

ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СУБМИКРОННЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СТРУКТУР ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ Pt(IV) И Au(III) СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Лихацкий М.Н.¹, Карачаров А.А.¹, Подлипская Т.Ю.², Михлин Ю.Л.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, 660036, г.

Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, lixmax@icct.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3, niic@niic.nsc.ru

В настоящее время известен широкий арсенал методов получения наночастиц благородных металлов, которые являются модельными объектами нанонауки и находят широкое применение в катализе, сенсорных, биомедицинских и др. приложениях. Гораздо менее изучены механизмы процессов зарождения и роста новых фаз в растворе. Системы Au-S и Pt-S изучались в основном с точки зрения стабильности гидросульфидных комплексов применительно к геохимическим приложениям, хотя замедленная нуклеация в процессах восстановления хлоридных комплексов Au(III) и Pt(IV) сульфидом натрия при комнатной температуре делает удобным изучение кристаллизации. Целью настоящей работы было изучение образования и превращений *in situ* промежуточных структур – предшественников наночастиц, образующихся при восстановлении HAuCl_4 и H_2PtCl_6 сульфидом натрия в водных растворах.

Процессы, протекающие при восстановлении HAuCl_4 и H_2PtCl_6 сульфидом натрия, были изучены при молярном отношении $[\text{S}]/[\text{металл}]$ 3:1 комплексом физических методов. При выбранном молярном отношении реагентов в оптических спектрах поглощения растворов плазмонные максимумы отсутствовали, а в первой координационной сфере Au обнаружены лишь атомы серы ($N_{\text{Au-S}}=1.1$, $R_{\text{Au-S}}=2.32\pm 0.02$ Å по данным EXAFS); низкая термодинамическая стабильность гидросульфидных комплексов Au(I) и Pt(II) не могла обеспечить растворимость металлов. Данные ПЭМ показали существование промежуточных продуктов, организованных на подложке в виде сетки с толщиной «перемычек» порядка нескольких нанометров, вещество которых, по данным электронной дифракции и EXAFS в случае с системой $\text{HAuCl}_4\text{-Na}_2\text{S-HCl-H}_2\text{O}$, представлено, видимо, мелкими кластерами $\text{Au}_{2m}\text{S}_m\cdot\text{H}_2\text{O}$. Полуконтактная АСМ демонстрирует образование *in situ* плотных квазижидких глобул и капель размерами от 40-50 до 100 нм, легко деформируемых иглой кантилевера. Данные SAXS указывают на формирование в ходе восстановления Au(III) квазижидких кластеров, растущих до 12 нм в течение первых 30 минут после смешивания реагентов, причем наклон кривых рассеяния, построенных в координатах Порода, в диапазоне $0,8 < q < 2,0 \text{ nm}^{-1}$ составляет -2.7 ± 0.4 , что обусловлено, на наш взгляд, отсутствием резкой межфазной границы квазижидкий кластер-растворитель. Наибольший вклад (>90%) в интенсивность DLS вносили, по крайней мере, по истечении 20 минут после смешивания реагентов, крупные, растущие в течение нескольких часов от 40 нм до ≈ 200 нм квазижидкие глобулы (объемная доля <15%); средний гидродинамический диаметр фракции мелких частиц («квазижидких капель») увеличивался до 12 нм в течение первых 30 минут, и затем оставался почти постоянным и равным ≈ 20 нм.

Мы полагаем, что образованию наночастиц в изученных системах предшествует концентрирование растворенных кластеров $\text{Au}_{2m}\text{S}_m\cdot n\text{H}_2\text{O}$ внутри квазижидких капель, которые находятся в равновесии с более крупными глобулами. Существование субмикронных квазижидких интермедиатов согласуется с двухстадийной моделью кристаллизации, предложенной ранее для белков [1].

1. Vekilov J. Phys. Condens. Matter. 2012, 24, 193101.