Л. и др. Исследование возможности бактериального вскрытия синтетических валлериитсодержащих материалов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2023. Т. 16. № 2. С. 300–311.
 23. Mikhlin Yu.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A. et al. Synthesis and characterization of nanoscale composite particles formed by 2D layers of Cu–Fe sulfide and Mg-based hydroxide // Journal of Materials Chemistry A. 2022. V. 10. № 17. P. 9621–9634.
<https://doi.org/10.1039/D2TA00877G>
 24. Likhatski M.N., Borisov R.V., Fetisova O. Yu. et al. Specificity of the thermal stability and reactivity of two-dimensional layered Cu–Fe sulfide–Mg-based hydroxide compounds (Vallesiites) // ACS Omega. 2023. V. 8. № 39. P. 36109–36117.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c04274>
 25. Lee M., Amaratunga P., Kim J., Lee D. TiO₂ nanoparticle photocatalysts modified with monolayer-protected gold clusters // The Journal of Physical Chemistry C. 2010. V. 114. № 43. P. 18366–18371.
<https://doi.org/10.1021/jp106337k>
 26. Haruta M. Gold as a novel catalyst in the 21st Century: Preparation, working mechanism and applications // Gold Bulletin. 2004. V. 37. № 1–2. P. 27–36.
<https://doi.org/10.1007/BF03215514>
 27. Campbell C.T., Sharp J.C., Yao Y.X. et al. Insights into catalysis by gold nanoparticles and their support effects through surface science studies of model catalysts // Faraday Discussions. 2011. V. 152. P. 227–239.
<https://doi.org/10.1039/C1FD00033K>
 28. Linic S., Chavez S., Elias R. Flow and extraction of energy and charge carriers in hybrid plasmonic nanostructures // Nature Materials. 2021. V. 20. P. 916–924.
<https://doi.org/10.1038/s41563-020-00858-4>
 29. Sandroni M., Wegner K.D., Aldakov D., Reiss P. Prospects of chalcopyrite-type nanocrystals for energy applications // ACS Energy Letters. 2017. V. 2. № 5. P. 1076–1088.
<https://doi.org/10.1021/acsenrgylett.7b00003>
 30. Spear N.J., Hallman K.A., Hernández-Pagán E.A. et al. Enhanced broadband and harmonic upconversion from coupled semiconductor and metal nanoparticle films // ACS Applied Nano Materials. 2020. V. 3. № 4. P. 3144–3150.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00064>
 31. Torimoto T., Horibe H., Kameyama T. et al. Plasmon-enhanced photocatalytic activity of cadmium sulfide nanoparticle immobilized on silica-coated gold

- particles // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2011. V. 2. № 16. P. 2057–2062.
<https://doi.org/10.1021/jz2009049>
32. *Tagliabue G., DuChene J.S., Abdellah M. et al.* Ultrafast hot-hole injection modifies hot-electron dynamics in Au/p-GaN heterostructures // *Nature Materials*. 2020. V. 19. P. 1312–1318.
<https://doi.org/10.1038/s41563-020-0737-1>
 33. *Dorfs D., Härtling T., Miszta K. et al.* Reversible tunability of the near-infrared valence band plasmon resonance in Cu₂-XSe nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. 2011. V. 133. № 29. P. 11175–11180.
<https://doi.org/10.1021/ja2016284>
 34. *Guzman F.V., Mercadal P.A., Coronado E.A., Encina E.R.* Near-field enhancement contribution to the photoactivity in magnetite–gold hybrid nanostructures // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. V. 123. № 49. P. 29891–29899.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09421>
 35. *Novotny L., Hulst van N.* Antennas for light // *Nature Photonics*. 2011. V. 5. № 2. P. 83–90.
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.237>
 36. *Zhan C., Chen X.J., Yi J. et al.* From plasmon-enhanced molecular spectroscopy to plasmon-mediated chemical reactions // *Nature Reviews Chemistry*. 2018. V. 2. № 9. P. 216–230.
<https://doi.org/10.1038/s41570-018-0031-9>
 37. *Hou W., Cronin S.B.* A Review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis // *Advanced Functional Materials*. 2012. V. 23. № 13. P. 1612–1619.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201202148>
 38. *Agrawal A., Cho S.H., Zandi O. et al.* Localized surface plasmon resonance in semiconductor nanocrystals // *Chemical Reviews*. 2018. V. 118 № 6. P. 3121–3207.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00613>
 39. *Sperling R.A., Gil P.R., Zhang F. et al.* Biological applications of gold nanoparticles // *Chemical Society Reviews*. 2008. V. 37. № 9. P. 1896–1908.
<https://doi.org/10.1039/B712170A>
 40. *Sardar R., Funston A.M., Mulvaney P., Murray R.W.* Gold nanoparticles: Past, present, and future // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 24. P. 13840–13851.
<https://doi.org/10.1021/la9019475>
 41. *Haruta M.* Gold as a novel catalyst in the 21st Century: Preparation, working mechanism and applications // *Gold Bulletin*. 2004. V. 37. № 1–2. P. 27–36.
<https://doi.org/10.1007/bf03215514>
 42. *Corma A., Garcia H.* Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions // *Chemical Society Reviews*. 2008. V. 37. № 9. P. 2096–2126.
<https://doi.org/10.1039/b707314n>
 43. *Jain P.K., Lee K.S., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A.* Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V. 110. № 14. P. 7238–7248.
<https://doi.org/10.1021/jp057170o>
 44. *Wang G., Zhang C., He X. et al.* Detection of hydrazine based on Nano-Au deposited on Porous-TiO₂ film // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. № 24. P. 7204–7210.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.053>
 45. *Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N.* Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C // *Chemistry Letters*. 1987. V. 16. № 2. P. 405–408.
<https://doi.org/10.1246/cl.1987.405>
 46. *Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Ijima S.* Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide // *Journal of Catalysis*. 1989. V. 115. № 2. P. 301–309.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1)
 47. *Hutchings G.J.* Catalysis by gold // *Catalysis Today*. 2005. V. 100. № 1–2. P. 55–61.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.016>
 48. *Primo A., Corma A., Garcia H.* Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. V. 13. № 3. P. 886–910.
<https://doi.org/10.1039/c0cp00917b>
 49. *Andreeva D., Tabakova T., Idakiev V. et al.* Au-Fe₂O₃ catalyst for water-gas shift reaction prepared by deposition-precipitation // *Applied Catalysis A*. 1998. V. 169. № 1. P. 9–14.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00302-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00302-5)
 50. *Haruta M.* Spiers memorial lecture: Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles // *Faraday Discussions*. 2011. V. 152. P. 11–32.
<https://doi.org/10.1039/c1fd00107h>
 51. *Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Романченко А.С. и др.* Сравнительное исследование осаждения наноразмерных интермедиатов Au–S из водных растворов на поверхности CuO, TiO₂ и α-Fe₂O₃ // *Журнал структурной химии*. 2021. Т. 62. № 4. С. 655–663.
https://doi.org/10.26902/jsc_id71161
 52. *Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижаев А.М.* Осаждение золота (III) из солянокислых растворов на углеродные нанотрубки в гидротермальных условиях // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2019. Т. 12. № 4. С. 494–502.
<https://doi.org/10.17516/1998-2836-0145>
 53. *Борисов Р.В., Белоусов О.В., Лихацкий М.Н. и др.* Гидротермальный синтез наноразмерных частиц Ir и Ir–Pd на углеродных нанотрубках // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. 2022. Т. 71. № 6. С. 1164–1172.
 54. *Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижаев А.М. и др.* Синтез биметаллических наночастиц Pd–Au и Pt–Au на углеродных нанотрубках в автоклаве // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*. 2021. Т. 70. № 8. С. 1474–1482.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3242-z>

55. *Dement'eva O.V., Kartseva M.E.* Noble metal nanoparticles in biomedical thermoplasmonics // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. № 4. P. 500–519. <https://doi.org/10.1134/S1061933X23700187>
56. *Khan S.A., Misra T.K.* Investigation of newly developed 5-aminoisophthalate capped gold nanoparticles for degradation of azo-dyes // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. № 4. P. 650–665. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22600622>
57. *Hussein M.* Structural and optomagnetic properties of Ni-doped ZnS synthesized by solvothermal method // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. № 4. P. 666–672. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22600610>
58. *Aslam U., Rao V.G., Chavez S., Linic S.* Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures // *Nature Catalysis*. 2018. V. 1. № 9. P. 656–665. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0138-x>
59. *Mikhlin Yu.L., Karacharov A.A., Likhatski M.N. et al.* Submicrometer intermediates in the citrate synthesis of gold nanoparticles: New insights into the nucleation and crystal growth mechanisms // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. V. 362. № 2. P. 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.06.077>
60. *Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J.* A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discussions Faraday Society*. 1951. V. 11. P. 55–75. <https://doi.org/10.1039/df9511100055>
61. *Frens G.* Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodispersed gold suspensions // *Nature: Physics Society*. 1973. V. 241. № 105. P. 20–22. <https://doi.org/10.1038/physci241020a0>
62. *Бриггс Д., Сух М.П.* Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.
63. *Mikhlin Y., Romanchenko A., Tomashevich Y.* Surface and interface analysis of iron sulfides in aqueous media using X-ray photoelectron spectroscopy of fast-frozen dispersions // *Applied Surface Science*. 2021. V. 549. P. 149261. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149261>
64. *Nogueira, K.A.B., Cecilia, J.A., Santos, S.O. et al.* Adsorption behavior of bovine serum albumin on Zn–Al and Mg–Al layered double hydroxides // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2016. V. 80. № 3. P. 748–758. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4166-1>
65. *Nasluzov V., Shor A., Romanchenko A. et al.* DFT + U and low-temperature XPS studies of Fe-depleted chalcopyrite (CuFeS₂) surfaces: A focus on polysulfide species // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. V. 123. № 34. P. 21031–21041. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06127>
66. *Mikhlin Y., Nasluzov V., Ivaneeva A. et al.* Formation, evolution and characteristics of copper sulfide nanoparticles in the reactions of aqueous cupric and sulfide ions // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. V. 255. P. 123600. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123600>
67. *Mikhlin Y., Nasluzov V., Romanchenko A. et al.* Layered structure of the near-surface region of oxidized chalcopyrite (CuFeS₂): Hard X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and DFT+U studies // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. V. 19. № 4. P. 2749–2759. <https://doi.org/10.1039/c6cp07598c>
68. *Verwey, E.J.W., Overbeek J. Th.G.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. New York–Amsterdam: Elsevier, 1948. 216 p.
69. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1987. 398 с.