

На правах рукописи



ХУШНУРИЯЛОВА АЛИЯ ФАЛУСОВНА

**ГЕНЕРИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ
В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Казань – 2020

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор РАН
Яхваров Дмитрий Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Луков Владимир Викторович
профессор кафедры физической и коллоидной химии им. профессора В.А. Когана Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

кандидат химических наук
Николаевский Станислав Александрович
старший научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита диссертации состоится **10 февраля 2021 года в 14 часов 30 минут** на заседании диссертационного совета Д 022.004.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iopc.ru/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: toropchina@iopc.ru

Автореферат разослан 17 декабря 2020 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук



Торопчина А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Современная химия развивается на настоящий момент в нескольких приоритетных направлениях, одним из которых является разработка и использование технологий на основе наноразмерных частиц, которые находят широкое применение в химической промышленности, металлургии, авиастроении, аэрокосмических технологиях, медицине. Это обусловлено, прежде всего, специфическими свойствами как самих наночастиц, так и модифицированных ими материалов.

Металлические наноразмерные частицы занимают особое место среди других наночастиц. В частности, следует отметить наночастицы переходных металлов, а именно кобальта и никеля, которые обладают такими практически полезными свойствами, как каталитические, магнитные, механические, оптические, электрические, биологические и представляют большой интерес в связи с их относительно высокой химической активностью. Благодаря большой удельной поверхности, высокой поверхностной энергии, низкой температуре плавления и горения, а также относительной дешевизне никелевые наночастицы применяются в таких химических областях, как катализ, производство керамики, смазочных материалов и защитных покрытий, в топливно-энергетическом комплексе. В свою очередь, кобальтовые наночастицы достаточно широко используются при производстве эксплуатационных сплавов, аккумуляторов, пигментов и красителей, находят применение в таких областях биологии и медицины, как диагностика рака, доставка лекарств, гипертермия, разделение клеток и белков.

Однако, получение наночастиц этих металлов является сложной задачей. Известно, что большинство методов, особенно физические, энергоёмки и требуют наличия специального оборудования. Основные ограничения разработанных на настоящий момент методов связаны с трудностями контроля химического состава конечного продукта, загрязнением наночастиц исходными реагентами, процессами их окисления и гидролиза. Таким образом, развитие исследований в данной области требует разработки новых, более эффективных и экологически приемлемых методов получения наночастиц. Одним из перспективных направлений является использование методов электрохимии, преимуществами которых являются мягкие условия протекания процесса, одностадийность, использование удобного и относительно недорогого вида энергии – электричества. Более того, использование метода электрохимического восстановления/окисления позволяет заменить традиционно используемые химические реагенты и стабилизаторы, а также минимизировать образование побочных продуктов, что является одним из основных принципов «зелёной химии».

Степень разработанности темы исследования. Проблема получения наночастиц давно обсуждается во многих работах, посвящённых керамике, порошковой металлургии, микроэлектронике и катализу. В последние годы наблюдается значительный рост числа публикаций, посвящённых синтезу металлических наночастиц. Это обусловлено появлением новых физико-химических методов исследования и открытием новых свойств и областей возможного применения наночастиц в электронике, оптике, биологии, химии и медицине. Следует отметить, что разработанные ранее физические методы получения наночастиц металлов отличаются энергоёмкостью и требуют наличия специального оборудования. Известные химические методы являются простыми в использовании, удобными, доступными и эффективными, но и в этой области синтетической нанохимии существует ряд довольно серьёзных ограничений, связанных, в основном, с загрязнением наночастиц стабилизирующими

реагентами, использованием большого количества химических восстановителей и образованием широкого спектра побочных продуктов. Электрохимические методы преодолевают эти недостатки и позволяют производить селективное генерирование металлических наночастиц, что открывает значительные перспективы использования данного метода для развития методологии получения наноразмерных частиц. Однако и в этом случае ключевой проблемой остается получение чистых наночастиц, необходимость использования больших количеств фонового электролита и медиаторов.

Цель и задачи работы. Цель работы заключается в разработке нового метода генерирования наноразмерных частиц кобальта и никеля путём электрохимического восстановления комплексов металла(II).

В рамках достижения данной цели решались следующие задачи:

- изучение электрохимических свойств ионов кобальта(II) и никеля(II) в присутствии возрастающих количеств стабилизирующего лиганда 2,2'-бипиридила;
- исследование влияния фосфорсодержащих производных на реакционную способность комплексных форм металла(II) с 2,2'-бипиридилем;
- исследование механизма и природы интермедиатов процесса восстановления ионов и комплексов кобальта(II) и никеля(II) методом электронного парамагнитного резонанса при использовании *in situ* ЭПР-спектроскопии электрохимии;
- проведение процесса препаративного генерирования наноразмерных частиц кобальта и никеля;
- изучение размеров и форм наноразмерных частиц кобальта и никеля методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Научная новизна. Разработан новый способ получения наночастиц кобальта и никеля, основанный на реакциях диспропорционирования и лигандного обмена восстановленных форм координационно-ненасыщенных по 2,2'-бипиридилу комплексов металла(II). Впервые методом электронного парамагнитного резонанса при использовании *in situ* ЭПР-спектроскопии электрохимии осуществлён мониторинг процесса образования наночастиц кобальта и никеля в восстановительных условиях, который показал присутствие сигналов ферромагнитного резонанса, соответствующих наноразмерным частицам кобальта ($g = 2.30-2.32$, 800-1400 Гс) и никеля ($g = 2.24$, 590 Гс) в растворе. Установлено, что электрохимическое восстановление ионов кобальта(II) и никеля(II) в присутствии незначительных количеств 2,2'-бипиридила (10-50 мол. %) приводит к образованию координационно-ненасыщенных моноядерных комплексов и стабилизированных лигандом металлических наночастиц.

Определено влияние фосфорсодержащих производных на процесс получения наночастиц кобальта и никеля. Установлено, что дифенилфосфиновая кислота $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ способна замещать молекулы 2,2'-бипиридила в координационной сфере металла с образованием новых комплексов, содержащих анионные остатки и нейтральные молекулы кислоты. Методом масс-спектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации установлено, что процесс взаимодействия комплексов никеля с арилфосфонистыми кислотами $\text{ArP}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$, где Ar = фенил, 2,4,6-триметилфенил, 2,4,6-триизопропилфенил, приводит к образованию в растворе различных моно-, би- и полиядерных соединений в результате сложных динамических процессов лигандного обмена в координационной сфере металла с участием фосфорсодержащих производных.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанный в настоящей работе принципиально новый подход к получению наноразмерных частиц Co и Ni при использовании электрохимического восстановления ионов металла(II) представляет

большой интерес в области разработки новых способов получения высокорекреационноспособных наночастиц переходных металлов без использования дополнительных медиаторов и стабилизирующих реагентов. Установленные механизмы процесса образования наночастиц в растворе на основе реакций диспропорционирования и лигандного обмена восстановленных форм координационно-ненасыщенных по 2,2'-бипиридилу комплексов металлов являются теоретической основой создания новых экологически чистых процессов получения высокорекреационноспособных наночастиц и нанокатализаторов. Разработанный новый метод получения наноразмерных частиц Co и Ni открывает значительные перспективы в развитии химических технологий будущего, так как является удобным, эффективным и недорогим способом генерирования наночастиц и может быть с успехом использован в различных технологических процессах современной химической nanoиндустрии.

Результаты настоящей работы вносят существенный вклад в фундаментальные знания в области физической химии, нанохимии и имеют ценность для разработки новых процессов селективного получения наноразмерных металлических частиц при электрохимическом воздействии.

Методология и методы исследования. Методология исследования включает в себя следующие основные этапы: изучение свойств и реакционной способности комплексных систем на основе ионов металла и лиганда, исследование физико-химических закономерностей образования восстановленных форм в присутствии различных концентраций стабилизирующего лиганда, установление влияния стабилизирующих реагентов на процесс образования высокорекреационноспособных наночастиц, исследование интермедиатов процесса электрохимического восстановления ионов металла(II) и проведение анализа размеров и форм образующихся металлических наночастиц. Свойства ионов кобальта(II) и никеля(II) в условиях электрохимического восстановления были изучены при использовании метода циклической вольтамперометрии и *in situ* ЭПР-спектроскопии. Экспериментально найдена зависимость влияния концентрации лиганда (2,2'-бипиридила) на стабильность восстановленных форм металла в гомогенном состоянии. Исследование влияния фосфорсодержащих производных на реакционную способность ионов и восстановленных форм металла было проведено при использовании методов масс-спектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации. Исходя из полученных результатов, был осуществлён процесс препаративного генерирования наночастиц кобальта и никеля путём электрохимического восстановления комплексов металла(II). Анализ размеров и форм полученных наночастиц Co и Ni был проведён с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния на основе исследования степенных зависимостей интенсивности рассеяния и радиуса инерции наноразмерных частиц.

Положения, выносимые на защиту:

- новый способ генерирования наноразмерных частиц кобальта и никеля;
- результаты исследования электрохимических свойств ионов кобальта(II) и никеля(II) в присутствии возрастающих количеств стабилизирующего лиганда (2,2'-бипиридила);
- экспериментальные данные о влиянии фосфорсодержащих производных на реакционную способность комплексных форм металла(II) с 2,2'-бипиридилом;
- данные о природе парамагнитных интермедиатов процесса генерирования наноразмерных частиц кобальта и никеля, полученные методом электронного парамагнитного резонанса при использовании *in situ* ЭПР-спектроскопии;

- результаты препаративного генерирования и анализа размеров и форм наночастиц Co и Ni, полученных в условиях электрохимического восстановления комплексов металла(II).

Степень достоверности результатов. Достоверность представленных исследований основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных результатов с данными современных физико-химических исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы научным сообществом также говорит опубликование статей в рецензируемых журналах и представление научных докладов на международных и всероссийских конференциях.

Апробация результатов. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на конференциях международного и российского уровня: Международный конгресс «2nd Congress of the Interdivisional Group on Chemistry for Renewable Energy of the Italian Chemical Society – SCI ENERCHEM» (Падуа, Италия, 2020); Международная конференция «Magnetic Resonance – Current State and Future Perspectives EPR-75» (Казань, Россия, 2019); Международная конференция «10th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry – ISNSC 2018» (Дрезден, Германия, 2018); Всероссийское совещание с международным участием «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2018 (Новочеркасск, Россия, 2018); Научная конференция грантодержателей РФ «Современные тенденции в химии, биологии, медицине «От молекулы к лекарству» (Казань, Россия, 2018); III Международный симпозиум по нефтехимии «SPE Black Gold Symposium» (Уфа, Россия, 2017); VI Всероссийская конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодёжи (Москва, Россия, 2016); Конференция студентов и аспирантов «Наука и инновации в решении актуальных проблем города-2016» (Казань, Россия, 2016); Международная конференция «80th Prague meeting on macromolecules Self-assembly in the world of polymers» (Прага, Республика Чехия, 2016).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ (4 статьи в журналах, входящих в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Scopus и Web of Science), и тезисы 10 докладов в материалах международных и всероссийских конференций.

Объём и структура работы. Диссертационная работа представлена на 171 странице, содержит 64 рисунка, 16 схем и 6 таблиц. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 345 наименований.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в самостоятельном поиске, анализе и обобщении литературы по теме диссертации, участии в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментов, подготовке образцов, анализе полученных результатов, формулировке выводов, написании и оформлении научных статей. Диссертантом выполнен весь объём работ по проведению экспериментов методом циклической вольтамперометрии, препаративных электролизов, обработке экспериментальных данных, подготовке образцов и проведению анализа научных результатов, полученных методами *in situ* ЭПР-спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, масс-спектрометрии. Все представленные в диссертации результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Работа поддержана следующими грантами:

05-203-хГ/2017 для молодых учёных Академии наук Республики Татарстан «Новые типы каталитических систем на основе наноразмерных ассоциатов для нефтехимии» (2017 г.);

C40-15 компании British Petroleum Exploration Operating Company Limited «Новые металлоорганические катализаторы для нефтехимии» (2015-2016 гг.);

18-13-00442 Российского научного фонда «Элементный фосфор и фосфиноксид H_3PO как основа новых высокоэффективных и экологически безопасных процессов получения фосфорсодержащих соединений» (2018-2020 гг.).

Благодарности. Автор выражает огромную благодарность и искреннюю признательность своему глубокоуважаемому научному руководителю главному научному сотруднику, руководителю научно-исследовательской лаборатории «Промышленный катализ» проект «Гомогенный катализ» Химического института им. А.М. Бутлерова КФУ, заведующему лабораторией металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, профессору РАН д.х.н. Дмитрию Григорьевичу Яхварову за неоценимую помощь при выборе темы диссертационной работы, обсуждении и анализе полученных результатов (за помощь в постановке цели и задач исследования, обсуждении полученных результатов, за консультации по всем вопросам касательно проведённой работы); сотрудникам ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН: научному сотруднику лаборатории электрохимического синтеза к.х.н. В.И. Морозову за помощь в обработке результатов *in situ* ЭПР-спектроскопии; научному сотруднику лаборатории металлоорганических и координационных соединений к.х.н. А.В. Сухову за помощь в обработке результатов исследований методом циклической вольтамперометрии; сотрудникам лаборатории дифракционных методов анализа д.х.н. А.Т. Губайдуллину за проведение анализа образцов методом малоуглового рентгеновского рассеяния и к.х.н. А.Б. Добрынину за проведение анализов образцов методом рентгеноструктурного анализа; руководителю лаборатории «Коллективный спектро-аналитический Центр изучения строения, состава и свойств веществ и материалов» к.х.н. И.Х. Ризванову и заведующему лабораторией физико-химического анализа к.х.н. В.М. Бабаеву за проведение анализа образцов методом масс-спектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации; а также старшему научному сотруднику лаборатории наноразмерных частиц Института химии твёрдого тела и наук о материалах Химического общества им. Лейбница (г. Дрезден, Германия) доктору А. Петру (A. Petr) за помощь при проведении экспериментов методом *in situ* ЭПР-спектроскопии; директору департамента химических наук и технологий Итальянского Национального Исследовательского Совета (CNR, Рим, Италия) профессору М. Перуццини (M. Peruzzini) и доктору М. Капорали (M. Caporali) за возможность прохождения научной стажировки в Институте химии металлоорганических соединений (ICCOM-CNR) (г. Флоренция, Италия) и М. Серрано-Руизу (M. Serrano-Ruiz) за помощь при проведении химического синтеза наночастиц кобальта с использованием фосфорсодержащих стабилизаторов; профессору, доктору Е. Хей-Хокинс (E. Hey-Hawkins) за возможность прохождения научной стажировки в Лейпцигском университете (г. Лейпциг, Германия) и проведение анализов образцов полученных наночастиц методом электронной микроскопии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту. В первой главе представлен обзор литературы по получению и свойствам металлических наночастиц, в котором рассмотрены наиболее актуальные, интересные и практически используемые способы получения наноразмерного кобальта и никеля с описанием их физико-химических свойств. Вторая глава посвящена экспериментальной части работы, в ней описаны методы исследования и использованная аппаратура, условия проведения экспериментов и способы обработки полученных результатов. В третьей главе представлены результаты по исследованию электрохимических свойств ионов и восстановленных форм Co и Ni в зависимости от концентрации стабилизирующего лиганда, фосфорсодержащих производных, генерированию наноразмерных частиц металлов и изучению механизма этого процесса, анализ экспериментально полученных результатов мониторинга процесса при использовании метода *in situ* ЭПР-спектроскопии, анализ размеров и форм получаемых наночастиц металлов методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Наноразмерные частицы кобальта и никеля

Кобальтовые и никелевые наночастицы представляют большое научно-практическое значение в связи с их каталитическими, магнитными, электронными и оптическими свойствами, которые также наблюдаются в композитных материалах данных металлов. Синтез наноразмерного Co и Ni может осуществляться множеством различных способов: химическое восстановление солей металла, термическое разложение металлоорганического прекурсора и полиольный процесс. Однако существует ряд ограничений, связанных с получением химически чистых наночастиц без загрязнения поверхностного слоя реагентами и побочными продуктами. Электрохимические методы преодолевают эти недостатки и позволяют производить селективное и чистое генерирование наноразмерных частиц, что открывает значительные перспективы на будущее развитие их методологии получения.

Исследование электрохимических свойств окисленных и восстановленных форм Co и Ni в присутствии 2,2'-бипиридила

Для исследования возможности генерирования наноразмерных частиц были изучены электрохимические свойства и реакционная способность окисленных и восстановленных форм кобальта и никеля в присутствии возрастающих количеств лиганда 2,2'-бипиридила (bpy), используемого для стабилизации восстановленных форм металла в гомогенном состоянии в диметилформамиде (ДМФА), при использовании метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). На рисунке 1 представлены результаты, полученные для системы CoBr₂/bpy.

Из данных ЦВА исходной соли CoBr₂ следует, что электрохимическое восстановление сольватированных ионов кобальта(II) протекает как необратимый перенос двух электронов при потенциале пика C₁ ($E_p^{red} = -1.63$ В, здесь и далее потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO₃, 0.01М в CH₃CN) с образованием металлического Co, адсорбированного на поверхности рабочего электрода (стеклоуглерод, СУ). Процесс адсорбции подтверждается наличием адсорбционного пика реокисления металлического кобальта A₁ ($E_p^{ox} = -0.46$ В) (схема 1). Также на ЦВА-кривой имеются пики A₄ ($E_p^{ox} = +0.31$ В) и A₅ ($E_p^{ox} = +0.78$ В), соответствующие окислению свободных бромид-анионов.

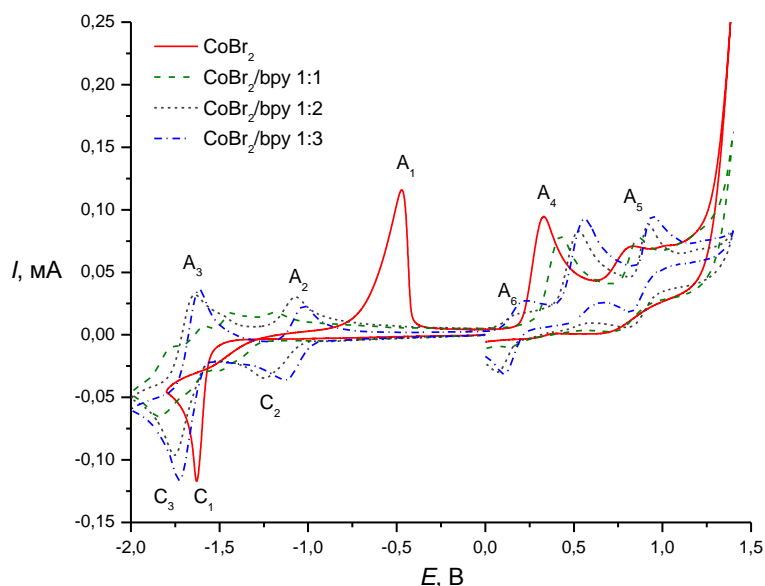


Рисунок 1 – ЦВА-кривые для системы, содержащей CoBr_2 (5×10^{-3} М) в отсутствии и в присутствии bpy в среде ДМФА и $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 М) (катод – СУ, $\nu = 50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$).

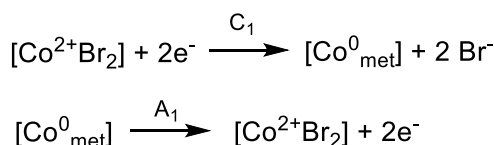


Схема 1 – Электрохимическое восстановление CoBr_2 .

Добавление bpy приводит к существенному изменению морфологии ЦВА-кривой: адсорбционный пик A_1 полностью пропадает и возникают новые квазиобратимые пики C_2 ($E_{\text{p}}^{\text{red}} = -1.25 \text{ В}$) и C_3 ($E_{\text{p}}^{\text{red}} = -1.75 \text{ В}$), связанные с протеканием последовательных процессов восстановления исходных ионов кобальта(II) в комплексы $[\text{Co}(\text{bpy})]^+$ и $[\text{Co}(\text{bpy})]^-$ соответственно (схема 2), что свидетельствует о стабилизации восстановленных форм Co лигандом в растворе.

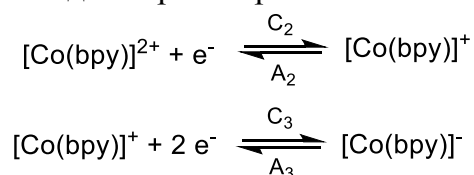


Схема 2 – Электрохимическое восстановление комплексных ионов кобальта(II) в присутствии bpy.

Установлено, что генерируемые при потенциале пика C_2 координационно-ненасыщенные по bpy комплексы кобальта(I) способны диспропорционировать с образованием комплексов $[\text{Co}(\text{bpy})_2]^{2+}$ и наноразмерных частиц $\text{Co}_{(\text{nano})}$ (схема 3).

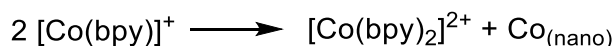


Схема 3 – Механизм образования наноразмерных частиц $\text{Co}_{(\text{nano})}$.

В случае ионов никеля(II) на ЦВА-кривой в отсутствии стабилизирующего лиганда также наблюдается пик окисления адсорбированного на поверхности рабочего электрода металлического никеля, полученного в ходе восстановительного процесса, который пропадает при добавлении bpy. Установлено, что процесс восстановления

ионов никеля(II) в присутствии bpy является двухэлектронным и приводит к образованию в растворе комплексов $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$, способных вступать в реакцию лигандного обмена с образованием бисхелатных комплексов и наноразмерного никеля $\text{Ni}_{(\text{nano})}$ (рисунок 2, схема 4).

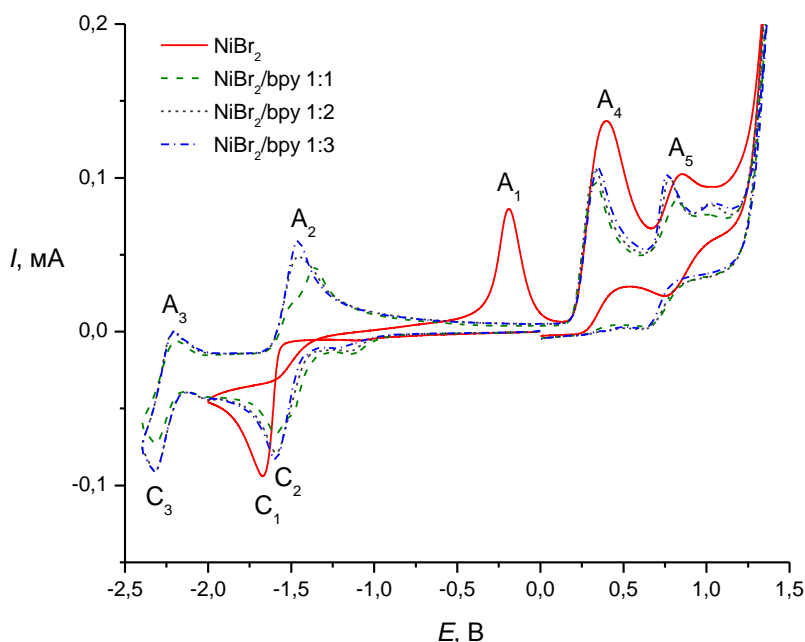


Рисунок 2 – ЦВА-кривые для системы, содержащей NiBr_2 (5×10^{-3} M) в отсутствие и в присутствии bpy в среде ДМФА и $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 M) (катод – СУ, $\nu = 50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$).

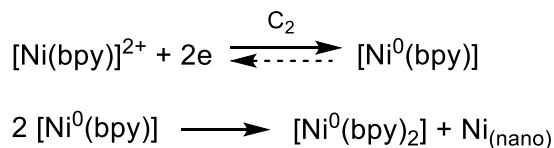


Схема 4 – Механизм образования наноразмерных частиц $\text{Ni}_{(\text{nano})}$.

Экспериментально найдено, что для стабилизации восстановленных форм Co и Ni требуются небольшие концентрации bpy, что отражено на графике зависимости тока адсорбционного пика окисления металла(0) от концентрации добавленного лиганда (рисунок 3).

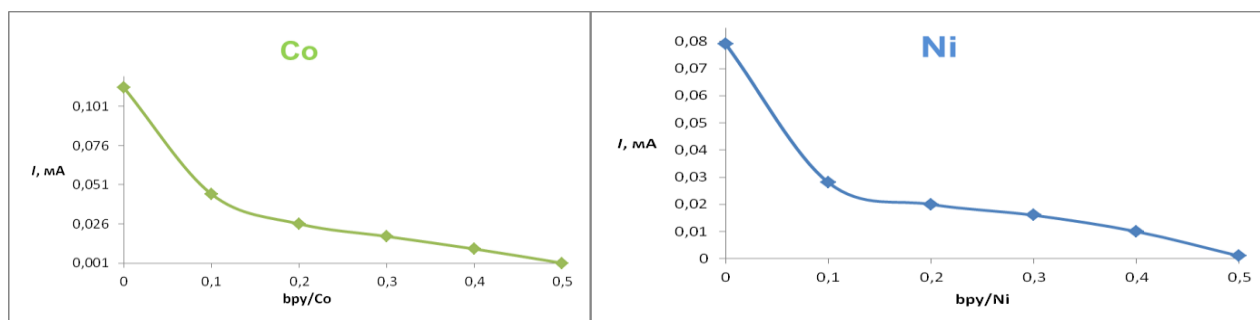


Рисунок 3 – Изменение тока адсорбционного пика окисления металла(0) от концентрации bpy.

Следует отметить, что полное исчезновение адсорбционного пика A_1 имеет место уже при добавлении 50 мол. % bpy. Такое поведение характерно для сложных динамических процессов лигандного обмена с участием окисленных и восстановленных форм металла, стабилизирующего лиганда и растворителя, протекающих в растворе.

Исследование влияния фосфорсодержащих соединений на реакционную способность комплексных форм металла(II) с 2,2'-бипиридилем

Известно, что для селективного получения наночастиц металлов широкое распространение получили методы, протекающие с использованием стабилизирующих агентов, таких как олеиновая кислота, октадециламин, фосфорсодержащие триоктилфосфин, триоктилфосфиноксид, трифенилфосфин и другие. Однако, не все наночастицы металлов могут быть получены в присутствии таких реагентов, так как, например, фосфорорганические стабилизаторы могут разлагаться в ходе процесса получения высокорекреационноспособных наночастиц Co и Ni, для которых характерны реакции с данными реагентами. Поэтому в настоящей работе представляло интерес исследование влияния фосфорсодержащих производных на свойства ионов металла(II) в восстановительных условиях.

Было найдено, что молекулы дифенилфосфиновой кислоты $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ способны замещать бру в координационной сфере никеля и образовывать новые комплексы в растворе, в которых дифенилфосфиновая кислота выступает в качестве лиганда. Так, на ЦВА-кривых комплексов Ni с бру в присутствии дифенилфосфиновой кислоты (рисунок 4) наблюдается появление новых пиков C_4 ($E_p^{\text{red}} = -1.88 \text{ В}$) и C_5 ($E_p^{\text{red}} = -2.22 \text{ В}$), соответствующих образованию новых комплексных форм никеля. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что такое взаимодействие приводит к образованию нового октаэдрического комплекса $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH})_2(\text{DMF})_2]$, содержащего два анионных остатка и две нейтральной молекулы дифенилфосфиновой кислоты в экваториальных положениях, в то время как аксиальные положения заняты молекулами растворителя (ДМФА).

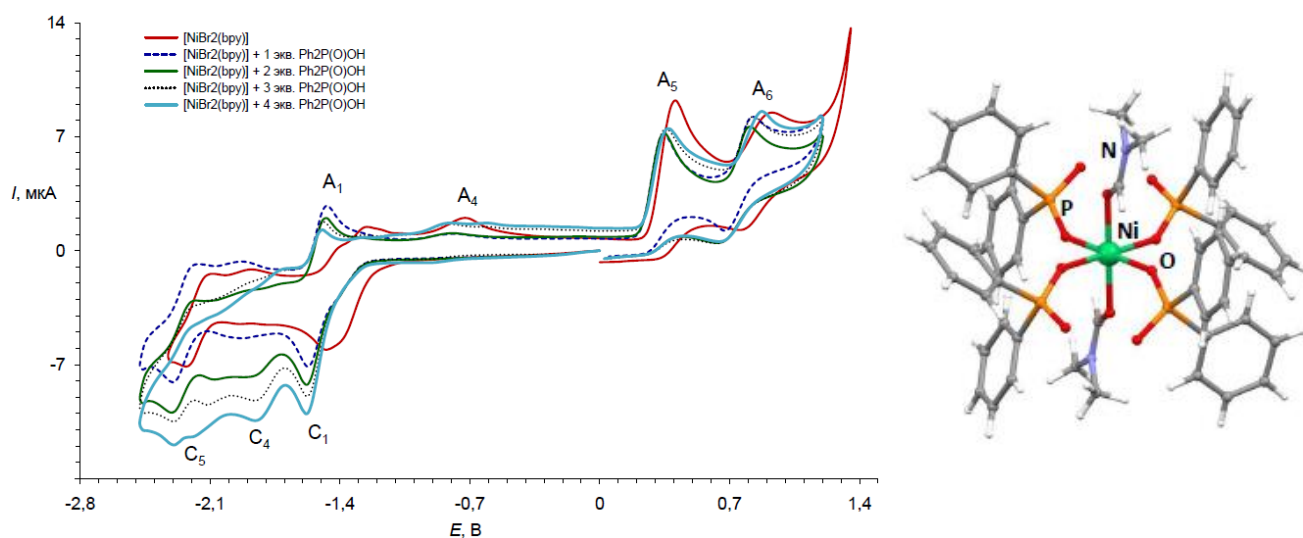


Рисунок 4 – ЦВА-кривые для комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ ($5 \times 10^{-3} \text{ М}$) в отсутствии и в присутствии дифенилфосфиновой кислоты в среде ДМФА и $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 М) (катод – СУ, $\nu = 50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$) и структура нового комплекса никеля в кристалле.

Методом масс-спектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI) были определены основные интермедиаты процесса взаимодействия комплексов Ni с арилфосфонистыми кислотами $\text{ArP}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$, где Ar = фенил, 2,4,6-триметилфенил, 2,4,6-триизопропилфенил. Было установлено, что данный процесс протекает с образованием различных моно-, би- и полиядерных фрагментов (схема 5).

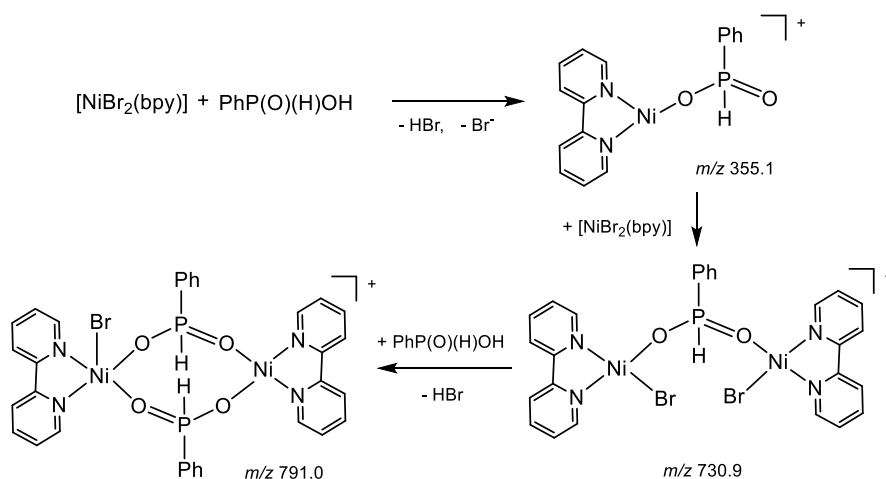


Схема 5 – Интермедиаты процесса взаимодействия комплексов никеля(II) с PhP(O)(H)OH.

Структура образующихся биядерных соединений была подтверждена при использовании масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI). Так, например, в масс-спектре комплекса Ni с массой 791 наблюдаются пики, полностью совпадающие с теоретически рассчитанным изотопным распределением (рисунок 5).

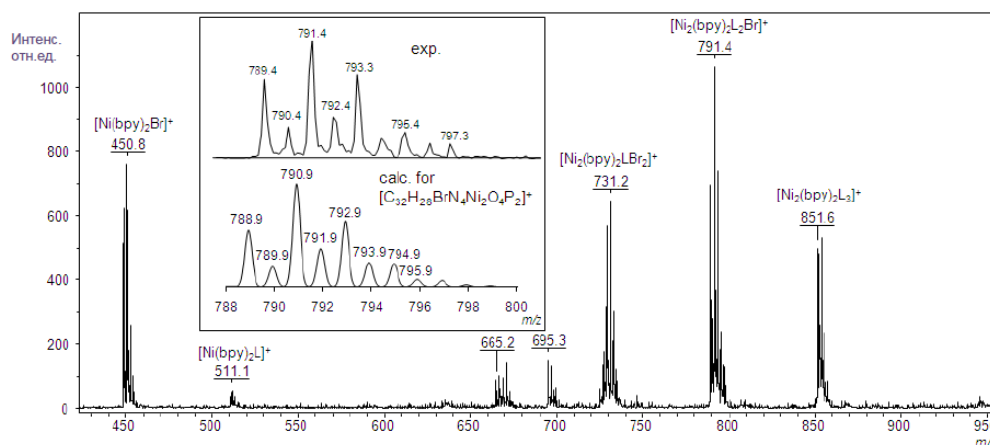


Рисунок 5 – MALDI масс-спектр и изотопное распределение биядерного комплекса никеля $[Ni_2(\mu-O_2P(H)Ph)_2(bpy)_2Br]^+$ ($m/z = 791.4$).

Таким образом, протекающие сложные динамические процессы в растворе, связанные с процессами диспропорционирования и лигандного обмена, могут оказывать существенное влияние на процесс формирования наночастиц металлов в растворе, приводя к образованию новых комплексов и полиядерных ассоциатов.

Исследования методом *in situ* ЭПР-спектроскопии

Для исследования природы интермедиатов, образующихся в процессе электрохимического восстановления комплексов кобальта(II) и никеля(II) был использован метод *in situ* ЭПР-спектроскопии, который заключается в проведении восстановительного процесса непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра.

Было установлено, что при проведении электрохимического восстановления раствора $[CoBr_2(bpy)]$ в реакционной смеси происходит образование парамагнитных частиц. В ЭПР-спектре, записанном с полученного раствора, присутствует широкая линия (800 Гс)

с g-фактором равным 2.3. В течение электролиза происходит небольшое смещение g-фактора и уширение линии (до 1100 Гс). Через 2 часа эксперимента ширина линии составляет 1400 Гс (рисунок 6). Такое поведение является характерным для наноразмерных частиц металлов, в которых наблюдается ферромагнитный резонанс, что доказывает образование наноразмерных частиц кобальта в растворе в ходе электролиза.

Следует отметить, что нам удалось зафиксировать основные интермедиаты процесса восстановления ионов кобальта(II). В ЭПР-спектре, записанном после проведения процесса, присутствуют 3 сигнала, соответствующие наноразмерным частицам $\text{Co}_{(\text{nano})}$, металлическому Co , осажденному на поверхности рабочего электрода, и моноядерному комплексу кобальта(0) в растворе (рисунок 6).

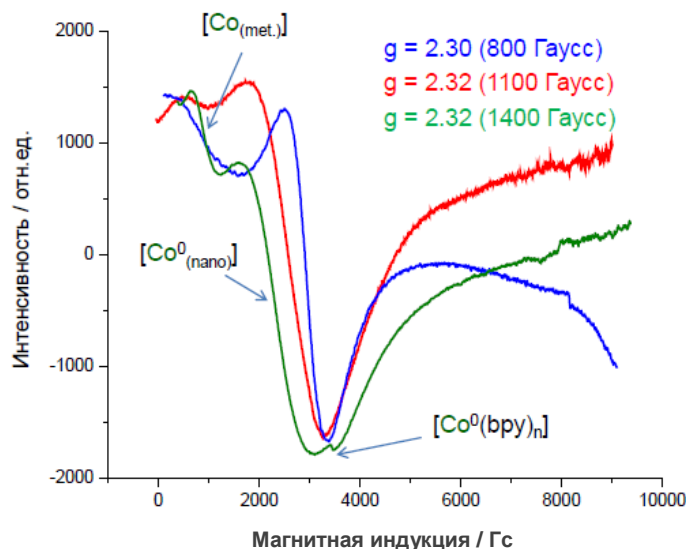


Рисунок 6 – ЭПР-спектры процесса восстановления комплекса $[\text{CoBr}_2(\text{bpy})]$.

Подобные эксперименты были проведены и для комплексов никеля(II) с bpy. Было обнаружено, что электрохимическое восстановление приводит к образованию наночастиц Ni, которые дают сигналы с $g = 2.24$ и шириной линии 590 Гс (рисунок 7).

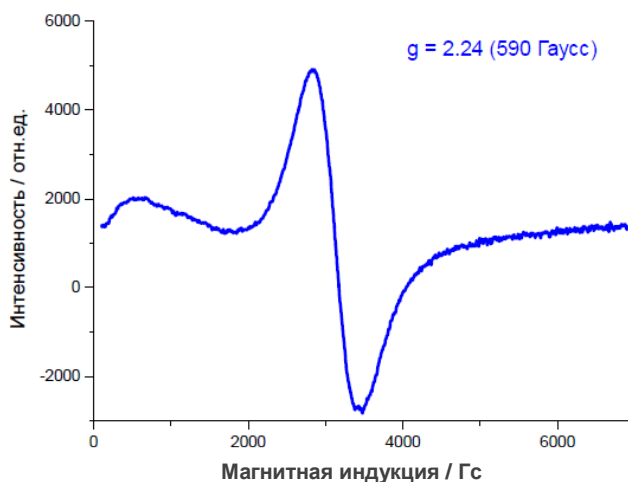


Рисунок 7 – ЭПР-спектр, полученный в ходе процесса восстановления комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$.

Препаративное генерирование наноразмерных частиц Co и Ni

Для препаративного генерирования наночастиц Co и Ni была проведена серия электролизов. Генерирование наночастиц проводилось при комнатной температуре в гальваностатических условиях ($I = 16$ мА, $t = 30$ минут) при контролируемом

потенциале рабочего электрода, который находился в диапазоне -1.20 до -1.40 В. Электролиз был проведён в электрохимической ячейке с диафрагмой, которая служила для разделения анодной и катодной частей. В качестве катода был использован СУ, а кобальтовый стержень (при получении наночастиц Co) и никелевая пластина (при получении наночастиц Ni) служили анодами. Раствор для электролиза был приготовлен растворением соответствующей соли CoBr_2 или NiBr_2 и bpy в соотношении 1:1 в ДМФА. На рисунке 8 представлены фотографии изменения цвета рабочего раствора в течение электролиза при получении наночастиц Co.



Рисунок 8 – Фотографии изменения раствора комплекса $[\text{CoBr}_2(\text{bpy})]$ в течение электролиза.

Анализ полученных наночастиц методом малоуглового рентгеновского рассеяния

Анализ размеров и форм полученных наноразмерных частиц в растворе был проведён методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Двумерные картины малоуглового рассеяния, полученные для приготовленных образцов наночастиц Co, соответствуют рассеянию изотропных гетерогенных систем, что следует из равномерного распределения интенсивности вокруг первичного рентгеновского пучка (рисунок 9). Интегрирование двумерных дифракционных картин позволило получить кривые угловой зависимости интенсивности малоуглового рассеяния образцов. Для сравнения на рисунке 9 показаны кривые рассеяния растворов исследуемых образцов до вычитания фонового рассеяния и кривая рассеяния чистого ДМФА в стеклянном капилляре.

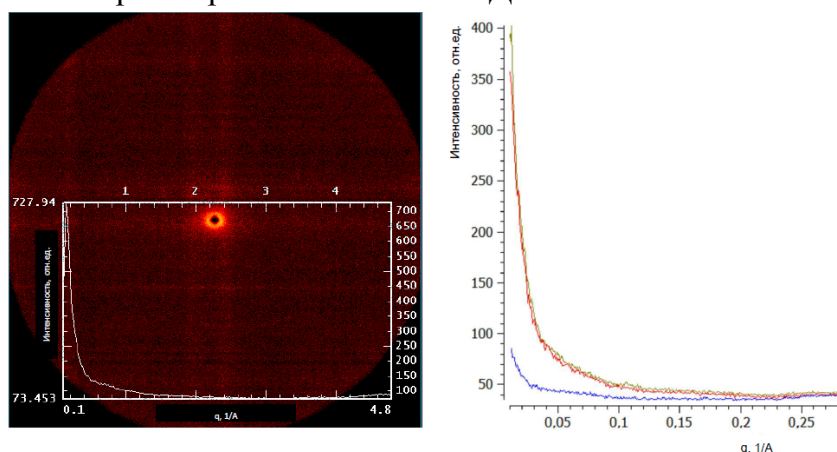


Рисунок 9 – Двумерная картина и зависимость интенсивности малоуглового рассеяния от величины волнового вектора образца Co (красная кривая) и чистого растворителя (ДМФА, синяя кривая).

В случае исследованных нами систем, содержащих наночастицы Co, выраженная кривизна графика Гинье указывает на анизотропную форму наночастиц. Это подтверждается тем, что зависимость интенсивности рассеяния от угла определяется двумя факторами: длиной частиц и радиусом инерции поперечного сечения R_c этих частиц, определяемым как среднеквадратичное расстояние электронов (рассеивателей) от оси вытянутой частицы. Наклон линейной части кривой в области наименьших значений вектора рассеяния q (на графике логарифма интенсивности $\ln(I)$ от q^2) указывает на то, что частицы не бесконечно длинные и имеют R_g рассеивающей массы в диапазоне 9.4-9.7 нм (таблица 1), другой линейный участок зависимости $\ln(qI)$ от q^2 определяет радиус инерции поперечного сечения R_c . Исходя из предположения о цилиндрической форме частиц были выполнены расчёты и установлено, что длина таких цилиндрических частиц варьируется в диапазоне значений 30.5-31.5 нм, а средний радиус их поперечного сечения (в предположении круговой симметрии) – около 4.8 нм. На рисунке 10 показаны соответствующие кривые на графике Гинье для сильно вытянутых частиц ($\ln(qI)$ от q^2) образцов наноразмерного кобальта **1** и **2**, полученных в двух повторах. Рассчитанные параметры полученных наночастиц сведены в таблицу 1.

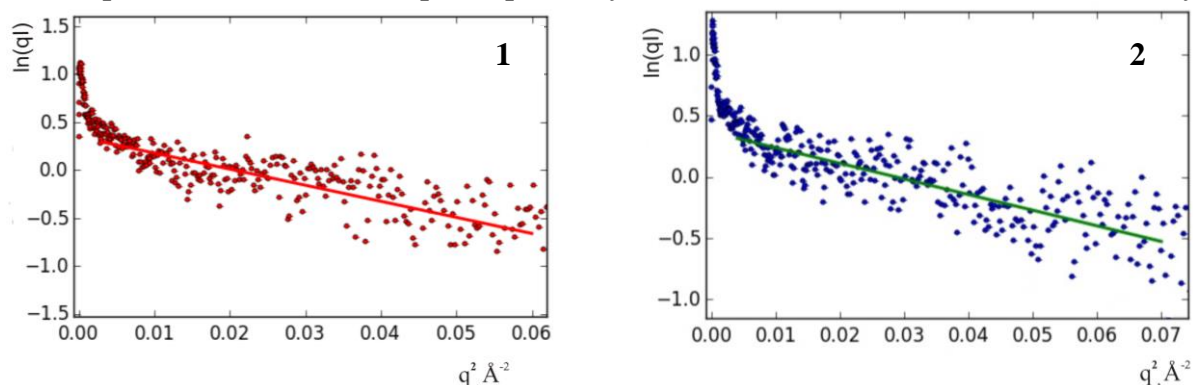


Рисунок 10 – Графики данных МРР зависимости $\ln(qI)$ от q^2 для образцов **1** и **2** (прямыми линиями показаны участки линейной корреляции).

Таблица 1. Рассчитанные параметры для образцов **1** и **2**.

Параметры	1	2
R_g , нм	9.73 ± 0.78	9.46 ± 0.40
$I(0)$, отн. ед.	435.43 ± 32.04	377.86 ± 14.37
R_c , нм	3.40 ± 0.07	3.39 ± 0.08
$I_c(0)$, отн. ед.	3.54 ± 0.06	3.24 ± 0.05
$r_c = R_c \sqrt{2}$, нм	4.81	4.79
$L = \sqrt{12(R_g^2 - R_c^2)}$, нм	31.57	30.59

R_g - радиус инерции частиц для сферической модели;

$I(0)$ - интенсивность рассеяния при $q = 0$ в произвольных единицах;

R_c - радиус инерции поперечного сечения частицы;

$I_c(0)$ - интенсивность рассеяния при $q = 0$ линейной части графика зависимости $\ln(qI)$ от q^2 ;

r_c - рассчитанный средний радиус кругового сечения цилиндрических частиц;

L - рассчитанная средняя длина цилиндрических частиц.

Из полученных данных анализа следует, что в результате процессов электрохимического восстановления были получены цилиндрические наночастицы Co со средним диаметром 9-10 нм и длиной 30-32 нм.

Подобная картина наблюдается и для образцов, содержащих частицы наноразмерного Ni. В ходе такого анализа было установлено, что восстановление координационно-

ненасыщенных по ν ру комплексов никеля(II) приводит к образованию сферических наночастиц Ni со средним диаметром 3-7 нм.

Следует отметить, что образующиеся наноразмерные частицы металла способны к агрегации (после выдерживания рабочего раствора в инертной атмосфере в течение 4 ч) с образованием стабильных сферических ассоциатов со средним диаметром от 15 до 25 мкм по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рисунок 11).

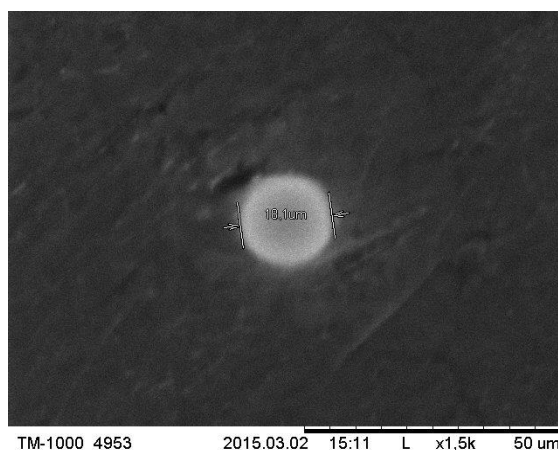


Рисунок 11 – СЭМ-изображение сферических ассоциатов наночастиц Co.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан новый метод генерирования наноразмерных частиц кобальта и никеля путём электрохимического восстановления координационно-ненасыщенных по 2,2'-бипиридилу (ν ру) комплексов металла(II). Экспериментально установлено, что образование наноразмерных металлических частиц является результатом реакций диспропорционирования и лигандного обмена с участием восстановленных форм $[\text{Co}(\nu\text{ру})]^+$ и $[\text{Ni}^0(\nu\text{ру})]$ в растворе.
2. Образование наночастиц кобальта и никеля было зафиксировано при использовании метода *in situ* ЭПР-спектроскопии, который показал присутствие сигналов ферромагнитного резонанса, соответствующих наноразмерным частицам кобальта ($g = 2.30-2.32$, 800-1400 Гс) и никеля ($g = 2.24$, 590 Гс).
3. Экспериментально установлено, что стабилизация восстановленных форм ионов кобальта(II) и никеля(II) в гомогенном состоянии 2,2'-бипиридилем является результатом сложных динамических процессов в растворе и имеет место при концентрациях, значительно меньше эквивалентных (10-50 мол. %).
4. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния осуществлён анализ размеров и форм полученных наночастиц металлов. Было установлено, что процесс восстановления ионов металлов в присутствии 2,2'-бипиридила приводит к образованию цилиндрических наночастиц Co (диаметр 9-10 нм, длина 30-32 нм) и сферических наночастиц Ni (диаметр 3-7 нм).
5. Определено влияние фосфорсодержащих производных, используемых в качестве стабилизирующих агентов при получении наночастиц кобальта и никеля. Экспериментально найдено, что взаимодействие комплекса металла(II) с дифенилфосфиновой кислотой $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ приводит к образованию новых комплексов типа $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH})_2(\text{DMF})_2]$, а с арилфосфонистыми кислотами $\text{ArP}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$, где Ar = фенил, 2,4,6-триметилфенил, 2,4,6-триизопропилфенил, приводит

к формированию в растворе новых комплексных форм моно-, би- и полиядерных соединений.

Таким образом, можно заключить, что полученные в настоящей работе результаты вносят существенный вклад не только в фундаментальные знания области физической химии и нанохимии, но и имеют ценность для практического применения и разработки новых высокоэффективных и экологически безопасных процессов и технологий получения металлических наночастиц с заранее заданными свойствами для новых функциональных материалов, каталитических систем, электронных и магнитных устройств.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. **Хуснуриялова, А.Ф.** Электрохимические свойства ионов кобальта(II), никеля(II) и железа(II) в присутствии 2,2'-бипиридила / А.Ф. Хуснуриялова, А.В. Сухов, Г.Э. Бекмухамедов, Д.Г. Яхваров // *Электрохимия* – 2020. – Т. 56. – №. 4. – С. 317-324.
2. **Khusnuriyalova, A.F.** Electrochemical generation and observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt nanoparticles / A.F. Khusnuriyalova, A. Petr, A.T. Gubaidullin, A.V. Sukhov, V.I. Morozov, B. Büchner, V. Kataev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Electrochimica Acta* – 2018. – V. 260. – P. 324-329.
3. **Khusnuriyalova, A.F.** Tracking of the formation of binuclear nickel complexes of $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{PR}^1\text{R}^2)_2(\text{bpy})_4]\text{Br}_2$ type by ESI and MALDI mass spectrometry / A.F. Khusnuriyalova, V.M. Babaev, I.K. Rizvanov, K.E. Metlushka, V.A. Alfonso, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Polyhedron* – 2017. – V. 127. – P. 302-306.
4. **Хуснуриялова, А.Ф.** Электрохимические свойства комплексов никеля(II) с 2,2'-бипиридилом в присутствии дифенилфосфиновой кислоты / А.Ф. Хуснуриялова, Л.Е. Калугин, А.Б. Добрынин, Д.Г. Яхваров // *Бутлеровские сообщения* – 2015. – Т. 42. – №. 6. – С. 145-151.
5. Yakhvarov, D.G. Electrochemical synthesis and properties of organonickel σ -complexes / D.G. Yakhvarov, A.F. **Khusnuriyalova**, O.G. Sinyashin // *Organometallics* – 2014. – V.33. – P. 4574-4589.
6. **Khusnuriyalova, A.F.** Electrochemical generation of catalytically active cobalt nanoparticles / A.F. Khusnuriyalova, A. Petr, A.T. Gubaidullin, A.V. Sukhov, V.I. Morozov, B. Büchner, V. Kataev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Book of abstracts of the 2nd Congress of the Interdivisional Group on Chemistry for Renewable Energy of the Italian Chemical Society – SCI ENERCHEM – Padova, Italy, 12-14 February 2020* – P. 40.
7. **Khusnuriyalova, A.F.** The observation by magnetic resonance of the electrochemically generated superparamagnetic cobalt nanoparticles / A.F. Khusnuriyalova, A. Petr, A.T. Gubaidullin, A.V. Sukhov, V.I. Morozov, B. Büchner, V. Kataev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Book of abstracts of the International Conference “Magnetic Resonance – Current State and Future Perspectives” (EPR-75) – Kazan, Russia, 23-27 September 2019* – P. 78.

8. **Хуснуриялова, А.Ф.** Электрохимический метод получения каталитически активных наноразмерных частиц кобальта / А.Ф. Хуснуриялова, А.В. Сухов, Г.Э. Бекмухамедов, А.Т. Губайдуллин, Д.Г. Яхваров // Сборник тезисов Научной конференции грантодержателей РНФ «Современные тенденции в химии, биологии, медицине «От молекулы к лекарству» – Казань, Россия, 26-28 ноября 2018 – С. 61.
9. **Khusnuriyalova, A.F.** Electrochemical generation of cobalt nanoparticles / A.F. Khusnuriyalova, A. Petr, A.T. Gubaidullin, A.V. Sukhov, V.I. Morozov, B. Büchner, V. Kataev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Сборник тезисов XIX Всероссийского совещания с международным участием «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2018 – Новочеркасск, Россия, 3-6 октября 2018 – С. 107-108.
10. **Khusnuriyalova, A.F.** Electrochemical generation of cobalt nanoparticles / A.F. Khusnuriyalova, A. Petr, A.T. Gubaidullin, A.V. Sukhov, V.I. Morozov, B. Büchner, V. Kataev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Book of abstracts of the 10th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry (ISNSC 2018) – Dresden, Germany, 9-12 July, 2018 – P. 160.
11. **Khusnuriyalova, A.F.** The new types of nanoscale organometallic catalytic systems for petrochemistry / A.F. Khusnuriyalova, A.V. Sukhov, D.G. Yakhvarov // Book of abstracts of the III International Symposium of Petrochemistry «SPE Black Gold» – Ufa, Russia, 10-12 May, 2017 – P. 84.
12. **Хуснуриялова, А.Ф.** Наноразмерные металлоорганические ассоциаты для каталитических процессов полимеризации и олигомеризации этилена / А.Ф. Хуснуриялова, А.В. Сухов, Д.Г. Яхваров // Сборник тезисов VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи» – Москва, Россия, 22-25 ноября 2016 – С. 580-581.
13. **Хуснуриялова, А.Ф.** Новые металлоорганические катализаторы на основе наночастиц для химической и нефтехимической промышленности города Казани / А.Ф. Хуснуриялова // Сборник тезисов Конференции студентов и аспирантов «Наука и инновации в решении актуальных проблем города-2016» – Казань, Россия, 24 декабря 2016 – С. 73.
14. **Khusnuriyalova, A.F.** Electrochemical generation of transition metal nanoparticles (Fe, Co, Ni) for catalytic oligo- and polymerization / A.F. Khusnuriyalova, A.V. Sukhov, E.V. Gorbachuk, R.I. Vagizov, D.G. Yakhvarov // Book of abstracts of the 80th Prague meeting on macromolecules «Self-assembly in the world of polymers» – Prague, Czech Republic, 10-14 July, 2016 – P. 108.
15. **Khusnuriyalova, A.F.** Electrochemical generation of transition metal nanoparticles (Fe, Co, Ni) for catalytic oligo- and polymerization / A.F. Khusnuriyalova, A.V. Sukhov, E.V. Gorbachuk, R.I. Vagizov, D.G. Yakhvarov // Book of abstracts of the Workshop «Career in Polymers VIII» – Prague, Czech Republic, 15 July, 2016 – P. 24.