

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Хуснуриялова Алия Фанусовна

ГЕНЕРИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ
В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
профессор РАН
Яхваров Дмитрий Григорьевич

Казань – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Наноразмерные частицы переходных металлов.....	14
1.2 Методы получения наночастиц кобальта и никеля.....	18
1.2.1 Физические методы.....	19
1.2.1.1 Фотолиз и радиолиз.....	20
1.2.1.2 Лазерная абляция.....	21
1.2.1.3 Газофазный синтез.....	27
1.2.2 Термическое разложение.....	34
1.2.3 Гидротермальный и сольвотермический синтез.....	44
1.2.4 Восстановительные методы.....	48
1.2.5 Полиольный синтез.....	64
1.2.6 Электрохимические методы.....	72
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	82
2.1 Объекты исследования и общие методики.....	82
2.2 Методы исследования и аппаратура.....	84
2.3 Генерирование наночастиц кобальта и никеля в ЭПР-ячейке.....	87
2.4 Препаративное получение наночастиц кобальта и никеля.....	88
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	91
3.1 Исследование электрохимических свойств окисленных и восстановленных форм кобальта и никеля в присутствии 2,2'-бипиридила.....	91
3.1.1 Электрохимические свойства ионов кобальта.....	91
3.1.2 Электрохимические свойства ионов никеля.....	96
3.2 Исследование влияния фосфорсодержащих соединений на реакционную способность комплексных форм металла(II) с 2,2'-бипиридилом.....	101
3.2.1 Взаимодействие комплексов никеля с дифенилфосфиновой кислотой.....	102

3.2.2 Взаимодействие комплексов никеля с арилфосфонистыми кислотами.....	107
3.3 Исследования методом <i>in situ</i> ЭПР-спектроскопии.....	109
3.4 Препаративное генерирование наночастиц кобальта и никеля	117
3.5 Анализ наноразмерных частиц методом малоуглового рентгеновского рассеяния.....	119
3.5.1 Наночастицы кобальта.....	119
3.5.2 Наночастицы никеля.....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129
Список сокращений и условных обозначений.....	131
Список литературы	135

ВВЕДЕНИЕ

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 свойствами, как каталитические, магнитные, механические, оптические, электрические и 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 и катализу. Различные методы химического синтеза нанодисперсных материалов проанализированы во многих обзорах. Благодаря широкой сфере применения металлических наночастиц хорошо развиты препаративные способы их синтеза. Данные методы основаны на воздействиях различной природы и могут быть проклассифицированы как физические, химические, биохимические и другие. В последние годы наблюдается значительный рост числа публикаций, посвящённых синтезу металлических наночастиц переходных металлов. Это обусловлено появлением новых физико-химических методов исследования, которые позволяют получать недоступную ранее информацию, а также поиском новых областей применения этих объектов в электронике, оптике, биохимии, биологии и медицине.

Во многих обзорах и монографиях прошлого века представлена обширная информация о методах синтеза и свойствах наноразмерных частиц кобальта и никеля. Тем не менее, в литературных источниках последних лет содержится большое количество новых данных, которые меняют классические представления о способах получения металлических наночастиц, об их морфологии и структуре, электронных, оптических и магнитных свойствах. 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;
- 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 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

высокореакционноспособных 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 высокореакционноспособных 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 высокореакционноспособных 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 данные 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» (Падуя, 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 РНФ «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.

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.

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 выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного

образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

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.);

15-43-02667 Российского фонда фундаментальных исследований «Разработка новых методов селективного получения линейных альфа-олефинов на основе этилена» (2015-2017 гг.);

14-13-01122 Российского научного фонда «Химия фосфиноксида H_3PO – от молекулы к функциональным материалам» (2014-2016 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.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Наноразмерные частицы переходных металлов

Нанохимия материалов – это одно из наиболее активно развиваемых направлений современной науки, которое привлекает всё большее внимание исследователей из различных областей химии, физики, биологии и медицины [1-3]. Открытие наноразмерных частиц (НЧ) – это важный этап в достижении миниатюризации процессов, которое влечёт за собой применение полезных наноразмерных эффектов и свойств [4-7]. На настоящий момент достижения науки заключаются в получении новых типов материалов с желаемыми физико-химическими свойствами путём задания необходимых характеристик используемым веществам [8-11]. Такие материалы представляют большой интерес в различных областях исследований, так как современный научно-технологический прогресс характеризуется ростом возможных способов манипуляции материей на ультрамалых масштабах в пределах нанометрового диапазона [12, 13].

Повышенный интерес исследователей к нанообъектам вызван обнаружением у них необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением так называемых «квантовых размерных эффектов» [14]. Эти эффекты вызваны тем, что с уменьшением размера и переходом от макроскопического тела к масштабам нескольких сотен или нескольких тысяч атомов, плотность состояний в валентной зоне и в зоне проводимости резко изменяется, это отражается, в первую очередь, на магнитных и электрических свойствах, обусловленных поведением электронов. Имеющаяся в макромасштабе «непрерывная» плотность состояний заменяется на дискретные уровни с расстояниями между ними, зависими от размеров частиц [15]. В таких масштабах материал перестает демонстрировать физико-химические свойства, присущие макросостоянию вещества, или проявляет их в измененном виде. НЧ выделяют в отдельную, промежуточную область и часто называют «искусственными атомами» в связи с обладанием свойств, отличных от свойств

атомов и макроскопических тел [16]. Другим главным фактором, оказывающим влияние на физические и химические свойства малых частиц по мере уменьшения их размеров, является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, чем атомы объёмной фазы. В результате этого происходит изменение поведения «поверхностных» атомов, а также характера их взаимодействия с атомами внутри частицы, что приводит к кардинальному изменению морфологии, структуры и свойств НЧ [17].

Металлические наночастицы занимают особое место среди других нанообъектов. В частности, среди них следует отметить НЧ переходных металлов, которые представляют большой интерес в связи с их относительно высокой химической активностью и такими свойствами, как каталитические [18-26], магнитные [27-32], механические [33-35], оптические [36-39], электрические [40-42] и биологические [43-47]. Это дает возможность использовать металлические НЧ в различных областях, включая катализ, медицину и физику [48]. Одна из движущих сил быстрого развития в направлении производства наноразмерных металлов заключается в совершенно разных физико-химических свойствах НЧ по сравнению с массивным металлом. Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, а также новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов из структурных элементов нанометрового размера [49-60]. Кроме этого, НЧ переходных металлов выступают в роли высокоактивных центров, обладают высокой поверхностной энергией, что обуславливает их практически важные свойства и применение в машиностроении, химической и нефтехимической промышленности, авиационной и космической технике [62-65]. В настоящее время области применения металлических НЧ продолжают расширяться, что обусловлено особенностью их свойств, вызванных высокой дисперсностью, морфологией и структурой [66].

Среди НЧ переходных металлов особое место занимают кобальт и никель. Вызванный интерес к данным металлам обусловлен специфичностью структуры,

наличием электронных и магнитных свойств как самих металлов и их НЧ, так и модифицированных ими материалов. В последние десятилетия расширение производства и использование металлических наноматериалов в промышленности сильно возросло, что связано с уникальными физико-химическими свойствами НЧ. Благодаря большой удельной поверхности, высокой поверхностной энергии, магнитным свойствам, низкой температуре плавления и горения, а также относительной дешевизне Ni НЧ применяются в различных отраслях промышленности, таких как катализ, топливный комплекс, керамика, производство смазочных материалов и покрытий [67]. В свою очередь, Co достаточно широко и разнообразно используется в различных химических областях [68], биологии [69] и медицине [70], что связано с особыми свойствами этого металла, его сплавов и солей. Он также используется при производстве эксплуатационных сплавов, аккумуляторов, пигментов и красителей [71-73].

Металлические катализаторы играют важную роль в технологических процессах для ускорения химических реакций [74, 75]. В частности, каталитические системы на основе благородных металлов Pt, Rh и Ru широко применяются в промышленных процессах гидрирования, риформинга и изомеризации в связи с высокой каталитической активностью металлов [76]. Тем не менее, высокая стоимость такого рода металлов и материалов на их основе несколько ограничивает применение Pt, Rh и Ru в качестве каталитических систем. С другой стороны, переходные металлы Co и Ni исследуются многими учёными в связи с возможностью их применения вместо благородных металлов для снижения затрат промышленных процессов, экономии ресурсов и разработки экологически безопасных технологий [77]. В последнее время ведутся разработки по модернизации каталитических процессов с применением никелевых и кобальтовых катализаторов, которые выступают многообещающей альтернативой системам на основе благородных металлов в связи с их низкой стоимостью, высокой каталитической активностью и селективностью. Например, наночастицы никеля были успешно применены в качестве катализаторов для производства H_2

из углеводов и биомассы, для реакции промышленного риформинга метана с водяным паром [78]. По сравнению с традиционным никелем Ренея [79] наноразмерный никель проявляет бóльшую каталитическую активность, высокую стабильность и селективность, поэтому исследование Ni НЧ становится привлекательным и актуальным направлением [80-82]. Порошкообразный Co, его оксиды, соли, комплексы и наноматериалы на их основе нашли применение в качестве катализаторов для различных практически важных реакций для химии и нефтехимии [83-98]. Многие исследования показали, что размер металлических НЧ влияет на их магнитные и каталитические свойства. Поэтому синтез монодисперсных никелевых и кобальтовых НЧ с заданными размерами и свойствами стал ключевым моментом для новых областей исследований в нанохимии и нанотехнологиях [99-102].

Магнитные наноматериалы находят биологическое применение в таких областях медицины, как диагностика рака, доставка лекарств, гипертермия, разделение клеток и белков и другие [103, 104]. Поэтому многие учёные работают в направлении разработки новых магнитных наноматериалов, изучения их свойств и улучшения их чувствительности и магнитной восприимчивости [105-107]. Контроль параметров синтеза материала и функционализации поверхности частиц является ключевым вопросом, поскольку они определяют их физико-химические характеристики, стабильность и биологическое поведение [108, 109]. Для фармацевтических и биомедицинских целей магнитные НЧ часто используют в сочетании с различными агентами, терапевтическими препаратами и другими функциональными зондами. Среди металлов Ni НЧ представляют большой интерес благодаря особым электронным, оптическим и магнитным свойствам, которые расширяют их применение в области медицины. Они используются в качестве носителя лекарств доставки к месту поражения [110], в магнитно-резонансной томографии [111]. Следует отметить, что биологически активный Co нашёл применение в виде радиоактивного ^{60}Co при стерилизации медицинского оборудования, а также в качестве источника излучения для медицинской [112] и промышленной радиологии [113].

Таким образом, наноразмерные частицы Co и Ni представляют фундаментальный и научно-практический интерес как среди учёных-исследователей нанохимии, так и в области химической и медицинской индустрии. Ключевым моментом в этом вопросе является разработка высокоэффективного синтеза наночастиц, который позволит получать структуры с уникальными и практически полезными свойствами.

1.2 Методы получения наночастиц кобальта и никеля

Проблема получения НЧ давно обсуждается в работах, посвященных керамике, порошковой металлургии и катализу [114]. Различные методы химического синтеза нанодисперсных материалов проанализированы в обзорах [115, 116].

Многообразие методов получения НЧ можно свести к четырем типам реакций – твердофазным, газофазным, жидкофазным и реакциям газ-твёрдое тело. В последнее время получили распространение такие нетрадиционные методы синтеза наноразмерных объектов, как полиольный процесс, гидротермальный синтез, пиролиз полимеров, реакции в цеолитах и различные варианты газофазного синтеза [117-120]. К этому можно также добавить механосинтез, микроволновой способ и электрохимический метод получения наночастиц [121, 122].

Объекты, называемые металлическими НЧ, известны давно как коллоидные металлы. Примерами могут служить нанесенные металлические катализаторы [123, 124], магнитные жидкости [125-127], термостойкие пигменты для стекол [128, 129]. Благодаря широкой сфере применения НЧ металлов хорошо развиты препаративные способы их синтеза. Данные методы основаны на воздействиях различной природы, такие как физические, химические, биохимические и другие. В последние года наблюдается значительный рост числа публикаций, посвящённых синтезу НЧ переходных металлов. Это обусловлено появлением новых физических методов исследования, которые позволяют получать

недоступную ранее информацию, а также поиском новых областей применения этих объектов в электронике, оптике, биохимии, биологии и медицине [130].

Методы получения НЧ металлов известны ещё с прошлого века [131-144]. Тем не менее, в литературных источниках последних лет содержится большое количество новых данных, которые изменяют классические представления о способах получения металлических НЧ, морфологии и структуре, электронных и магнитных свойствах, которые, в свою очередь, определяют их реакционную способность в химических реакциях.

Рассмотрим некоторые особенности методов получения НЧ переходных металлов, в частности, кобальта и никеля.

1.2.1 Физические методы

В настоящее время разработано большое число методов получения НЧ, позволяющих весьма тонко регулировать размеры частиц, их форму и структуру [145]. Для физических методов характерной особенностью является получение частиц путём диспергирования, так называемый подход «сверху», для химических – получение частиц путём укрупнения отдельных атомов или подход «снизу». При диспергировании до НЧ, как правило, сохраняется структура исходного материала, что является одним из преимуществ физических методов. Следует отметить, что физические способы получения НЧ, заключающиеся в интенсивном тепловом или силовом воздействии на исходный материал, представляют большой интерес, поскольку определяют получение НЧ с высоким уровнем свободной энергии и более чистых по химическому составу [146].

Известны различные физические способы получения металлических НЧ, такие как фотолиз, радиолиз, испарение металла и другие [147, 148]. В результате физического воздействия на систему в ней возможно протекание химических процессов и реакций, которые приводят к формированию НЧ. Например, при фотолизе, радиолизе или ультразвуковой обработке могут формироваться

сольватированные электроны или свободные радикалы, выступающие инициаторами последующих превращений.

1.2.1.1 Фотолиз и радиолиз

Электромагнитное излучение может инициировать образование активных интермедиатов, приводящих к формированию НЧ переходных металлов [149]. Существуют два варианта проведения реакции: непрерывное воздействие на образец излучением в видимой или УФ-области либо использование импульсных лазеров [150]. Сольватированный электрон (e^-_{solv}), образующийся в результате фотохимической реакции, является достаточно активной частицей, способной индуцировать атомарный металл, который является источником НЧ (схема 1) [151]:

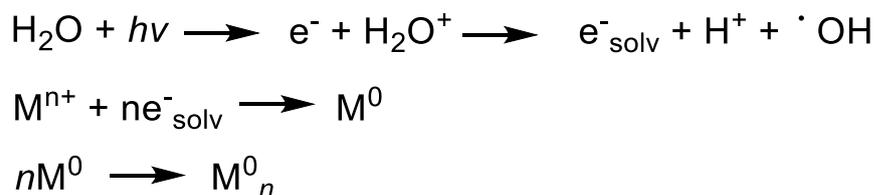


Схема 1 – Фотохимическая реакция с образованием сольватированного электрона [151].

Фотохимические окислительно-восстановительные реакции, приводящие к формированию НЧ металлов, возможны и без участия e^-_{solv} (схема 2) [152]:

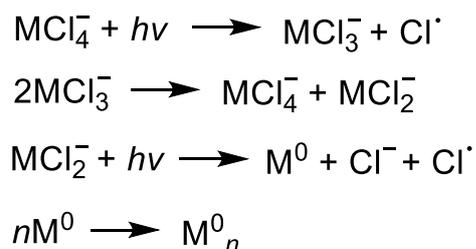


Схема 2 – Фотохимическая окислительно-восстановительная реакция [152].

При обработке системы излучением высокой энергии – γ -частицами, возможно инициирование процессов восстановления, приводящих к формированию устойчивых металлических коллоидов [153-156]. Процессы, происходящие в ходе синтеза, аналогичны тем, что описаны ранее для фотохимического восстановления. Стоит отметить, что довольно часто состав системы и концентрация компонентов подобны для этих двух методов. Вместе с тем γ -излучение способствует формированию не только радикалов, но и анион-радикалов за счёт взаимодействия с компонентами, находящимися в водной среде (схема 3):

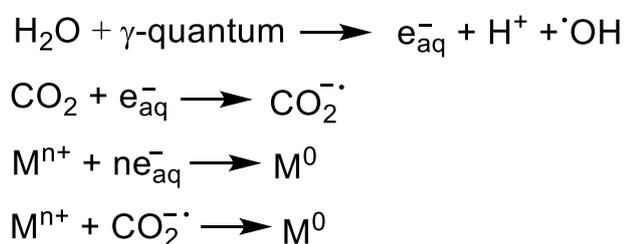


Схема 3 – Механизм радиолитического получения НЧ металла [156].

1.2.1.2 Лазерная абляция

Метод лазерной абляции заключается в том, что при взаимодействии высокоплотного потока энергии лазерного импульса с поверхностью исходного соединения, включающего в свой состав металл, происходит практически мгновенное испарение его части с формированием локальной области плазмы, содержащей пары атомарного металла [157]. Максимальная температура порядка 20000°C в этой области достигается примерно за 10^{-8} с после импульса, затем система начинает охлаждаться с экспоненциальным падением температуры примерно в 10 раз за каждое десятикратное увеличение времени импульса [158]. Абсолютное количество испаренного металла зависит от длины волны излучения, энергии импульса и теплоты испарения металла. В отсутствие конденсированной среды, непосредственно примыкающей к зоне испарения, происходят быстрая необратимая коагуляция и последующая коалесценция металла, которые

завершаются уже к концу первой миллисекунды после импульса формированием фрактальных агрегатов микрометрового размера [159, 160].

Лазерная абляция металлов в воде даёт неустойчивые аквазоли металлов, имеющие средний размер частиц от 4 до 400 нм [161]. Введение в реакционную среду электролитов способствует повышению устойчивости коллоидов. Более эффективно стабилизация размеров происходит при введении в систему поверхностно-активных веществ (ПАВ) ионной природы [162].

Существует способ получения наночастиц металлов в жидких средах на основе метода Сведберга, который заключается в применении импульсного искрового высокочастотного разряда, возникающего между частицами металлического порошка в органической среде [163, 164]. Процесс диспергирования металла в этих условиях является конденсационным: под действием разряда происходят испарение металла и последующая конденсация паров в объёме растворителя. Размеры НЧ стабилизируются в результате взаимодействия поверхностных атомов металла с компонентами, содержащимися в жидкой среде [165].

Для получения устойчивых коллоидных систем в качестве реакционной среды могут быть использованы полярные органические растворители – этанол, этиленгликоль (ЭГ), ацетон, дихлорэтан и другие [166, 167]. Как правило, чем выше диэлектрическая проницаемость реакционной среды, тем более устойчивы золи металлических коллоидов. Из-за высокой реакционной способности атомов и кластеров металла, формируемых в условии синтеза, данный метод имеет ограничения по природе соединений, используемых в качестве реакционной среды.

Рассмотрим некоторые примеры получения никелевых и кобальтовых НЧ, основанные на физическом воздействии.

В работе [168] были синтезированы никелевые НЧ методом низкотемпературной плазмы в результате диссоциации никелоценов в непрерывном аргон-водородном потоке (Ar/H_2). Влияние параметров физико-химического процесса на синтезированный наноматериал Ni, структура, размер,

дисперсность и содержание углерода на поверхности НЧ были охарактеризованы с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 1). Примечательно, что наряду с получением наночастиц Ni, наблюдается образование наноструктур Ni-C, которые выступают основой для создания каталитических систем. Из квантово-химических расчётов исходной системы выявлено, что зарождение и рост НЧ из никелоцена протекает через гомогенную нуклеацию кластеров Ni.

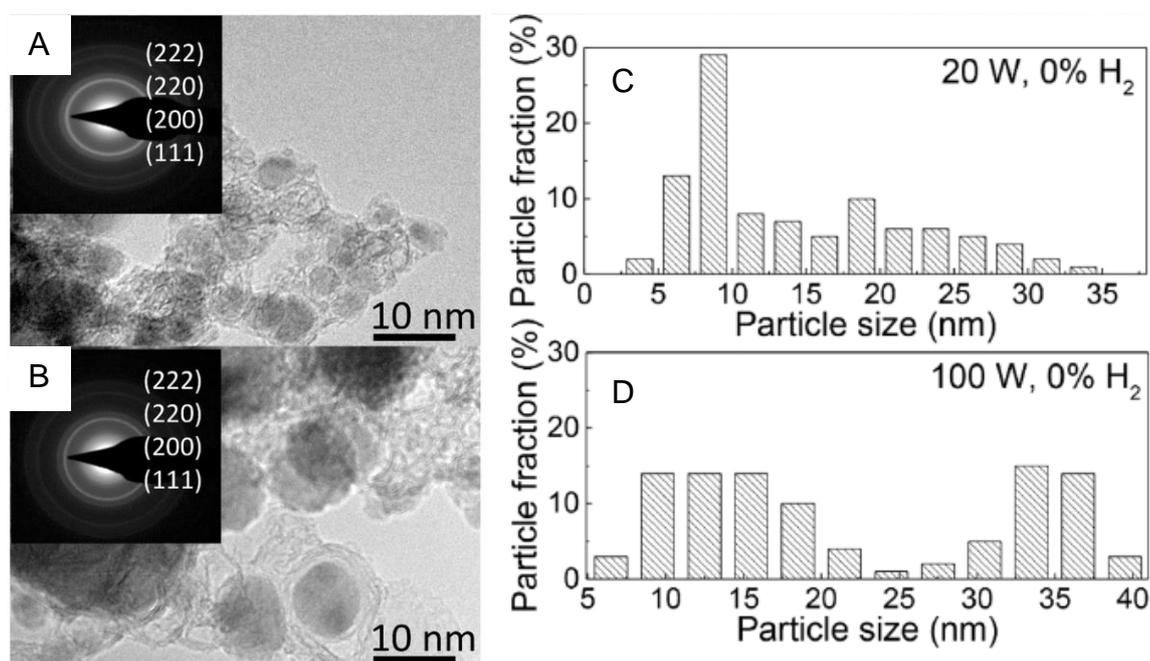


Рисунок 1 – ПЭМ-изображения Ni НЧ, синтезированных при мощности реактора 20 Вт (А) и 100 Вт (В). Техниккой электронной дифракции выбранной области (SAED) найдены {222}, {220}, {200} и {111} плоскости решётки Ni. Гистограммы распределения (С) и (D) синтезированных Ni НЧ при условиях (А) и (В) соответственно [168].

Одним из примеров физического метода является синтез НЧ методом лазерной абляции, который описан в работе [169] (рисунок 2). Со НЧ были получены с помощью фемтосекундной лазерной абляции, которая является ключевым процессом для прецизионного лазерного генерования НЧ [170]. Также авторами было исследовано влияния растворителя и условий синтеза на процесс

формирования Co НЧ без использования ПАВ. Следует отметить, что рост НЧ может контролироваться полярностью растворителя, временем обработки и мощностью лазера.

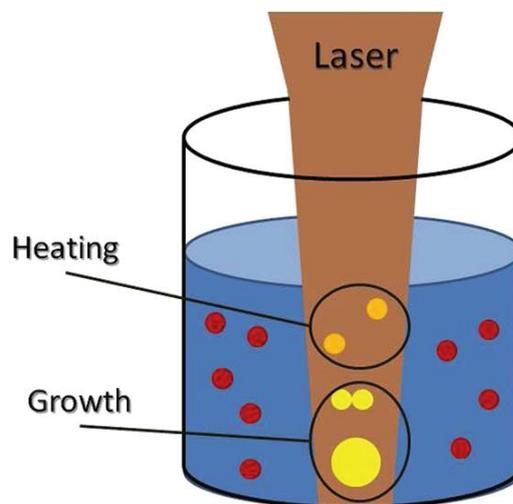


Рисунок 2 – Процесс приготовления Co НЧ методом фемтосекундной лазерной абляции и фрагментации [169].

В статье Н. ТК Тханя (N. TK Thanh) и соавторов [171] описан синтез кобальтовых НЧ размером 4 нм путём разложения карбонила кобальта $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ в присутствии стабилизирующего лиганда триоктилфосфиноксида (ТОРО) с использованием импульсного лазерного излучения. Контроль размера формируемых НЧ проводился путём изменения концентрации лиганда и длины волны излучения. Физико-химические характеристики полученных НЧ определяли методами ПЭМ, порошковой рентгеновской дифракции (XRD) и с помощью сверхчувствительного сверхпроводящего магнитометра (SQUID). Следует отметить, что описанный метод получения наночастиц может найти применение в производстве различных наноматериалов с практически значимыми свойствами для биомедицины, катализа и очистки воды.

Разработан метод получения Ni НЧ путём УФ-импульсной лазерной абляции (лазерное излучение 337 нм) в дистиллированной воде [172], в ходе которого образуются сферические НЧ размерами 10 нм и 100 нм. Из данных XRD

анализа определено, что наряду с получением Ni НЧ протекает формирование наноструктурированного оксида Ni.

В работе [173] представлен способ получения магнитных Co НЧ размером около 5 нм методом лазерного облучения, которые нашли применение в энергонезависимых запоминающих устройствах. Анализ НЧ проводился методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и ПЭМ (рисунок 3). Ёмкостные электрические измерения напряжения изготовленного устройства проявляют зарядку и разрядку в металл-оксидных полупроводниковых структурах благодаря эффекту зарядки наноразмерного Co. Таким образом, метод лазерного облучения НЧ может выступать одним из эффективных направлений в сфере разработок энергонезависимой памяти.

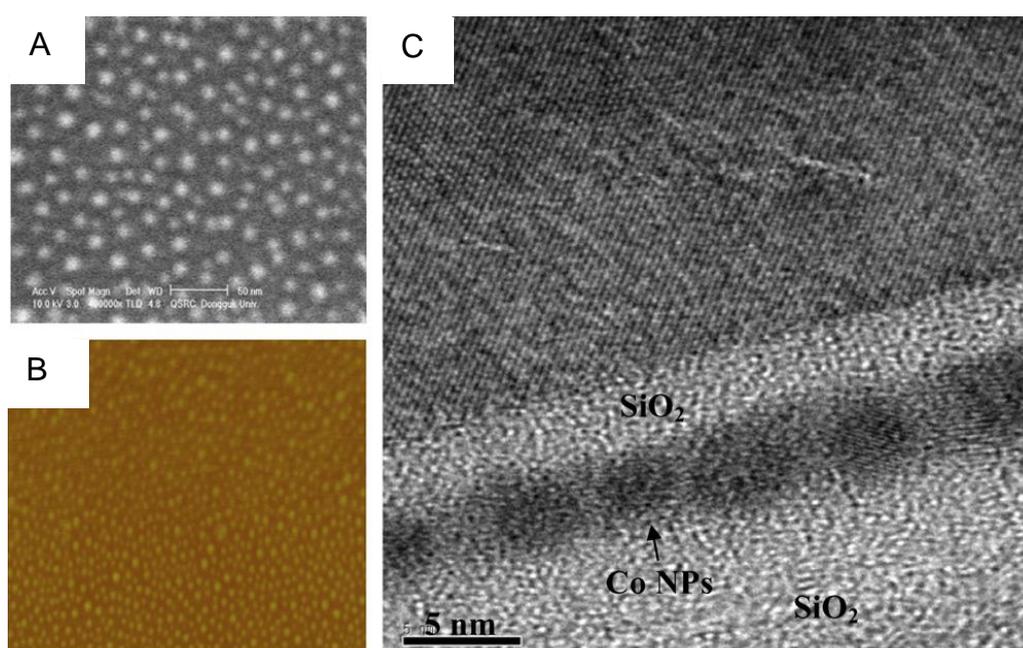


Рисунок 3 – Результаты анализа кобальтовых НЧ, полученные с помощью СЭМ(А), АСМ (В) и ПЭМ (С) [173].

Разработан экономически эффективный способ получения Co НЧ с графитовой оболочкой [174]. Синтез осуществляли с использованием электрического плазменного разряда, генерируемого в ультразвуковом кавитационном поле жидкого этанола, с последующим разделением, сушкой и

отжигом частиц в трубчатой печи. Установлено, что размер НЧ зависит от задаваемых параметров процесса отжига: диапазон размеров увеличивается за счёт спекания от 4 до 50 нм для частиц α -Co с гексагональной плотноупакованной кристаллической решёткой (ГПУ) и от 5 до 70 нм для частиц β -Co с гранецентрированной кубической кристаллической решёткой (ГЦК) при 460 и 600°C соответственно по данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) (рисунок 4).

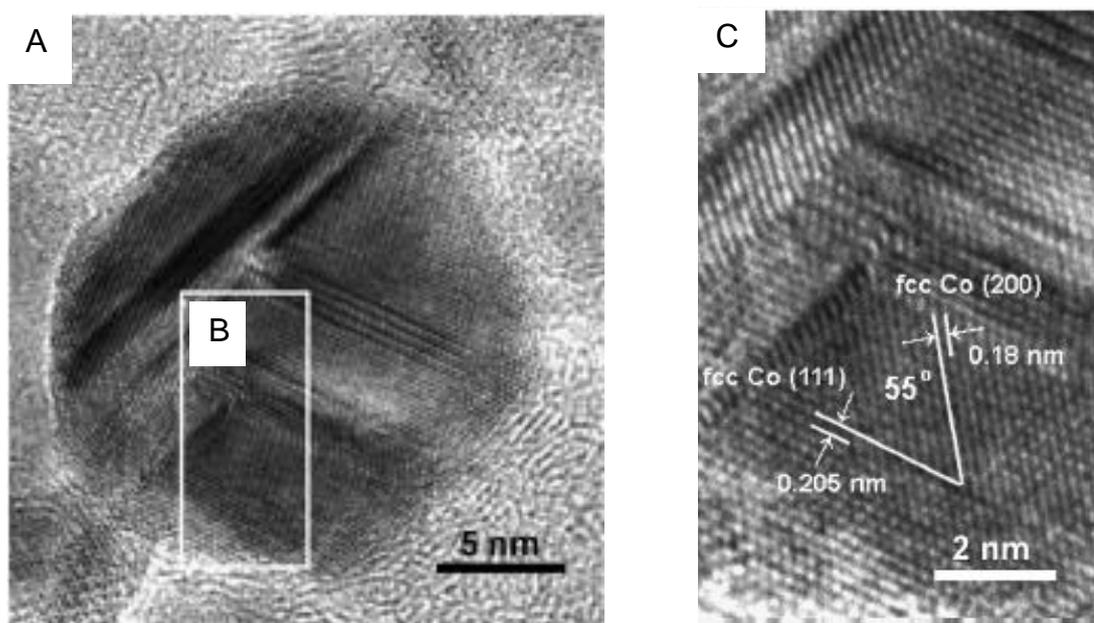


Рисунок 4 – Изображение ПЭМ ВР нанокристаллита β -Co, полученного при 460°C (А), и увеличенное изображение области, окружённой прямоугольником В (С) [174].

Синтез НЧ с уникальными свойствами в наши дни вызывает большой интерес учёных и исследователей [175]. Ключевым аспектом способности манипулировать свойствами наноматериалов является наноразмерная архитектура и инженерия, а также различные методы обработки. Разработан метод для контролируемого процесса приготовления Ni НЧ, основанный на применении техники дугового разряда с ультразвуковым распылением. Синтезированные НЧ, их структура и магнитные свойства были охарактеризованы ультрафиолетовой видимой спектроскопией (UV-Vis), XRD, ПЭМ ВР, СЭМ. Полученные

сферические и однородные Ni НЧ средним размером 15 нм являются суперпарамагнитными (рисунок 5).

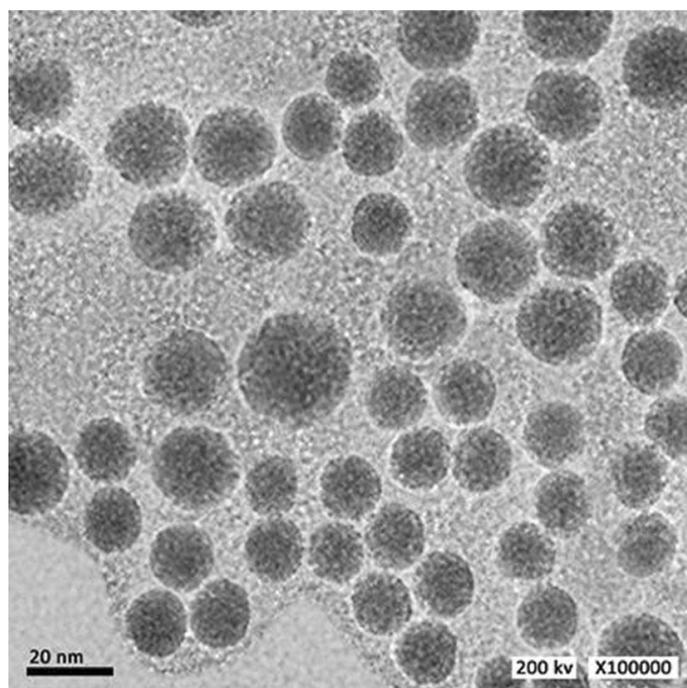


Рисунок 5 – Изображения синтезированных никелевых НЧ, полученных методом ПЭМ ВР [175].

1.2.1.3 Газофазный синтез

Один из самых простых способов получения НЧ заключается в конденсации пара вещества в разряженной инертной атмосфере. Этим методом можно получить как НЧ простого металла, так и сплава [176]. Если необходимо синтезировать НЧ соединения металла, например оксида, нитрида, карбида, то в атмосферу необходимо добавить соответствующий реакционный газ – кислород, азот, углекислый газ, метан и другие. Для создания пара вещества проще всего использовать процесс испарения. Атомы вещества, перешедшие в пар, быстро теряют свою кинетическую энергию из-за столкновений с атомами инертного газа и образуют НЧ. При синтезе также происходит взаимодействие металла с реакционным газом. В газовой фазе наиболее часто проводят следующие процессы: испарение – конденсация (испарение в электрической дуге и в плазме),

осаждение, топохимические реакции (восстановление, окисление, разложение частиц твёрдой фазы). В процессе «испарение – конденсация» жидкие или твёрдые вещества испаряются при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара в охлаждающей среде или на охлаждённых поверхностях специальных устройств [177].

Конденсационные методы получения металлических НЧ достаточно широко описаны в монографии А.И. Гусева «Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии» [178]. Необходимые и достаточные условия конденсации НЧ – большое перенасыщение и присутствие в конденсированном паре молекул нейтрального газа. Достоинство данных методов – возможность получения довольно чистых ультрадисперсных порошков очень малых размеров (диаметр частиц до 5-10 нм и менее). Недостатки – небольшая производительность и значительная энергоёмкость. Для получения частицы необходимого размера, нужно подбирать определённое давление инертного газа. В работах [179, 180] описаны методы получения НЧ размерами от 2 до 100 нм. Показано, что оптимальное давление инертного газа находится в интервале от 40 до 400 Па.

Сложной задачей является сбор полученных конденсацией НЧ, так как они не осаждаются под действием силы тяжести, а находятся в постоянном броуновском движении во взвешенном состоянии [181]. НЧ осаждают на какой-либо холодной поверхности или на фильтрах. Форма частиц, получаемых газофазным синтезом, зависит от их размера. НЧ размером менее 20 нм имеют сферическую форму из-за изменения вклада поверхностной энергии в общую энергию НЧ при уменьшении её размера, более крупные частицы обладают огранкой. При газофазном синтезе НЧ металла образуются в результате охлаждения парогазовой смеси, содержащей наряду с инертным газом один, два или более химических элемента. Разные по морфологии монокристаллические НЧ образуются в результате взаимодействия реакционного газа с атомами металла. Стоит отметить, что форму НЧ регулируют путём изменения состава газовой фазы.

Установки, использующие принцип «испарение – конденсация», различаются способом ввода испаряемого материала, методом подвода энергии для испарения, рабочей средой, организацией процесса конденсации, системой сбора полученного порошка. Испарение металла может происходить из тигля, а также металл может поступать в зону нагрева и испарения в виде проволоки, впрыскиваемого металлического порошка или в струе жидкости. На рисунке 6 представлена аппаратура для получения нанопорошков, где испарителем является трубчатый реактор, в котором прекурсор смешивается с инертным газом и разлагается [182].

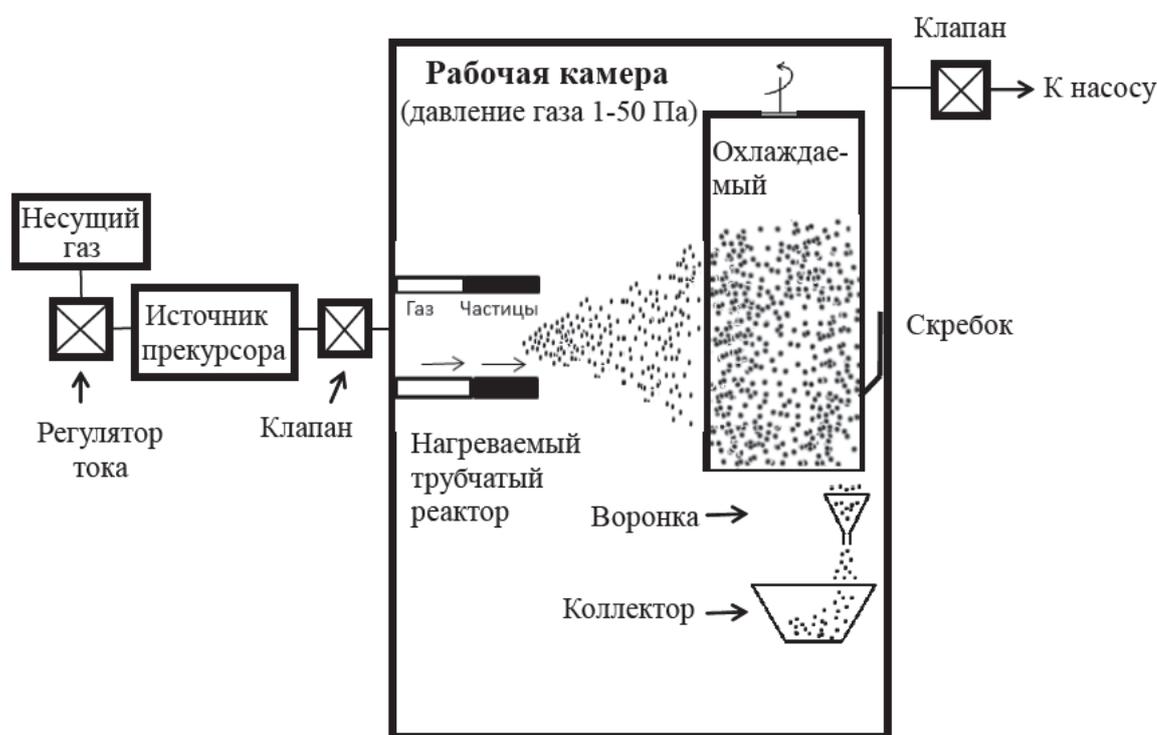


Рисунок 6 – Схема получения нанопорошков металла методом газозольной конденсации [182].

Подвод энергии может осуществляться с помощью непосредственного нагрева, пропускания электрического тока через проволоку, электродугового разряда в плазме, индукционного нагрева токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерного излучения, электронно-лучевого нагрева. Испарение и конденсация могут протекать в вакууме, неподвижном инертном газе, потоке газа,

струе плазмы. В зависимости от условий испарения металла (давление газа, расположение и температура подложки) его конденсация может происходить как в объёме, так и на поверхности реакционной камеры. Для объёмных конденсатов более характерны частицы сферической формы, тогда как частицы поверхностного конденсата обладают огранкой. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера.

Основными закономерностями образования кристаллических НЧ методом испарения и конденсации являются следующие [183, 184].

1. Образование НЧ происходит при охлаждении пара в зоне конденсации, которая тем больше, чем меньше давление газа; внутренняя граница зоны конденсации находится вблизи испарителя, а её внешняя граница по мере уменьшения давления газа может выйти за пределы реакционного сосуда; при давлении, равном нескольким сотням Па, внешняя граница зоны конденсации находится внутри реакционной камеры диаметром ≥ 0.1 м, и в процессе конденсации существенную роль играют конвективные потоки газа.

2. При увеличении давления газа до нескольких сотен Па средний размер частиц сначала быстро увеличивается, а затем медленно приближается к предельному значению в области давлений более 2500 Па.

3. При одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, то есть от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз.

Таким образом, одним из эффективных методов получения металлических НЧ является низкотемпературная соконденсация паров. С использованием подобного рода методов возможно получение широкого спектра органоидов металлов [185]. Несомненным преимуществом данного метода является его универсальность. Однако метод низкотемпературной соконденсации паров металла имеет два существенных ограничения. Во-первых, малая летучесть в вакууме металлов, что делает невозможным получение препаративных количеств НЧ. Во-вторых, высокая реакционная способность пары металл-криоматрица

приводит к образованию устойчивых соединений (галогениды металлов, металлоорганические соединения). В силу этого, в качестве криоматриц не применяют воду, спирты, галогенпроизводные алканов.

Стабильные ГЦК-Co НЧ размером 20-60 нм в диаметре были получены газофазным синтезом путём восстановления [186]. По результатам СЭМ: средний диаметр наночастиц составляет 30 нм, узкое распределение с геометрическим стандартным отклонением – 1.5 (рисунок 7), что обусловлено использованием насыщенного пламени и металлокерамической трубки для лучшего смешения газов во время реакции в приборе. На кобальтовых частицах имеются тонкий слой оксида, защищающего материал от окисления на воздухе. Данные результаты могут найти применение в технологиях производства устройств для газофазного синтеза металлических НЧ.

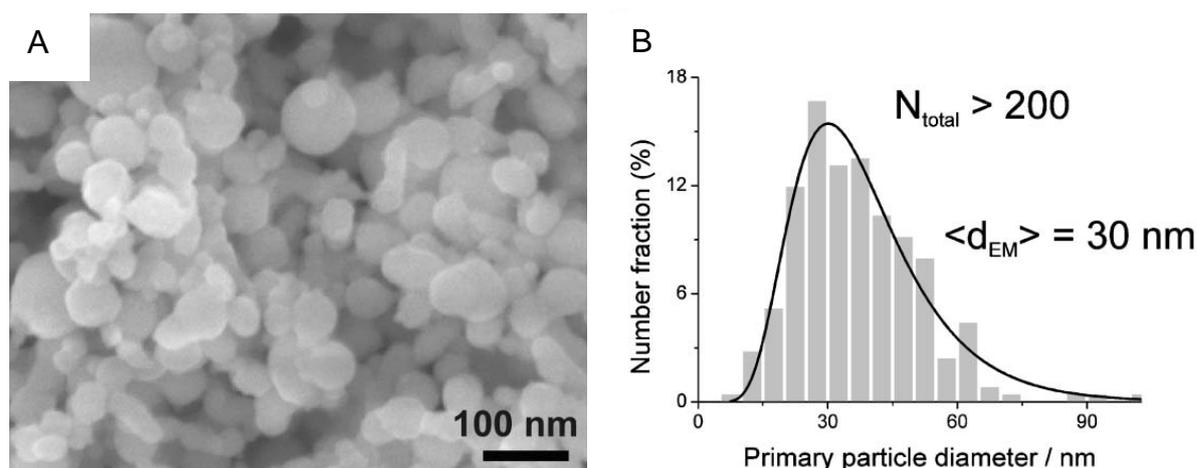


Рисунок 7 – Данные СЭМ анализа кобальтовых НЧ после синтеза (А). Диаграмма распределения наночастиц по размерам (В) [186].

В работе [187] описано получение никелевых НЧ путём индуктивно-связанного термоплазменного синтеза в ходе испарения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аргон-водородной тепловой плазме. Размер образованных частиц и морфология варьируются от хорошо диспергированных крупных НЧ до агрегатов в зависимости от параметров процесса. Из данных ПЭМ и молекулярно-

динамического моделирования (МДМ) было установлено образование двойных структур НЧ (рисунок 8).

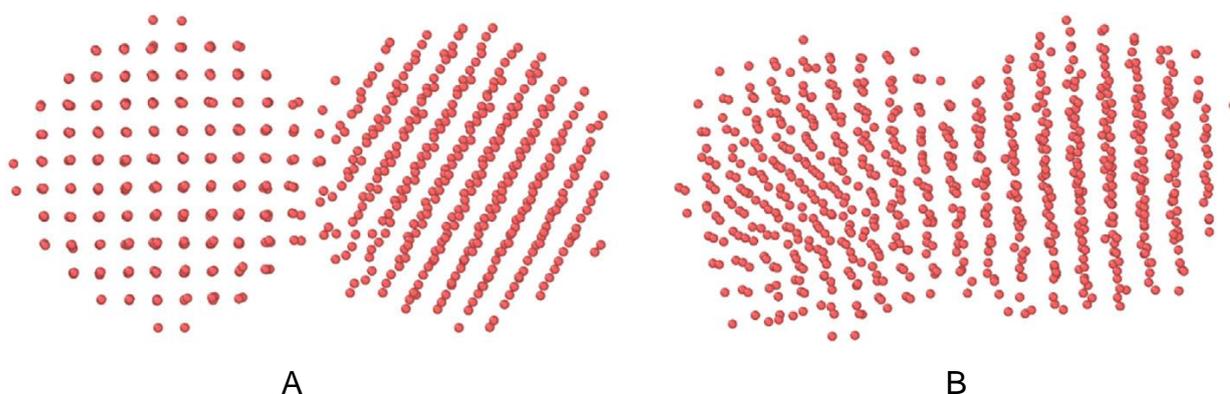


Рисунок 8 – Атомная структура полученных Ni НЧ при 27°C (А) и 727°C (В) [187].

В статье [188] описан газофазный синтез получения кобальтовых НЧ при восстановлении водородом паров хлорида кобальта в многоступенчатом трубчатом реакторе с аэрозольным потоком (рисунок 9). Ключевыми параметрами процесса контроля размера частиц и распределения по их размерам служит температура и время реакции, температура предварительного нагрева, мольное соотношение $\text{CoCl}_2 : \text{H}_2$. Средний диаметр наночастиц составляет от 50 до 78 нм.

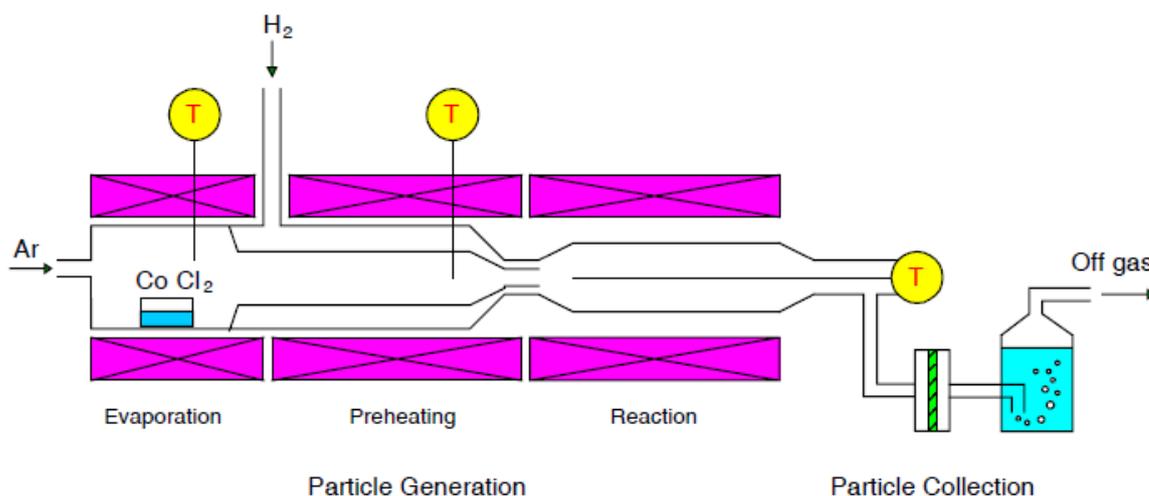


Рисунок 9 – Схематическое изображение экспериментального аппарата для синтеза Co НЧ [188].

В статье [189] предложен метод получения кристаллических Ni НЧ средним размером от 31 до 106 нм на основе газофазной реакции восстановления дихлорида никеля водородом. Авторы статьи детально изучили кинетику данного процесса с использованием трубчатого реактора. Исследования проводили в диапазоне температур 800-950°C (рисунок 10). Обнаружено, что при избыточной концентрации H₂ реакция имеет первый порядок по концентрации NiCl₂ и согласуется с уравнением Аррениуса. Конверсия и константа скорости реакции зависят от температуры процесса, поэтому контроль роста частиц проводился путём изменения температуры реактора и концентрации хлорида металла. Результаты по кинетике могут быть использованы для прогнозирования структурных характеристик и свойств Ni НЧ, полученных газофазной реакцией.

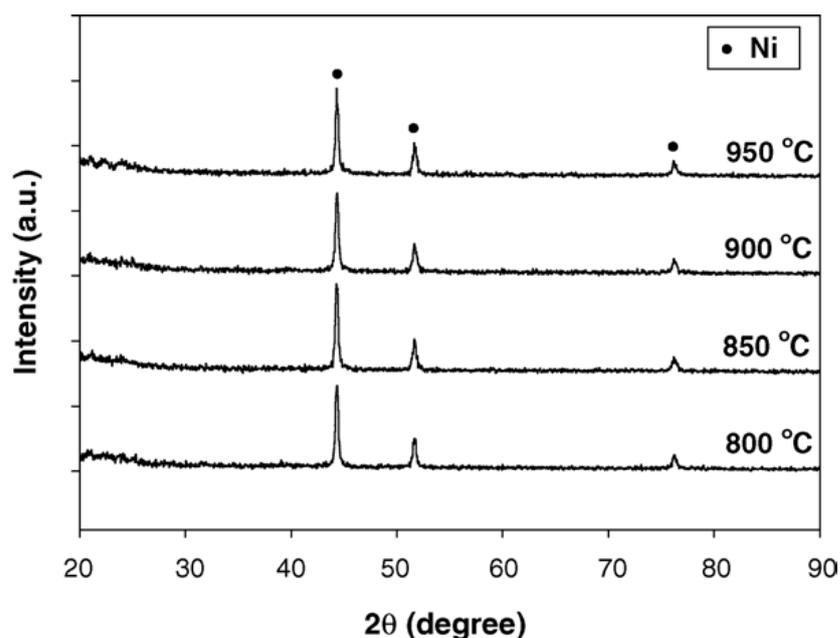


Рисунок 10 – Рентгенограммы XRD никелевых наночастиц, полученных при различных температурах реакции [189].

В общем, физические методы получения НЧ основаны на интенсивном физическом воздействии с сохранением молекулярной структуры исходных прекурсоров металла, что является ключевым моментом и следствием образования НЧ с высокой поверхностной свободной энергией. Однако, стоит отметить достоинства и недостатки физических методов получения НЧ металлов.

Метод фотолиза является наиболее простым методом по выполнению и по необходимому оборудованию. Для проведения радиолиза необходимы высокоактивные источники излучения, что накладывает на метод ряд ограничений практического и нормативного характера. Существенно значимым аспектом для процессов, происходящих в системе с металлическими НЧ, является их реакционная способность по отношению к кислороду и воде. Переходные металлы при несоблюдении определённых мер содержат слой оксида нанометровой толщины. При уменьшении размера частиц от субмикрометров до нанометров этот факт становится важным, так как объёмы металлического ядра и оксидного поверхностного слоя будут практически одинаковыми. Это значительно осложняет препаративные методы получения и исследование природы взаимодействий в ходе формирования НЧ металлов, что особенно характерно для наночастиц кобальта и никеля.

1.2.2 Термическое разложение

Термическое разложение металлоорганических прекурсоров в присутствии органических ПАВ позволяет получать НЧ с определённым размером и кристаллической структурой. При получении нанокристаллических порошков металлов и их соединений методом пиролиза исходными веществами служат элементо- и металлоорганические комплексы, полимеры, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты и другие соединения металлов. При нагреве до определённой температуры данные вещества разлагаются с образованием НЧ и газообразных продуктов. Пиролизом формиатов Co и Ni в инертном газе при $197\text{-}257^\circ\text{C}$ получают порошки металлов со средним размером частиц 100 нм [190]. Часто используют совмещение процессов пиролиза и конденсации: разложение металлоорганических соединений протекает в ударной трубе, а свободные атомы металла конденсируются из пересыщенного пара или при сверхзвуковом истечении газов через сопло в вакуум. Достоинствами пиролиза являются низкое содержание примесей и узкое распределение частиц по размерам [191].

В публикации [192] представлен метод получения кобальтовых НЧ кристаллической структуры различной самосборкой путём термического разложения карбонила кобальта $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ в толуоле. Одна из самосборок полученных НЧ – двумерная, была сформирована дифференциально-термогравиметрическим методом сушки (рисунок 11). Другой тип – одномерно упорядоченная самосборка Co НЧ в форме «усов» с более крупными размерами была получена путём термического разложения под воздействием магнитного поля. Формирование различных структур кристаллических НЧ объясняется их магнитными свойствами, зависящими от размеров частиц.

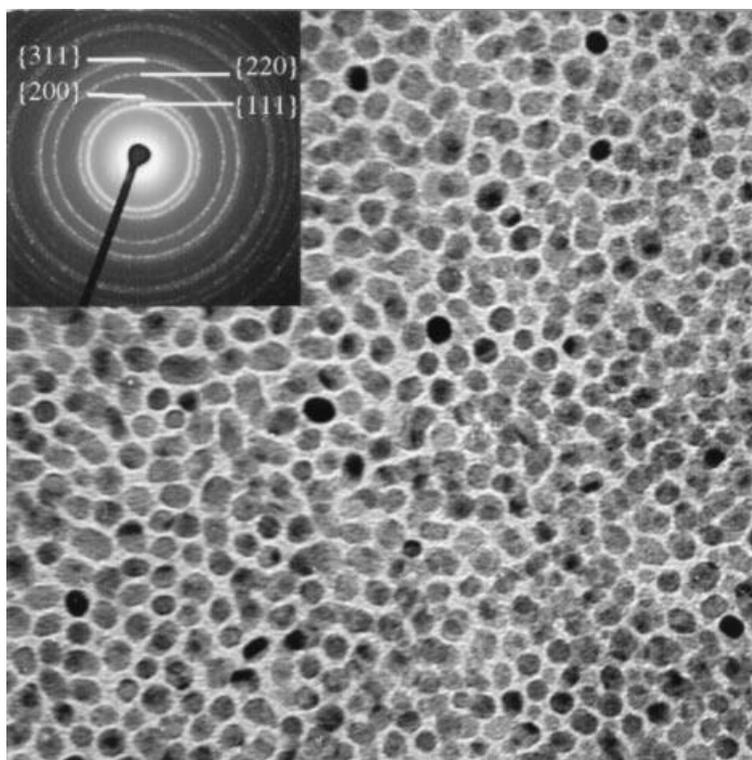


Рисунок 11 – Самосборка Co НЧ размером 4-9 нм [192].

Метод термического разложения с некоторой модификацией процесса и условий образования НЧ был предложен в работе [193]. В этом случае падение давления системы из-за перенасыщения во время термического разложения $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, используемого в качестве исходного реагента, контролируется с помощью давления окиси углерода. Размер полученных НЧ составляет 6-130 нм в диаметре, что зависит от изменения конечного давления разложения 130-550 кПа

(рисунок 12). Следует отметить, что количественное исследование давления СО в системе даёт возможность непосредственно контролировать синтез НЧ и изучать, как перенасыщение влияет на скорость нуклеации.

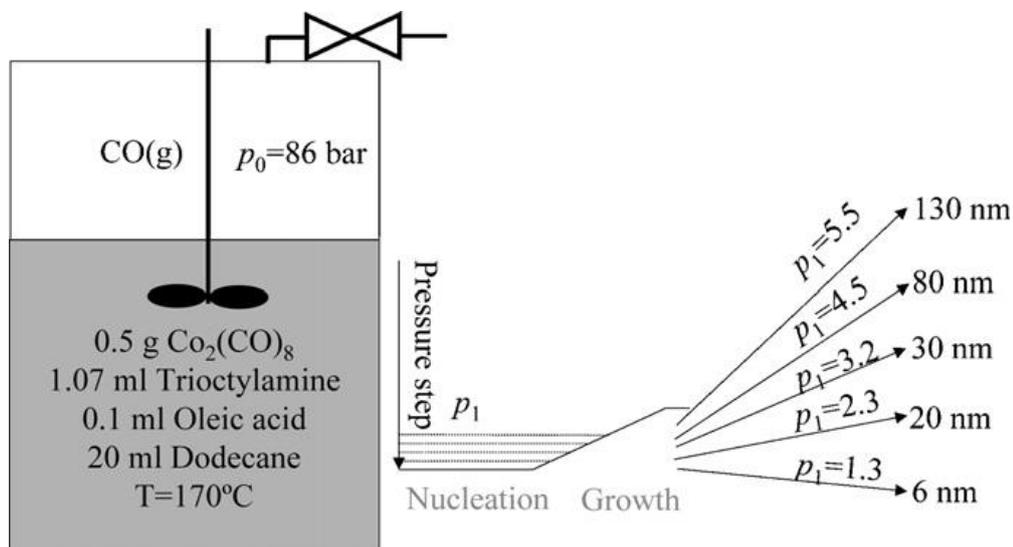


Рисунок 12 – Схематическое изображение автоклава и реагентов для синтеза Со НЧ методом термического разложения [193].

В.Ф. Пунтес (V.F. Puntès) с коллегами разработал способ получения монодисперсных, бездефектных и сферических ϵ -Со НЧ с кристаллической структурой размерами от 3 до 17 нм [194-196]. Распределение по размерам и форма НЧ контролировались добавлением ПАВ (олеиновая кислота (ОА), фосфорсодержащие оксиды и кислоты). Авторы использовали метод получения высококачественных магнитных коллоидных дисперсий путём быстрого пиролиза $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ в инертной атмосфере. Коллоидные растворы Со НЧ стабильны в течение нескольких месяцев, что было подтверждено методами XRD, ПЭМ, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС), спектроскопией характеристических потерь энергии электронами (EELS).

Дж. Дюпон (J. Dupont) и соавторы продемонстрировали простое термическое разложение $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ в ионной жидкости (ИЖ) при 150°C для получения нанокубических или наносферических частиц Co_n^0 в зависимости от типа используемой ИЖ и времени проведения реакции [197]. Диаметр НЧ,

установленный с помощью ПЭМ, составляет 53 ± 22 нм и 79 ± 17 нм. Форма Со НЧ напрямую связана с самосборкой частиц в ИЖ и зависит от структуры, типа аниона ИЖ и условий реакции. Рентгеноструктурные данные показывают образование наночастиц со структурой ϵ -Со, а также отсутствие окисленной формы металла – оксида Со. Было найдено, что ИЖ создаёт защитный слой вокруг НЧ и предотвращает их окисление.

В работе [198] показано, что в результате разложения $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, диспергированного в ИЖ, образуются суперпарамагнитные Со НЧ размером 5-8 нм. Синтез наночастиц проводили в таких ИЖ, как 1-бутил-3-метилимидазолий-N-бис(трифторметансульфонил)имидат ($\text{BMI} \cdot \text{NTf}_2$), 1-децил-3-метилимидазолий тетрафторборат ($\text{DMI} \cdot \text{BF}_4$) и N-бис(трифторметансульфонил)имидат 1-тетрадецил-3-метилимидазолия ($\text{TDMI} \cdot \text{NTf}_2$). Полученные НЧ были проанализированы с помощью ПЭМ (рисунок 13).

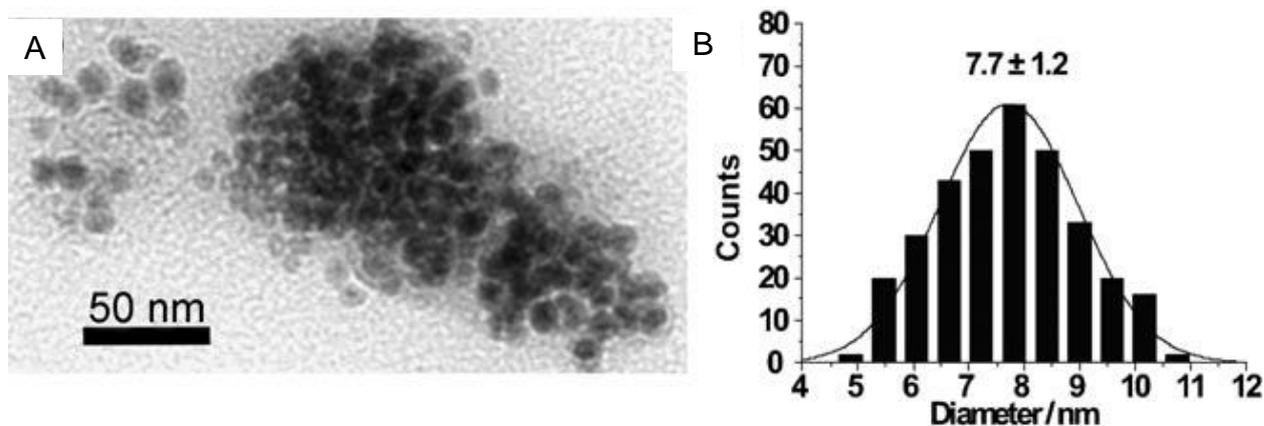


Рисунок 13 – Изображение ПЭМ синтезированных Со НЧ, диспергированных в $\text{BMI} \cdot \text{NTf}_2$ (А), и гистограмма распределения по размерам (В) [198].

Авторы статьи [199] разработали метод получения наноразмерного Ni с помощью микроволнового термического разложения. В ходе исследования были получены стабилизированные лигандом – салициламидом, Ni НЧ из соответствующего металлоорганического прекурсора $[\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$. В результате стабилизации частиц монодентатным лигандом образуются ферромагнитные НЧ

треугольной и стержневой формы, а в случае бидентатного лиганда – суперпарамагнитные сферические НЧ (рисунок 14).

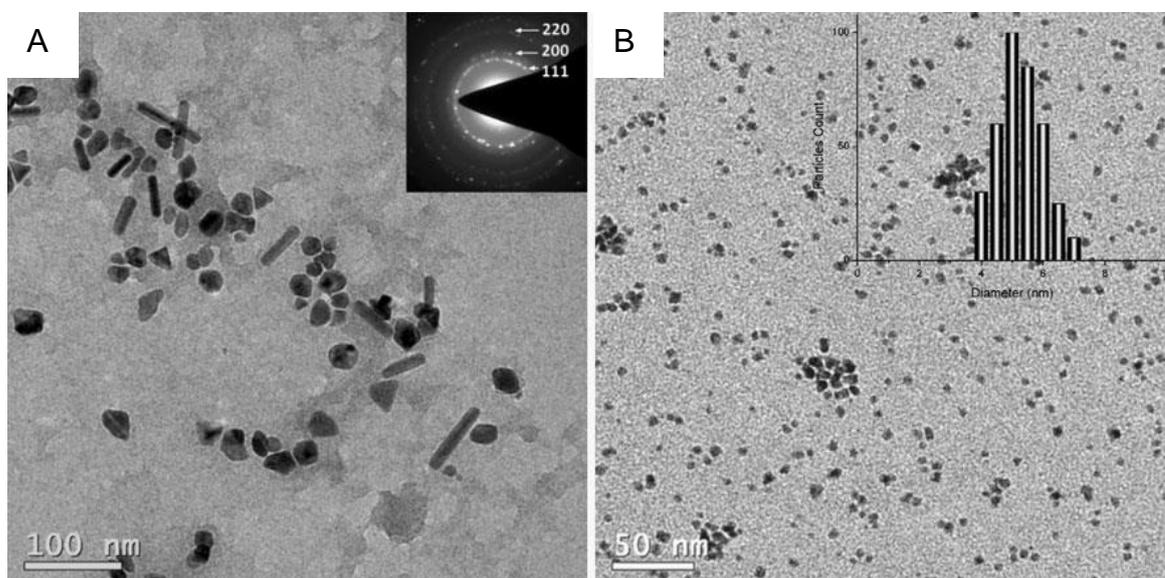


Рисунок 14 – Данные ПЭМ полученных Ni НЧ, диспергированных в этаноле и стабилизированных монодентатным (А) и бидентатным (В) лигандом [198].

С. Сан (S. Sun) и его коллеги описали получение стабильных на воздухе Co НЧ методом восстановительного отжига [200]. Co НЧ, полученные термическим разложением $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, осаждали на угле (Ketjen carbon) C-Co путём обработки ультразвуком и затем отжигали в потоке Ar + 5% H_2 при 600°C в течение 1 ч. В результате такого процесса оксид металла восстанавливается до металлического Co, при этом увеличивается кристалличность Co и на поверхности удаляются ПАВ, что повышает активность катализатора (рисунок 19). Также авторами было показано, что C-Co представляет собой очень эффективный катализатор для реакции выделения кислорода (OER) в щелочной среде (0.1 M KOH), причём его активность выше коммерческого катализатора на основе Ir [201]. Более того, Co НЧ также могут быть собраны в чётко определённый монослойный массив на рабочем электроде путём самосборки.

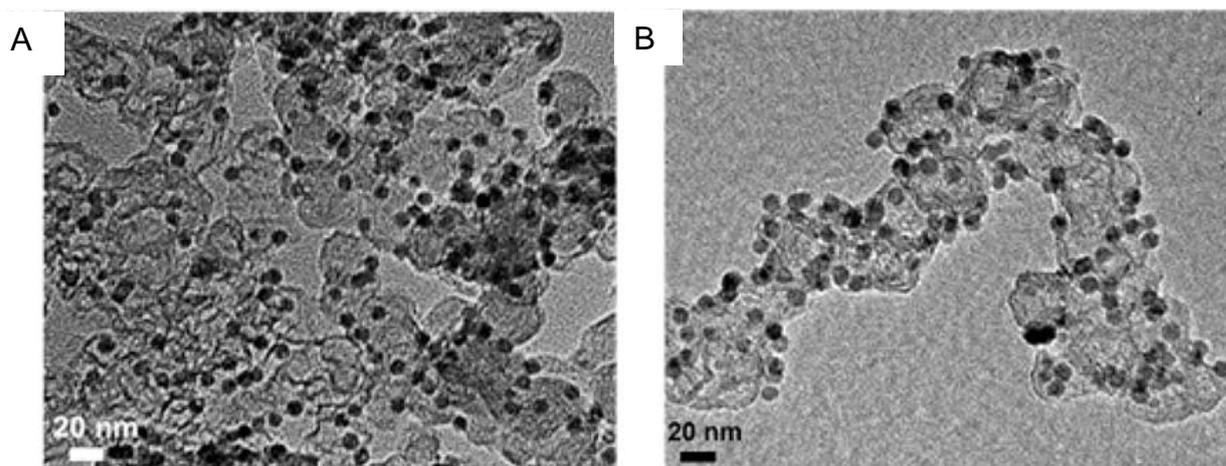


Рисунок 19 – Изображение, полученное методом ПЭМ для синтезированных Co НЧ на углероде после синтеза (А) и после восстановительного отжига в смеси $Ar + 5\% H_2$ при $600^\circ C$ в течение 1 ч (В) [200].

Монодисперсные Co НЧ размером 3-10 нм были получены в условиях синтеза с использованием метода «горячей инъекции» при разложении $[Co_2(CO)_8]$ в присутствии ОА и без использования стабилизирующего агента ТОРО (рисунок 15) [202].

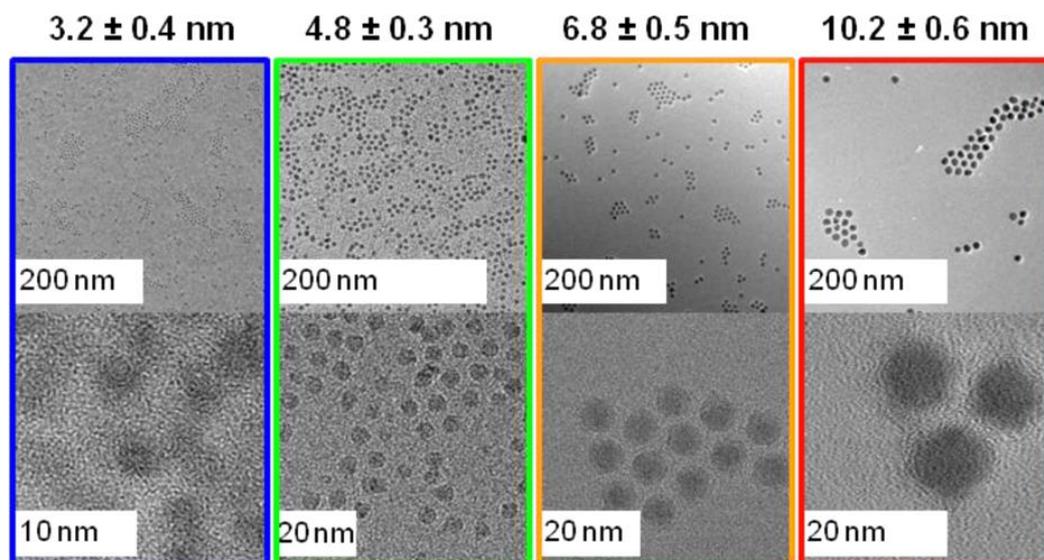


Рисунок 15 – Изображения ПЭМ и ПЭМ ВР частиц с разными размерами (3.2, 4.8, 6.8 и 10.2 нм) [202].

Размер частиц варьировался путём изменения температуры горячего раствора ОА, в который вводится прекурсор Со. Следует отметить, что монодисперсные НЧ могут быть получены без использования ТОРО – блокирующего лиганда, который может разлагаться в условиях реакции, давая высокорреакционные атомы «Р», которые способны взаимодействовать с поверхностью металла, приводя к его фосфорилированию или образованию новых химических соединений, ухудшая каталитические свойства полученных НЧ.

Упомянутый выше карбонил кобальта часто используется в качестве предшественника для получения НЧ методом термического разложения. Однако это соединение токсичное и относительно дорогое. Чтобы избежать этих недостатков, авторы статьи [203] синтезировали Со НЧ путём термического разложения тетрагидрата ацетата кобальта. Формирование НЧ размером от 8 до 200 нм контролировали путём использования триоктилфосфина (ТОР), олеиламина (ОАм) и ОА. Данные XRD анализа для Со НЧ, стабилизированных различными ПАВ, показаны на рисунке 16. Следует отметить, что полученные частицы имеют одинаковую кристаллическую структуру, соответствующую ГЦК.

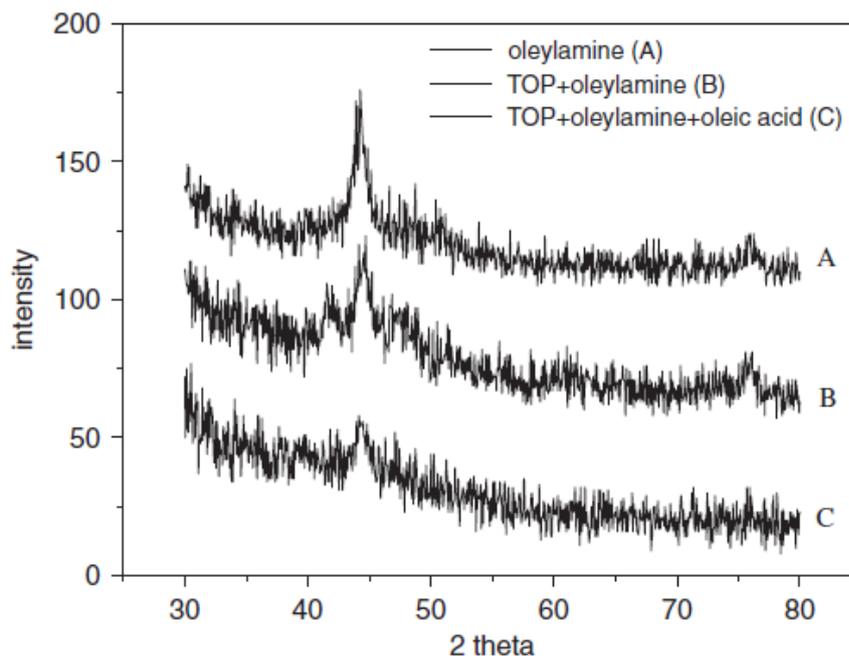


Рисунок 16 – Данные XRD анализа для Со НЧ, стабилизированных ПАВ [203].

Авторы сообщили в своей статье [204] о новом катализаторе на основе Со НЧ, который проявляет активность в реакции гидрирования нитроаренов. Кобальтовые НЧ, нанесённые на N-легированный мезопористый углерод (Со/mCN), были синтезированы путём простого одностадийного пиролиза гомогенной смеси, состоящей из меламина, полиакрилонитрила и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Температура пиролиза оказывает значительное влияние на морфологию и размер кобальтовых нанокатализаторов. В качестве оптимальной температуры пиролиза для получения катализатора Со/mCN была выбрана температура 900°C. Следует отметить, что агрегация Со НЧ в составе катализатора не происходит при среднем размере частиц около 6 нм. Так, НЧ с ещё меньшим размером имеют большее количество активных центров, тем самым усиливая каталитическую активность. Кроме того, мезопористая структура подложки обеспечивает высокую дисперсность кобальтовых НЧ.

Нульвалентные Ni НЧ со средним диаметром около 1.2 нм, стабилизированные алкалоидами на основе хинного дерева: хинидином и цинхонидином, и трис(3-сульфофенил)фосфинтринатриевой солью (TPPTS), были синтезированы из металлоорганического прекурсора $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, где COD = 1,5-циклооктадиен, в глицерине методом термического разложения [205]. Ni НЧ были охарактеризованы ПЭМ ВР, ЭДС, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) как в твердом состоянии, так и в форме коллоидного раствора в глицерине (рисунок 17). НЧ в глицерине были протестированы в качестве катализаторов реакции гидрирования алкинов, где показали высокую активность и селективность.

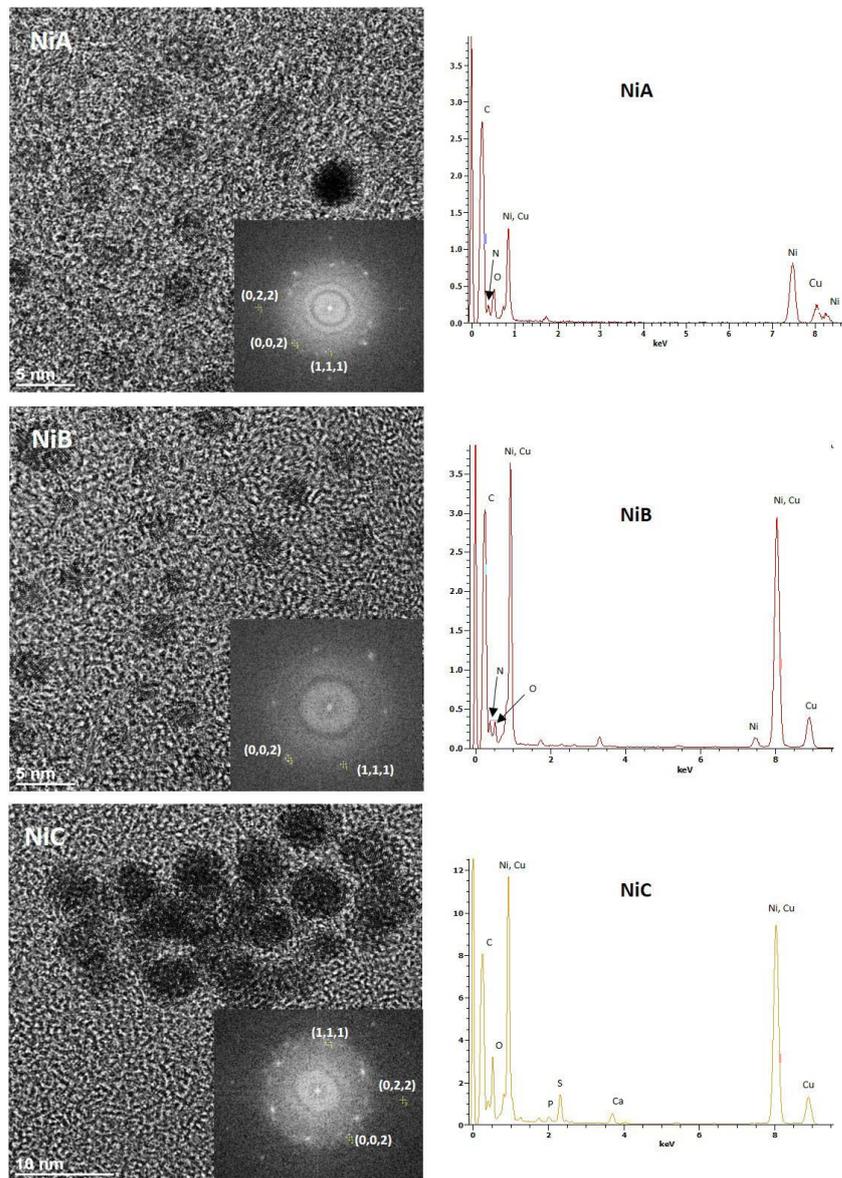


Рисунок 17 – Изображения ПЭМ ВР (слева) и данные ЭДС (справа) диспергированных в глицерине Ni НЧ, стабилизированных хинидином (NiA), цинхонидином (NiB) и TPPTS (NiC) [205].

В работе П.-Х. Хаумессера (P.-H. Haumesser) и его коллег [206] Co НЧ были получены путём разложения $[\text{Co}(\text{COD})(\text{COE})]$, где COE = 1,3-циклооктадиенил, в ИЖ на основе имидазолия: $\text{C}_1\text{C}_4\text{ImNTf}_2$ и $\text{C}_1\text{C}_{14}\text{ImNTf}_2$, где $\text{C}_1\text{C}_n\text{ImNTf}_2$ = 1-алкил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид в атмосфере водорода при 100°C . Было установлено, что структура алкильной цепи ИЖ влияет на характеристики суспензии и морфологию кобальтовых НЧ. Синтезированные НЧ имеют метастабильную структуру $\varepsilon\text{-Co}$, которая постепенно

при комнатной температуре переходит в форму ГПУ. Кристаллическая структура НЧ детально изучена с помощью широкоугольной дифракцией рентгеновских лучей (WAXS) и ПЭМ ВР (рисунок 18). Полученные Co НЧ являются монодисперсными и имеют средний диаметр менее 5 нм. Их суспензии в ИЖ проявляют магниточувствительность и способны выступать в качестве феррожидкости.

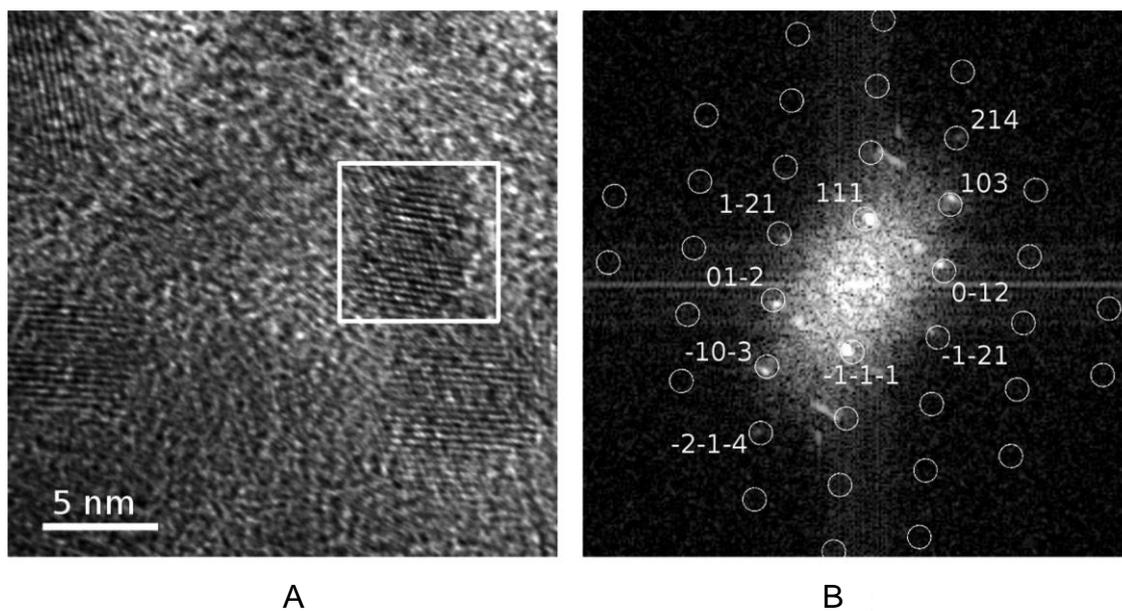


Рисунок 18 – Результаты ПЭМ ВР для кобальтовых НЧ, сгенерированных в $C_1C_4ImNTf_2$ (А), и изображение частицы, соответствующей форме ϵ -Co (В) [206].

Монодисперсные никелевые НЧ с различным размером были синтезированы методом термического разложения ацетилацетоната никеля $[Ni(acac)_2]$, где $acac = 2,4$ -пентандион, с добавлением TOP в OAm в качестве ПАВ [207]. Было изучено влияние условий синтеза на размер и морфологию Ni НЧ. Обнаружено, что мольное отношение стабилизатора к прекурсор металл, низкая температура, короткое время реакции и высокая концентрация OAm оказывают положительное действие на формирование НЧ с меньшим размером. Механизм формирования никелевых НЧ состоит из трёх этапов: нуклеация, процесс роста и оствальдовского созревания. Результаты измерений магнитных свойств показали, что синтезированные НЧ проявляют суперпарамагнетизм при комнатной

температуре и намагниченность частиц значительно повышается с увеличением их размера. Оценка каталитических свойств Ni НЧ в реакции дегидрирования циклогексана показали, что каталитическая активность может быть улучшена за счёт уменьшения размера НЧ.

1.2.3 Гидротермальный и сольвотермический синтез

Важным аспектом в развитии методов получения наноразмерных структур является контроль роста и формирования частиц. Гидротермальный синтез представляет собой вариант термического получения НЧ, который протекает в водном растворе под давлением и при температуре, намного превышающей точку кипения воды. Исходные реагенты помещают в определённое количество водной фазы, а затем смесь нагревают до высокой температуры. Размер НЧ и их морфологию можно контролировать, изменяя условия эксперимента, такие как температура, pH среды и давление. Разница сольвотермического метода и гидротермального заключается в том, что вместо водного раствора в реакции используются органические растворители, такие как спирты, амины и ИЖ.

Основываясь на данной методике получения НЧ, Ц. Лю (J. Liu) и соавторы разработали новый композит CoNPs@OMC, где OMC = упорядоченный мезопористый углерод, с кобальтовыми НЧ путём простой одностадийной карбонизации/восстановления с помощью гидротермального процесса [208]. В ходе синтеза водную смесь, состоящую из $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, формальдегида, соляной кислоты и подходящего сополимера, нагревали при 100°C в течение 10 ч. Последующую карбонизацию проводили в атмосфере Ar при 600°C в течение 3 ч. Полученный композит обладает упорядоченной мезопористой структурой. На основании результатов, полученных методами СЭМ и ПЭМ, распределение Co НЧ по размерам в композите CoNPs@OMC находится в диапазоне 30-75 нм, а средний размер частиц составляет 49.4 нм (рисунок 20).

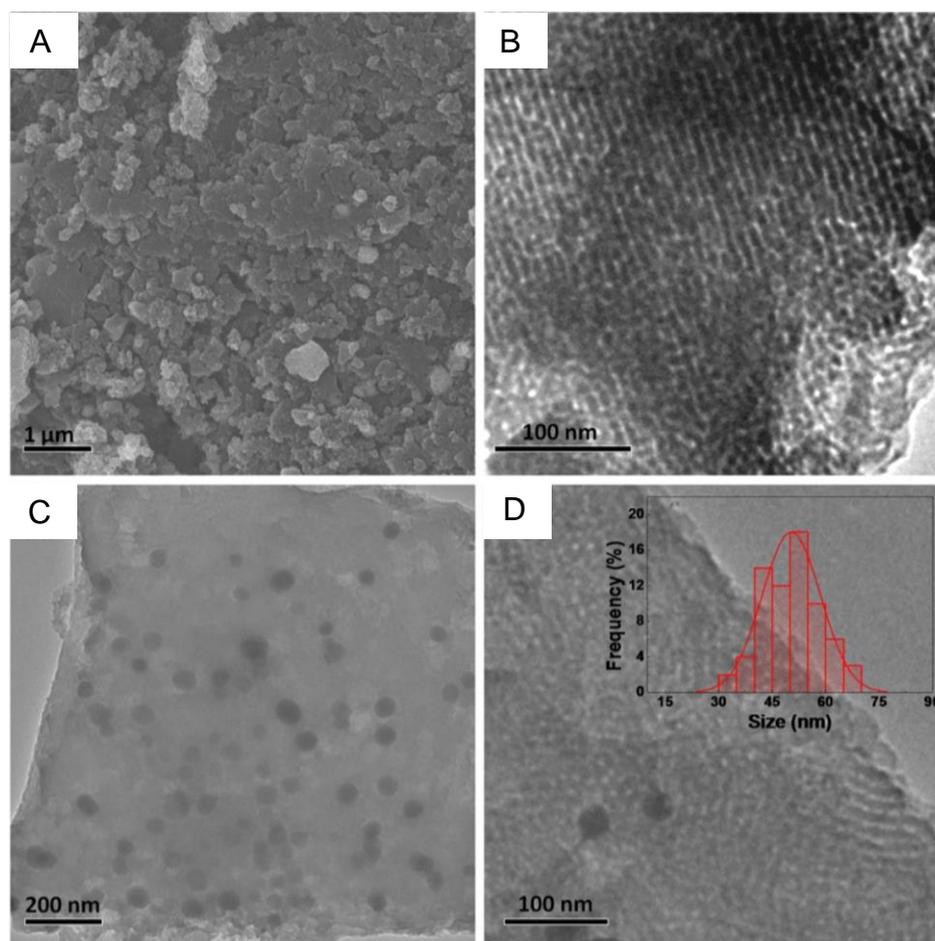


Рисунок 20 – СЭМ-изображение CoNPs@OMC (A), ПЭМ-изображения OMC (B) и CoNPs@OMC (C и D). Вставка в (D) представляет собой гистограмму распределения наночастиц по размерам CoNPs@OMC [208].

Исследовательская группа синтезировала Co НЧ из прекурсора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ без добавления стабилизатора в сверхкритическом метаноле [209]. Реакция протекает через образование метоксинитрата Co на начальной стадии, который затем превращается в CoO и восстанавливается до металлического Co. В данном методе метанол выступает в роли реакционной среды и восстановительного реагента. Под воздействием высокой температуры и давления Co НЧ формируются в течение 15 мин. Обнаружено, что синтезированные Co НЧ являются ферромагнитными согласно результатам SQUID-измерений (рисунок 21).

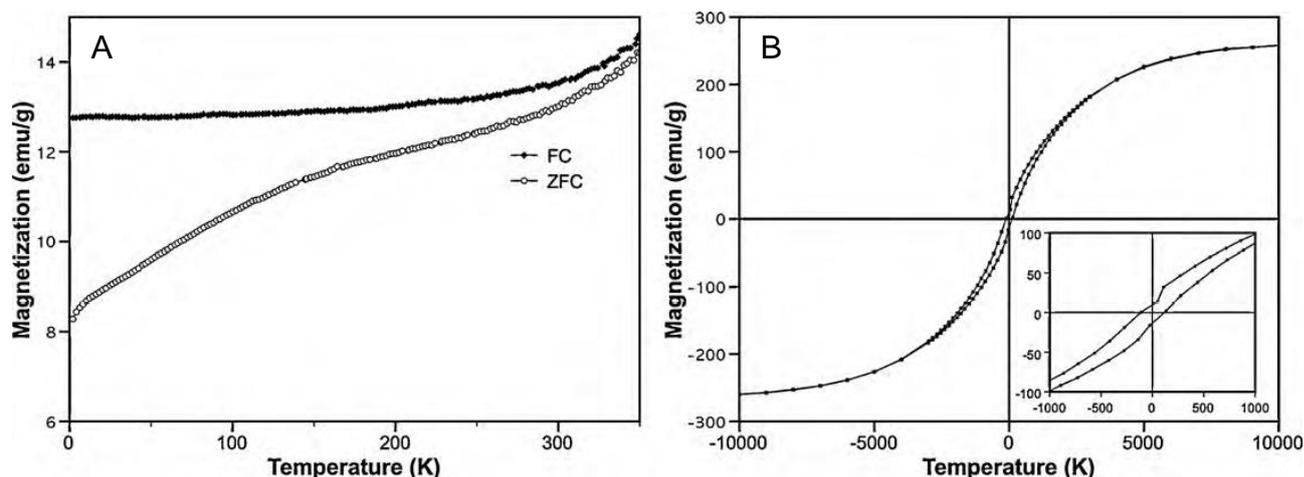


Рисунок 21 – Температурная зависимость кривых намагниченности Co НЧ после охлаждения в магнитном (FC) и нулевом поле (ZFC) (A); кривая магнитного гистерезиса Co, измеренная при 27°C (B) [209].

Ni НЧ высокой чистоты были получены гидротермальным способом из гексагидрата дихлорида никеля в присутствии гидроксида натрия с различными концентрациями от 5 до 25 М [210]. Образование НЧ происходит в процессе химического восстановления при относительно низкой температуре -140°C. Наноразмерные частицы имеют ГЦК решётку с параметрами, близкими к чистому металлу. Из данных XRD анализа средний размер кристаллических НЧ составляет около 20 нм, за исключением образца, полученного в процессе синтеза с концентрацией NaOH 25 М, который имеет наибольший средний размер более 30 нм. Следует отметить, что концентрация NaOH влияет на форму и морфологию образованных частиц, а также играет ключевую роль в процессе роста НЧ.

Как известно, Co НЧ не устойчивы на воздухе. Поэтому исследователи в области разработок метода получения металлических НЧ сталкиваются часто с проблемой, связанной с окислением частиц во время синтеза. В работе [211] представлено одно из решений данной проблемы. Авторы статьи синтезировали кобальтовые НЧ с помощью двух тандемных реакций в условиях гидротермального синтеза: первичная стадия образования и конечная стадия восстановления монооксида Co (рисунок 22). Стоит отметить, что вероятный механизм реакции получения Co НЧ был идентифицирован по моделям

кинетического анализа, предполагающего протекание необратимой реакции первого порядка.

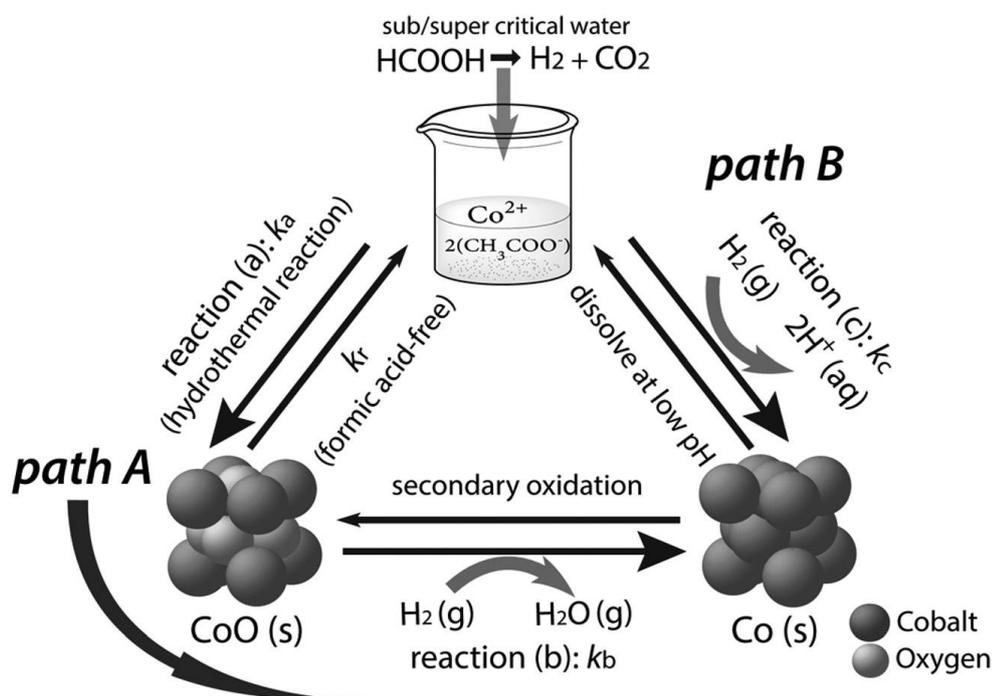


Рисунок 22 – Схема механизма реакции образования Co НЧ в восстановительном сверхкритическом гидротермальном процессе [211].

В работе [212] представлен одностадийный гидротермальный синтез высокодисперсных Ni НЧ на углероде. В ходе процесса получения было изучено влияние концентрации прекурсора Ni, температуры реакции на морфологию и размер НЧ. Варьируя параметры процесса, можно синтезировать НЧ с размером в пределах 8-13 нм (рисунок 23). Также в ходе исследования были получены каталитические системы на основе Ni, проявляющие активность в реакции получения синтез-газа.

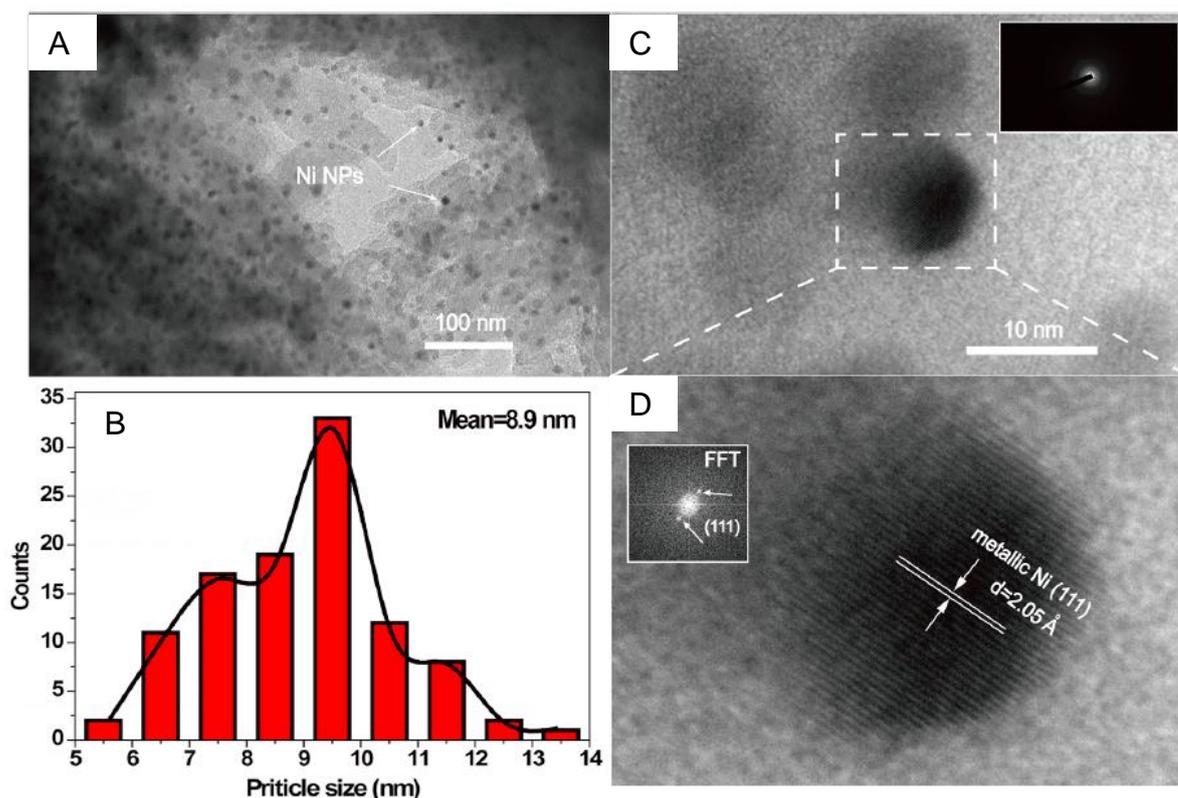


Рисунок 23 – ПЭМ ВР-изображения композита Ni НЧ на углероде в масштабе: 100 нм (белые стрелки показывают НЧ на подложке) (А); гистограмма распределения НЧ со средним диаметром 8.9 нм (В); 10 нм (С); линии решётки отдельной НЧ (D) [212].

1.2.4 Восстановительные методы

Химические методы, которые сочетают в себе подходы неорганического, металлоорганического и органического синтеза, являются наиболее распространёнными способами получения НЧ. Концепция сборки «снизу» позволяет управлять размером, формой, составом, структурой, процессами самоорганизации и физико-химическими свойствами НЧ по сравнению со способами получения наноразмерных частиц по принципу дисперсии, лазерной абляции, дробления. Такого рода синтез НЧ основан на использовании восстановительных реагентов, таких как водород, спирт, гидразин или борогидрид и другие, которые смешиваются с солью металла в присутствии стабилизатора (лиганды, полимеры, дендримеры, ПАВ) для предотвращения образования металлических порошков и агломератов. Стоит отметить, что размер

НЧ зависит от свойств исходной физико-химической системы: типа восстановителя, соли металла, растворителя, концентрации, температуры и времени реакции.

Наиболее распространённым, и в то же время удобным, способом приготовления кобальтовых и никелевых НЧ является химическое восстановление соответствующих солей металлов. Используя физические подходы, можно инициировать в конденсированных средах химические реакции, которые приводят к формированию НЧ металлов, однако природа основного процесса является химической. В общем виде основная окислительно-восстановительная реакция образования НЧ представлена на схеме 4 [213]:



Схема 4 – Окислительно-восстановительная реакция образования НЧ [213].

В данной реакции M^{n+} = катионная (окисленная) форма металла, $[\text{Red}]$ = восстановитель, M^0 = нульвалентный (восстановленный) металл, $[\text{Ox}]$ = продукт окисления восстановителя. Чем правее стоит металл в ряду напряжений металлов, тем легче происходит превращение. Ограничением настоящей реакции является природа конденсированной среды, в которой протекает реакция.

Синтез НЧ металлов с помощью химического восстановления из растворов их солей является наиболее простым в применении и не требует специальных условий и оборудования. Наиболее часто химическое восстановление реализуется в жидкой фазе, в водных и неводных средах. Широкое распространение метода связано с его простотой и доступностью. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, в качестве восстановителей – как неорганические, так и органические соединения: комплексные гидриды металлов, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот [214-217]. В случае неорганических восстановителей чаще всего применяют борогидрид натрия [218,

219]. Эту реакцию проводят в водной, органической, гомогенной и гетерогенной водно-органических средах [220, 221]. Среди органических восстановителей наиболее часто используют цитрат натрия, амины и гидразин, альдегиды и сахара, пара-дифенолы [222, 223]. Многие высокомолекулярные органические соединения также способны восстанавливать катионы металлов в мягких условиях. Кроме этого, восстановление катионов возможно за счёт окисления органических соединений, являющихся реакционной средой [224].

Поведение металлической частицы в растворе в общем случае определяется разностью $\Delta E = E - E_{\text{редокс}}$, где E = равновесный окислительно-восстановительный потенциал частицы, $E_{\text{редокс}}$ = соответствующий потенциал раствора. При $\Delta E > 0$ наблюдается рост частиц, при $\Delta E < 0$ – их растворение, при $\Delta E = 0$ – состояние неустойчивого равновесия. Однако окислительно-восстановительный потенциал НЧ металла зависит от числа атомов. Поэтому химическое восстановление осуществляется в термодинамически и кинетически нестабильных системах. Процесс химического восстановления зависит от подбора пары окислитель-восстановитель и их концентраций. Существенное влияние оказывают также температура, рН-среды [225].

Реакция восстановления катионов металлов широко используют для получения водных золь наночастиц [226]. Металлические НЧ могут быть получены с использованием традиционного неорганического восстановителя – борогидрида натрия NaBH_4 [227]. В большинстве синтезов его вводят в раствор соли металла, а не наоборот. Причиной этого служит одновременное протекание процессов восстановления катиона металла, роста металлического остова и стабилизация поверхности НЧ. При введении восстановителя в реакционную среду достигается оптимальное соотношение скоростей этих процессов, приводящее к воспроизводимым результатам. Типичным продуктом данного синтеза является золь металла, содержащий НЧ среднего размера от 1 до 10 нм.

Обычно NaBH_4 в качестве восстановителя берут в избытке по отношению к стехиометрическому количеству. Это вызвано тем, что в протонных растворителях происходит диссоциация как растворителя, дающего протон, так и

борогидрид-иона, образующего гидридный водород, поэтому в таких реакционных средах происходит медленное выделение водорода. Так, в отсутствие частиц с большим сродством к металлической поверхности анион BH_4^- может выполнять роль стабилизатора: он формирует отрицательно заряженную внутреннюю часть двойного электрического слоя [228]. Однако это неэффективно, поэтому в исходную реакционную смесь дополнительно вводят стабилизирующее вещество.

Широкое распространение получили процессы, в которых восстановитель выполняет и функции стабилизатора. К таким соединениям относят азот и серосодержащие ПАВ, полимеры с различными функциональными группами. Наиболее эффективными стабилизаторами металлических НЧ являются тиолы в силу большого сродства тиольной группы к металлам [229]. Часто для восстановления ионов металлов применяют борогидриды щелочных металлов, которые восстанавливают большинство катионов переходных и тяжёлых металлов. Это связано с высоким редокс-потенциалом MBH_4 (M = одновалентный металл), равным в щелочной среде 1.24 В, а стандартные редокс-потенциалы ионов металлов находятся в интервале $0.5 \text{ В} < E < 1.0 \text{ В}$ [230]. Обнаружено, что восстановление ионов металлов происходит с участием комплексов с мостиковыми связями $\text{M}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$, которые способствуют переносу атома водорода и разрыву мостиковой связи, окислительно-восстановительному процессу и разрыву связи $\text{B}\cdots\text{H}$ с образованием BH_3 . Полученный боран гидролизуеться или каталитически разлагается на поверхности НЧ металлов.

Матрицы на основе полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными ПАВ, например хитозан или карбоксиметилхитин с додецилсульфатом натрия, используются как среды для восстановления солей переходных металлов борогидридом натрия и гидразином. Показано, что при восстановлении NaBH_4 образуются частицы металла радиусом 2-3 нм, а при использовании гидразина – около 40 нм [231]. При радиационно-химическом восстановлении ионов Ni^{2+} в водно-изопропанольных растворах перхлората Ni в присутствии ПАВ получены золи металла, содержащие сферические НЧ

диаметром 2-4 нм. Ni НЧ при взаимодействии с ионами Ag образуют довольно устойчивые наносистемы Ni-Ag [232]. При использовании NaBH_4 в водных растворах при комнатной температуре возможно получение как гомометаллических (Fe, Co, Ni), так и гетерометаллических (Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni) наночастиц в виде аморфных порошков, содержащих значительные количества бора. При восстановлении хлорида Co в присутствии различных триалкилфосфинов образуются ϵ -Co НЧ с размерами 2-11 нм [233]. Метод получения НЧ металлов восстановлением солей калия в присутствии 18-краун-6 в среде апротонных растворителей описан также в работе [234]. При восстановлении ацетата Co додекан-1,2-дионом при 250°C в ОА в присутствии TOP образуются частицы размером 3-8 нм [235].

Т. Камаль (Т. Kamal) и его коллеги описали синтез кобальтовых НЧ, нанесённых на природные полимеры, такие как целлюлоза и хитозан [236]. Эти две макромолекулы являются биосовместимыми и имеют функциональные группы – OH (целлюлоза) и обе группы -OH и $-\text{NH}_2$ (хитозан), которые могут координировать центры металлов через неспаренные электронные пары. Синтез проводился путём физической адгезии на поверхности гидрофильного полимера. Целлюлозные микроволокна фильтровальной бумаги были покрыты хитозаном с последующей адсорбцией водного раствора ионов Co^{2+} . Затем материал погружали в 0.19 М раствор NaBH_4 для осуществления восстановления. Определение количества частиц Co, присутствующих на носителе, и тепловые свойства определяли с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Нанесённые Co НЧ были использованы в качестве гетерогенного катализатора при гидрировании 2,6-динитрофенола – высокотоксичного загрязнителя воды. Катализатор оказался эффективным и стабильным после четырех последовательных циклов катализа.

Для стабилизации Co НЧ широко используются тиолы, карбоновые кислоты и стабилизирующие агенты на основе амина, в то время как макроциклы, такие как фталоцианин и порфирины, редко используются для этой цели. Одним из примеров применения макроциклов является работа Л.К. Саннегоды

(L.K. Sannegowda) и соавторов, в которой представлен синтез кобальтовых НЧ с тетрааминофталоцианином (ТАФ), используемого в качестве стабилизирующего агента [237]. При диспергировании в диметилсульфоксиде (ДМСО) наночастицы имеют сферическую форму и средний диаметр 3 нм, тогда как дисперсия в этаноле приводит к агрегации НЧ с образованием структуры, похожей на жемчужную цепь. Это связано с магнитным дипольным взаимодействием между соседними частицами, которое становится сильнее в присутствии менее координирующегося растворителя, такого как этанол. Следует отметить, что макроцикл ТАФ проявляет эффективность в стабилизации НЧ, предотвращая образование оксидного слоя в течение недели. Методом поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии (SERS) было установлено, что данная стабилизация в 100 раз выше при дисперсии в этаноле. При повторном диспергировании НЧ в ДМСО из этанола, цепочечная структура разрушается, давая равномерное распределение сферических НЧ.

Метод химического осаждения из коллоидных растворов также широко применяется для синтеза нанодисперсных объектов. Для получения НЧ из коллоидных растворов реакцию между компонентами раствора прерывают в определённый момент времени, после чего систему переводят из коллоидного в твёрдое (дисперсное) состояние. Метод осаждения из коллоидных растворов является высокоселективным и позволяет получать частицы с очень узким распределением по размерам. Осаждением из коллоидных растворов можно синтезировать НЧ смешанного состава. Для этого проводят осаждение соединения одного типа на предварительно синтезированные НЧ другого типа [238].

В последнее время успешно развивается синтез НЧ в наноразмерных реакторах. Нанореакторами называют мицеллы, эмульсии и дендримеры, позволяющие синтезировать НЧ определённых размеров [239]. Например, оригинальный метод использования полиэтилена высокого давления для стабилизации НЧ металлов предложен в работе [240]. Увеличение доступности пустот в полиэтилене достигается диспергированием полимера в нагретом

углеводородном масле. В пустоты вводятся металлсодержащие соединения, при термодеструкции которых образуются НЧ металлов. Концентрацию металла и состав НЧ можно изменять в широких пределах.

М.П. Пилени (M.P. Pileni) и соавторы предложили метод получения Co НЧ диаметром 5.8 нм на основе использования мицелл [241]. Частицы были охарактеризованы ПЭМ (рисунок 24), малоугловым рентгеновским рассеянием (МРР), а также ЭДС. Химическое восстановление $[\text{Co}(\text{AOT})_2]$, где АОТ = бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия, NaBH_4 приводит к образованию ГЦК-Co НЧ с небольшими включениями бора в структуре частиц. Следует отметить, что Co НЧ в двумерной самоорганизующейся гексагональной сетке устойчивы на воздухе и имеют узкое распределение по размерам.

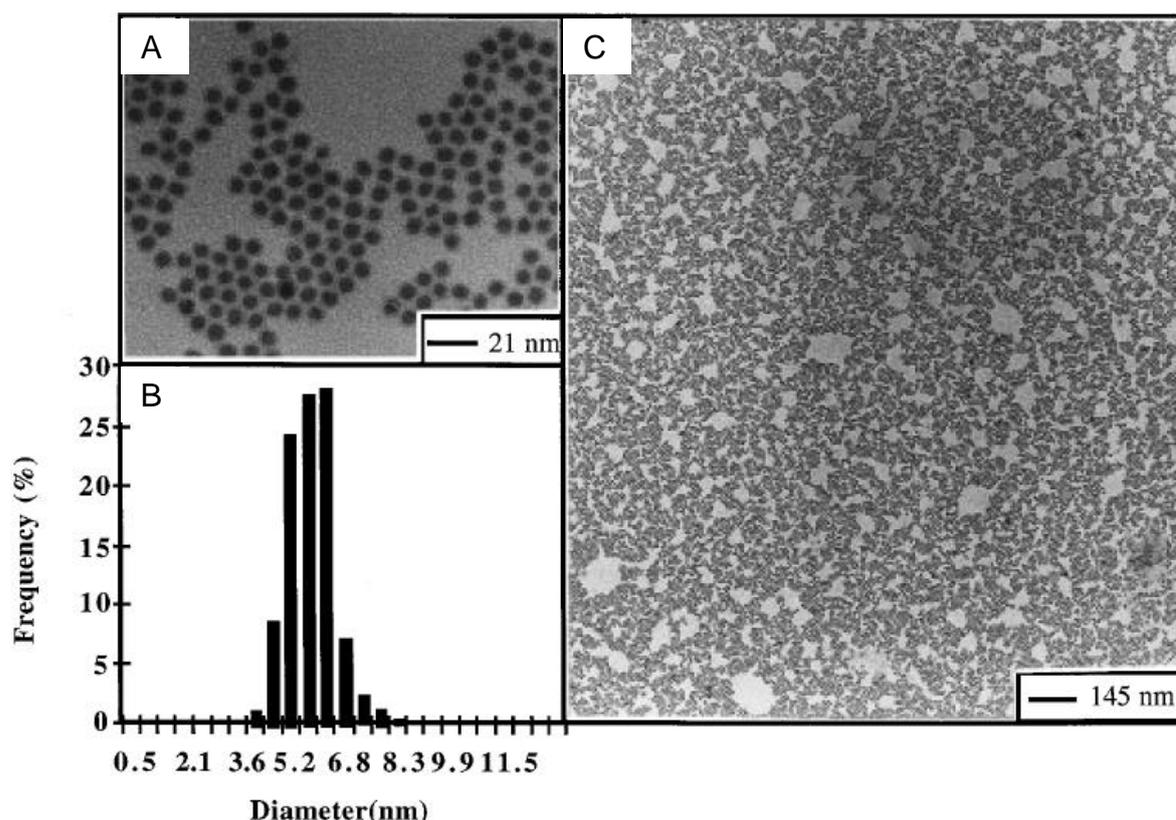


Рисунок 24 – Изображения ПЭМ при разных масштабах и гистограмма распределения Co НЧ по размерам [241].

В другой работе И. Лисьеки (I. Lisiecki) и М.П. Пилени (M.P. Pileni) [242] описан синтез кристаллических Co НЧ в обратных мицеллах $[\text{Co}(\text{AOT})_2]$.

Мицеллы и восстановитель NaBH_4 играют роль нанореакторов для зарождения и роста наноразмерного Co . Авторы статьи обнаружили, что одним из ключевых параметров контроля распределения НЧ по размеру является концентрация восстановителя. Следует отметить, что для получения самосборок НЧ в компактных гексагональных структурах распределение по размерам не должно превышать около 13%. Результаты ПЭМ для Co НЧ, полученных при различных концентрациях борогидрида натрия, представлены на рисунке 25.

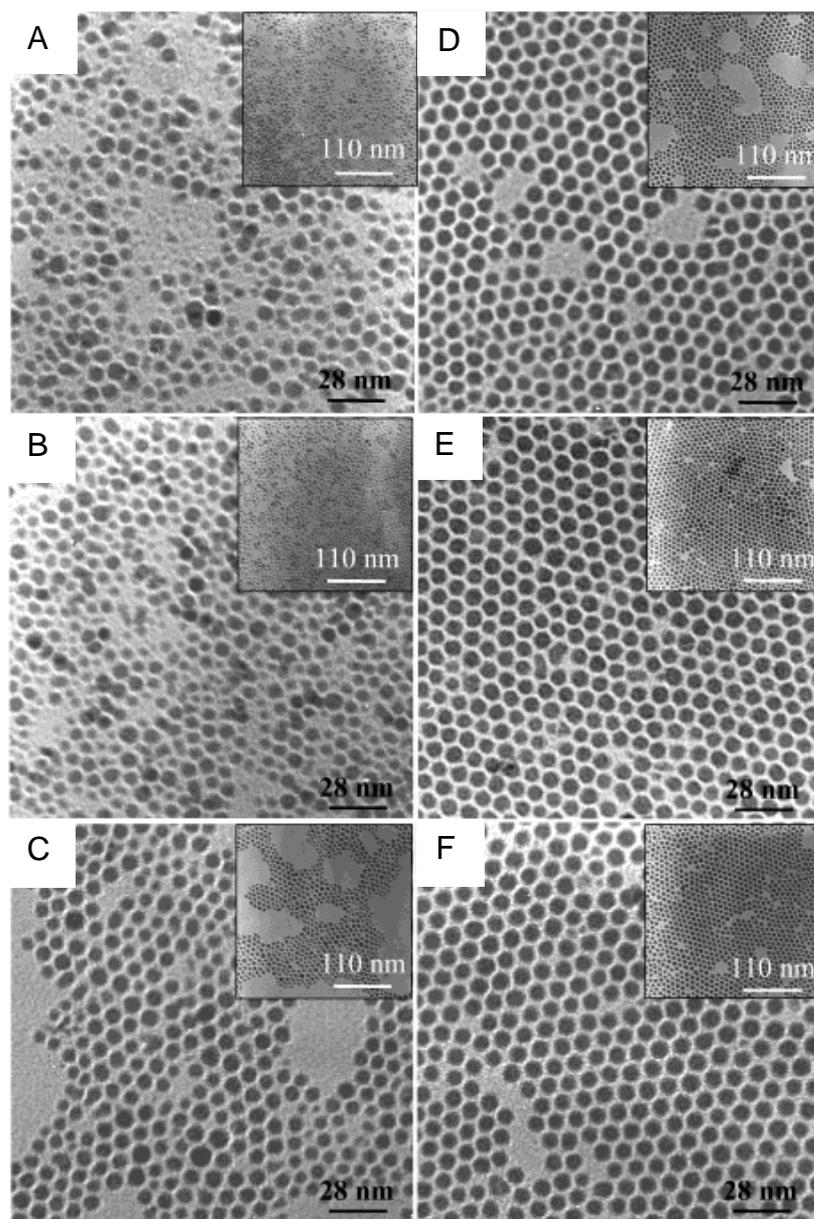


Рисунок 25 – Изображения ПЭМ для Co НЧ, полученных при различных концентрациях NaBH_4 при $R = [\text{NaBH}_4]/[\text{Co}(\text{AOT})_2]$: $R = 0.5$ (A); $R = 1$ (B); $R = 2$ (C); $R = 4$ (D); $R = 6$ (E) и $R = 8$ (F) [242].

Для формирования НЧ металлов активно используются пористые неорганические материалы типа цеолитов [243, 244]. При получении НЧ в порах цеолитов используют два основных метода. Один из них связан с прямой адсорбцией паров металлов в тщательно обезвоженных порах цеолитов. Другой метод основан на химических превращениях введённых в поры солей металла, металлокомплексных и металлоорганических соединений. Высокая термическая и химическая устойчивость цеолитов с осаждёнными в их порах наночастицами позволяет рассматривать их как перспективные катализаторы химических реакций.

В качестве восстановителей при получении НЧ также нашли широкое применение цитрат натрия, амины и гидразин [245-251]. Наличие трёх карбоксильных групп в молекуле обуславливает хорошую растворимость цитрата натрия в воде, также он достаточно устойчив, что делает его эффективным стабилизатором НЧ. Окислительно-восстановительный потенциал цитрата существенно ниже, чем борогидрида, что влечёт собой использование относительно более жёстких условий проведения реакции. В работе [252] представлен синтез оптически и магнитоактивных Ni НЧ, полученных методом восстановления с использованием гидразина, которые были диспергированы на полимерную полистирольную матрицу ультразвуком (рисунок 26).

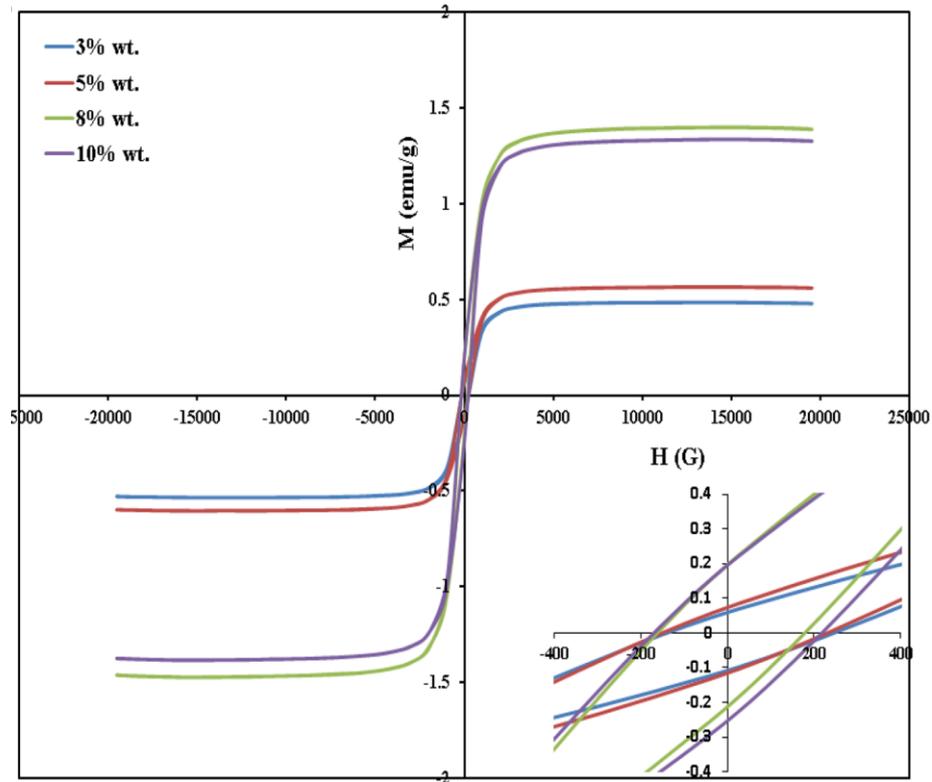


Рисунок 26 – Результаты исследований магнитных свойств Ni НЧ, полученных на полистирольном материале, в зависимости от содержания металла [252].

В статье [253] Ni НЧ синтезировали из $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в этанольном растворе с гидразингидратом и NaOH в присутствии гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ), выступающей в качестве стабилизирующего агента. Размерные эффекты НЧ изучались путём варьирования концентрации восстановителя и температуры реакции. Полученные никелевые НЧ со структурой ГЦК были охарактеризованы методом XRD. Размеры частиц от 7 до 13 нм рассчитывались по уравнению Шеррера. Данные СЭМ и ПЭМ показали образование сферических губчатых наноструктур (рисунок 27).

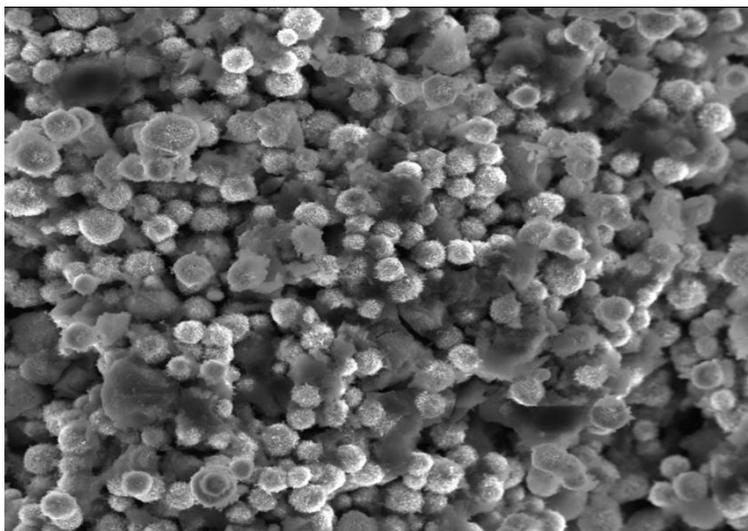


Рисунок 27 – Изображения СЭМ анализа Ni НЧ, полученных при 60°С и 1 М гидразина [253].

Ф. Гуо (F. Guo) и соавторы описали простой и недорогой способ химического получения наноразмерного Co в этанол-гидразин-щелочной системе (EHAS), который был охарактеризован методами XRD, ПЭМ (рисунок 28), ТГА и дифференциального термического анализа (ДТА) [254]. Следует отметить, что при нагревании 200°С в аргоне в течение 2 ч кобальтовые НЧ, имеющие структуру ГПУ, растут более равномерно и быстрее, а коэрцитивность образца увеличивается с 480 до 680 Oe.

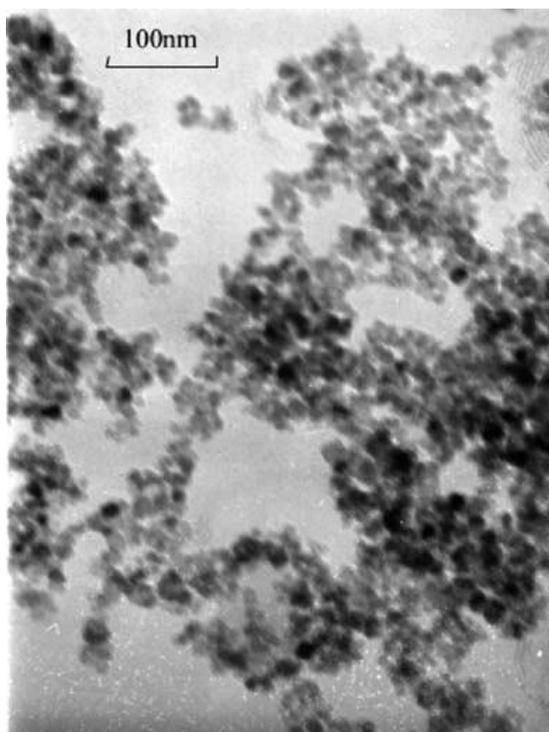


Рисунок 28 – ПЭМ-изображение Co НЧ, синтезированных в EHAS [254].

Широко распространённый метод восстановления с использованием гидразина для синтеза Ni НЧ был интегрирован с механохимической обработкой гидроксида никеля в статье [255]. Полученные НЧ были охарактеризованы с помощью XRD, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье), СЭМ для исследования влияния механической обработки на размер, агрегацию и морфологию структур. Каталитические системы на основе полученного наноразмерного Ni проявили активность в реакции перекрёстного сочетания Сузуки – Мияура.

Для получения металлических НЧ в водной среде могут быть использованы такие органические восстановители, как пара-дифенолы, например гидрохинон и подобные ему соединения. В основе синтеза лежит взаимодействие между ионом металла и гидрохиноном, приводящее к формированию наночастиц металла(0) и хинона (схема 5) [256, 257].

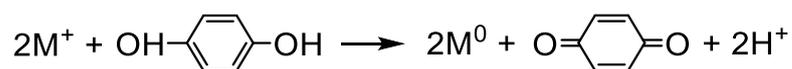


Схема 5 – Реакция взаимодействия между ионом металла и гидрохиноном с образованием металлических НЧ [256].

Следует отметить, что наряду с низкомолекулярными органическими соединениями в качестве восстановителей ионов металлов могут выступать полимеры, которые можно условно разделить на две группы. Первую составляют высокомолекулярные аналоги органических восстановителей [258]. Ко второй группе можно отнести полимеры, участвующие в реакции не только за счёт функциональных групп, но и за счёт основной полимерной цепи. В статье [259] исследован процесс восстановления соли металла поли-*N*-винил-2-пирролидоном (ПВП) в водной среде. Показано, что форма, размер и оптические свойства НЧ изменяются в зависимости от соотношения ПВП и металла, а также от температуры реакции. Лимитирующей стадией процесса является образование радикала и карбокатиона третичного атома углерода, входящего в основную цепь макромолекулы. Предполагается, что реакция протекает по двум механизмам, представленным на схеме 6.

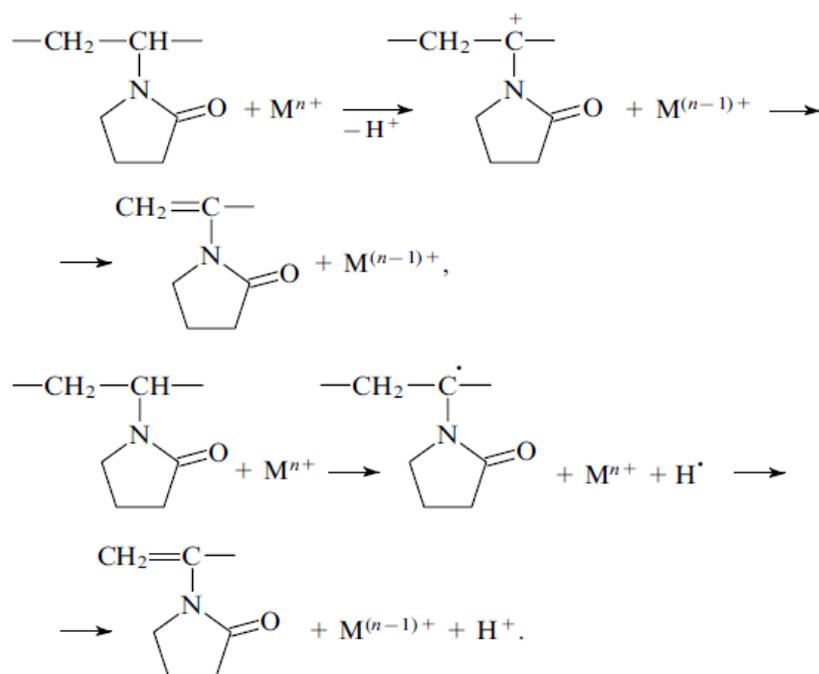


Схема 6 – Механизмы реакции получения НЧ восстановления металла M^{n+} при использовании ПВП с образованием свободнорадикальных или карбокатионных макромолекулярных интермедиатов [259].

Реакцию восстановления катиона металла до нульвалентного состояния можно проводить и в неводных средах. Среди множества данных методов можно выделить две группы. Первая группа содержит способы получения, в соответствии с которыми неводную среду используют в качестве растворителя [260, 261]. Применение неводных растворителей обусловлено низкой растворимостью компонентов реакционной среды в воде либо химическими взаимодействиями веществ с водой.

П. Алекс (P. Alex) и соавторы разработали способ получения Со НЧ в щелочной среде при комнатной температуре и без использования добавочных реагентов для нуклеации [262]. Результаты исследований указывают на образование более мелких частиц с увеличением концентрации ионов Со в растворе и преобладанием ГЦК-Со при понижении комнатной температуры. Размер частиц, равный 50-70 нм, определили с помощью ПЭМ, но по результатам XRD размер частиц составил 24-49 нм.

Органические растворители с меньшей полярностью, по сравнению с водой, практически не обладая кислотностью, обеспечивают бóльшую растворимость неполярных и достаточно хорошую растворимость полярных соединений [263]. Сравнительное исследование реакции восстановления соединений железа(II), железа(III), кобальта(II), никеля(II) борогидридом натрия в воде и диглиме показало, что в зависимости от природы реакционной среды и наличия кислорода в ней конечными продуктами являются как наночастицы металлов, так и соединений металлов: оксиды и бориды [264]. Если реакцию восстановления Fe предпочтительно проводить в водной бескислородной среде, то для ионов Co и Ni в качестве растворителя используют диглим. Другим преимуществом неводной среды может быть меньшее парциальное давление паров, что имеет принципиальное значение в препаративных методах с использованием ультразвука [265].

Вторую группу составляют методы, в соответствии с которыми реакционная среда принимает участие в окислительно-восстановительном процессе [266-270]. Чаще всего с этой целью используют амиды низших кислот (формамид, диметилформамид) и короткоцепочечные (до 6 атомов) многоатомные спирты. Например, в статье [271] формамид выступает восстанавливающим агентом в окислительной-восстановительной реакции получения металлических НЧ (схема 7).

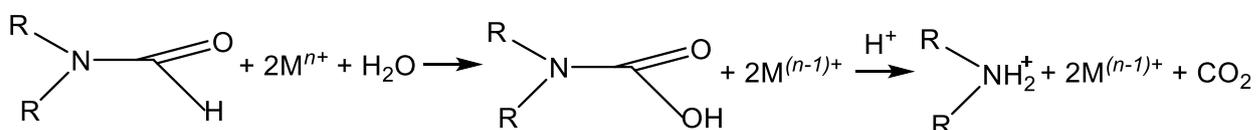


Схема 7 – Окислительно-восстановительная реакция получения металлических НЧ, в которой формамид выступает в качестве восстанавливающего агента [271].

Простой способ получения ГПУ-Co НЧ с использованием диметилформамида (ДМФА) как в качестве растворителя, так и в качестве восстанавливающего реагента описан в работе [272]. Генерирование наночастиц

осуществлялось при 160°C в течение 12 ч. Реакция включает стадии окисления ДМФА до карбоновой кислоты, а также восстановления Co^{2+} до кобальта(0). Из данных ПЭМ анализа выявлено, что средний диаметр Co НЧ составляет 6 нм, а результаты электронной дифракции выбранной области (SAED) указывают на поликристаллическую природу образованных частиц.

Также для синтеза металлических НЧ могут быть использованы смешанные водно-органические среды [273, 274]. В зависимости от растворимости органического вещества в воде формируются два типа систем: гомогенные и гетерогенные. В случае смешивающихся с водой органических растворителей процессы, происходящие при синтезе металлических НЧ, практически не отличаются от аналогичных процессов в гомогенной водной или органической среде. Роль органического вещества сводится к обеспечению растворимости компонентов. Иная ситуация наблюдается для несмешивающихся с водой органических растворителей. В этом случае формируется прямая или обратная эмульсия, в которой проводится синтез [275-278]. Как правило, соль металла и восстановитель находятся в водной фазе, а стабилизатор – в органической фазе. В реакционную массу для формирования эмульсии вводят ПАВ, а для переноса продуктов синтеза в органическую среду добавляют фазовый переносчик [279].

В работе В.П. Дравида (V.P. Dravid) и его коллег описан синтез НЧ с использованием ОА, в качестве ПАВ, и ТОР, в качестве восстановителя, при температуре 250°C в течение 30 мин [280]. По результатам инфракрасной спектроскопии (ИК) и РФЭС было выявлено взаимодействие между ПАВ и Co НЧ. Результаты показали, что молекулы ОА хемосорбируются на поверхности частиц в виде карбоксилата, обеспечивая координацию двух атомов кислорода с атомами Co на поверхности частиц путём образования ковалентной связи Co-O . Таким образом, был получен стабильный коллоидный раствор. На рисунке 29 представлено изображение ПЭМ кобальтовых НЧ, покрытых ОА. Размер частиц составляет около 15-20 нм.

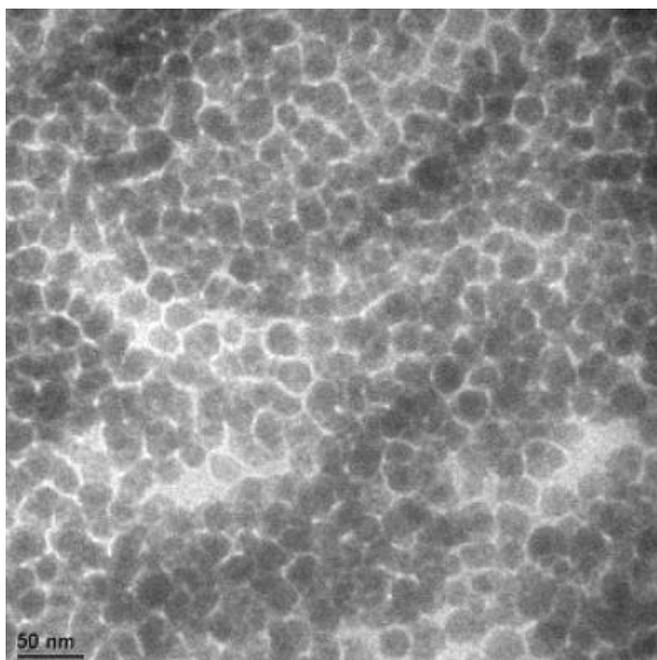


Рисунок 29 – ПЭМ-изображение Co НЧ размером 15-20 нм, покрытых ОА [280].

1.2.5 Полиольный синтез

Одним из наиболее перспективных методов синтеза наноразмерных частиц Co и Ni является полиольный процесс. Металлические НЧ могут быть получены путём восстановления растворённых солей металлов и прямого осаждения металлов из раствора полиола (многоатомного спирта). Будучи высококипящей жидкостью, полиол действует как растворитель для металлоорганического прекурсора, восстанавливающий реагент и, в некоторых случаях, комплексообразующий агент для катионов металлов. Это составляет преимущество данного метода, потому что при использовании восстановителей, например борогидрида, и стабилизирующих агентов, происходит загрязнение поверхности НЧ и их агрегация. Таким образом, полиольный процесс может снимать ограничения, связанные с дополнительной стабилизацией в восстановительных методах. Рассмотрим некоторые примечательные работы, посвящённые данной теме.

Получение Co НЧ со средним размером частиц в диапазоне от 35 до 200 нм модифицированным полиольным синтезом описан в статье [281]. В качестве исходного реагента был использован комплекс гидразина Co в кипящем ЭГ при

190°C, что позволило значительно сократить время реакции: 30 мин вместо 4 ч по сравнению с традиционным полиольным методом [282]. Преимущество данного метода заключается в синтезе чистых НЧ металлов без образования оксидов на поверхности полученных структур. Размер частиц, как показывает анализ ПЭМ, можно контролировать, варьируя количество стабилизатора – ПВП: начиная от 200 нм в отсутствие ПВП, до 35 нм в присутствии ПВП. Кроме того, при уменьшении размеров наночастиц намагниченность уменьшается, а коэрцитивность увеличивается: Со НЧ размером 35 нм демонстрируют наибольшую коэрцитивную силу, равную 109 Ое.

В публикации [283] представлен синтез Ni НЧ методом восстановления хлорида металла гидразином в ЭГ при 90°C без использования стабилизирующих агентов. Полученные НЧ со структурой ГЦК были охарактеризованы методом XRD (рисунок 30). Морфология и размер наночастиц изучены с помощью СЭМ. Из полученных данных анализов выявлено, что полученные НЧ обладают сферической формой и имеют размер 18-24 нм.

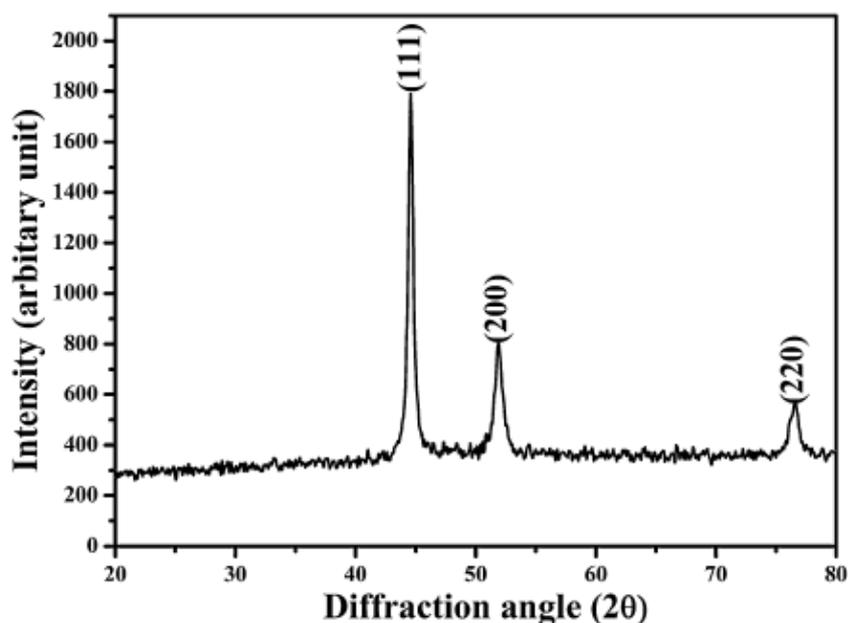


Рисунок 30 – Данные XRD анализа образца Ni НЧ [283].

Для разработки процесса синтеза НЧ металлов необходимо выяснение механизма реакции при восстановлении ионов металлов в полиоле. В статье [284] приведено детальное описание исследования влияния полиола, типа солей металлов, добавок на образование НЧ металлов. Было обнаружено, что образование НЧ протекает путём восстановления алкоксида или гидроксида Со. Реакция образования металлокомплекса важна, поскольку именно эта стадия определяет физические свойства НЧ. Скорость реакции увеличивается в присутствии гидроксид-анионов за счёт ускорения окисления полиола. СЭМ-микротографии промежуточного осадка полиольного процесса представлены на рисунке 31.

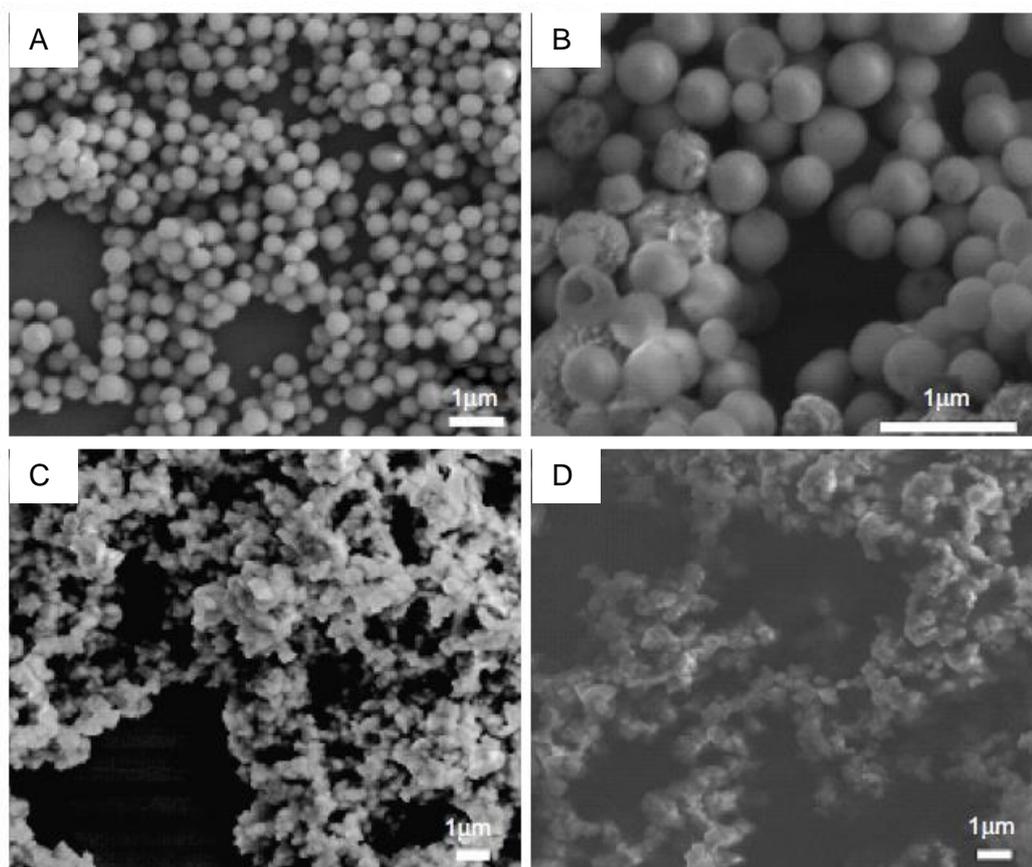


Рисунок 31 – СЭМ-микротографии промежуточных осадков, полученных в ЭГ без ионов OH^- при параметрах реакции 200°C и 15 мин (А), 200°C и 40 мин (В); с ионами OH^- при температуре 180°C (С), 190°C (В) [284].

В статье [285] авторы применили полиольный метод с использованием микроволнового излучения в присутствии стабилизирующего вещества ПВП и PdCl_2 для приготовления Co НЧ. Синтез проводили при $175 \pm 10^\circ\text{C}$. Максимальные выходы полученных Co НЧ со средним диаметром 40 и 81 нм при восстановлении 0.1 и 0.075 М ацетата кобальта составили примерно 71 и 85% соответственно. XRD анализ был использован для характеристики структуры синтезированных Co НЧ. Кроме того, авторам удалось измерить магнетизм сгенерированных кобальтовых НЧ в керосине (рисунок 32).

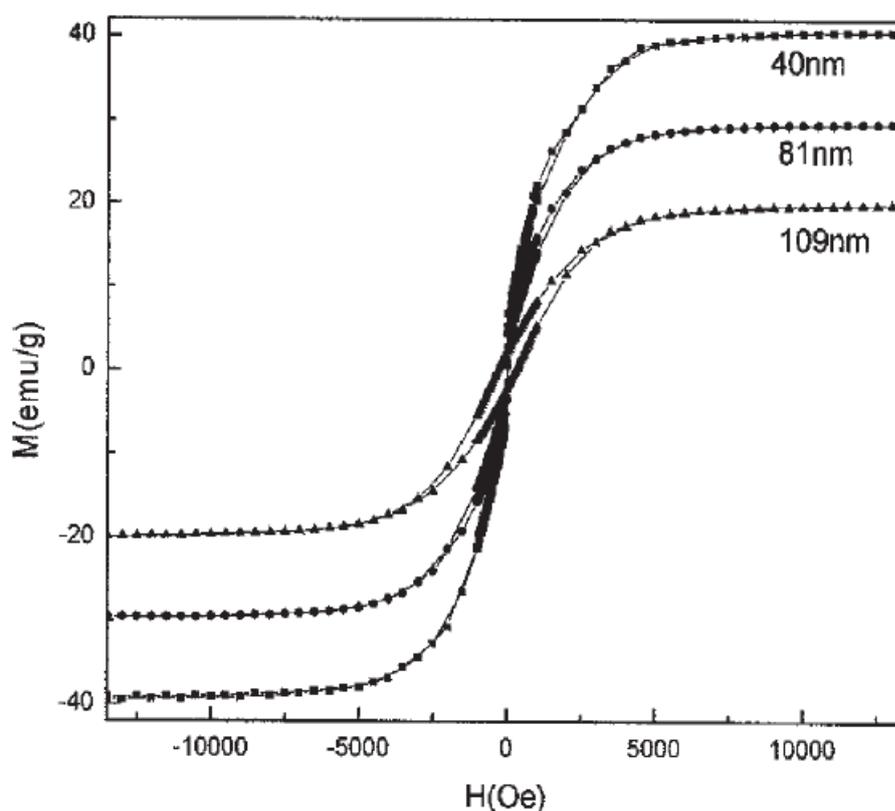


Рисунок 32 – Намагниченность магнитной жидкости, содержащей Co НЧ при комнатной температуре [285].

И. Симакова (I. Simakova) и соавторы синтезировали коллоидные Co НЧ модифицированным полиольным методом с использованием NaBH_4 в качестве восстановителя [286]. Было изучено влияние газовой фазы и температуры восстановления на образование НЧ. Ряд наночастиц Co со средними размерами частиц от 1.8 до 2.8 нм были получены при различных условиях синтеза. Чтобы

определить оптимальные рабочие параметры для достижения контролируемого процесса образования Co НЧ, исследовалась роль температуры восстановления в атмосфере инертного газа. Авторы предполагают, что изменения температуры восстановления влияют на скорость восстановления и, таким образом, позволяют регулировать размер частиц.

В статье [287] сообщается о получении никелевых НЧ со структурами ГЦК и ГПУ, средний размер которых составляет 8.9 нм, полиольным способом из $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ с использованием в качестве стабилизирующего агента ПВП, NaBH_4 – восстановителя и ЭГ – растворителя. Основными параметрами процесса для контроля образования наноразмерного Ni служили температура термической обработки и концентрация ПВП на поверхности НЧ. Следует отметить, что ГПУ- Ni НЧ обладают более высокой стабильностью на воздухе. На рисунке 33 представлены результаты анализов XRD и ИК-Фурье спектроскопии никелевых НЧ при температуре от 250 до 700°C.

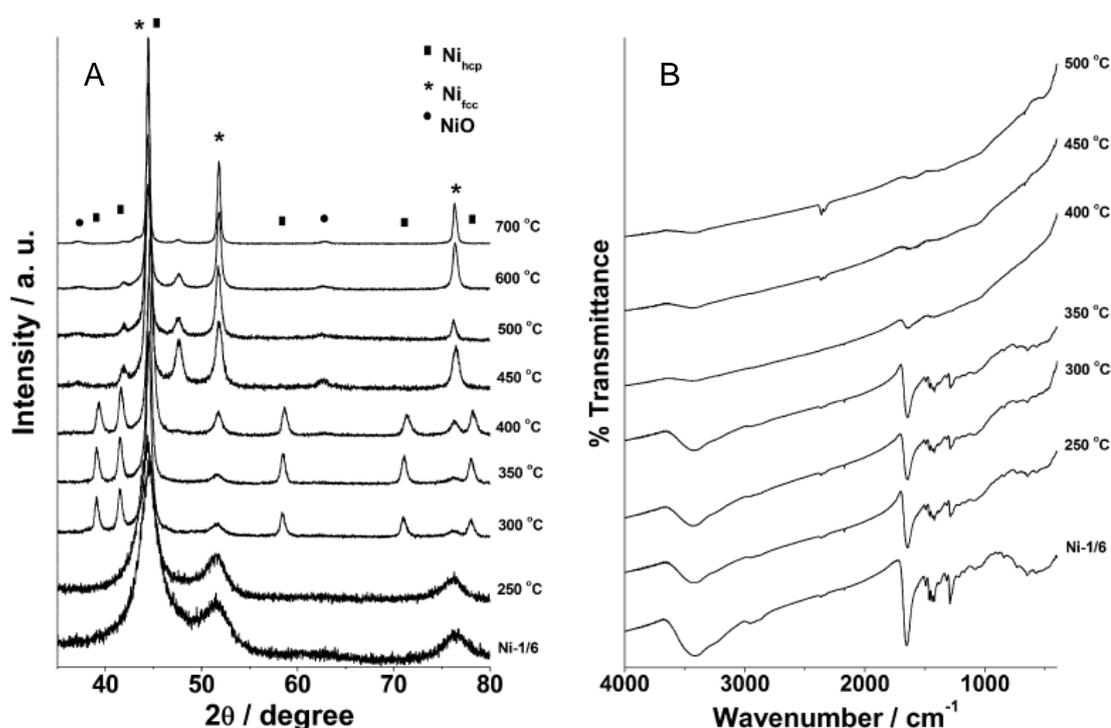


Рисунок 33 – Результаты анализов XRD (A) и ИК-Фурье спектроскопии (B) образования никелевых НЧ в температурном интервале от 250 до 700°C [287].

В публикации [288] сообщается о низкотемпературном синтезе коллоидных Со НЧ путём восстановления Co^{2+} в растворе ЭГ. В результате были получены сферические и монодисперсные НЧ со средним диаметром 2-7 нм. Следует отметить, что рН, температура реакции и мольное соотношение $\text{N}_2\text{H}_4 : \text{Co}^{2+}$ влияют на скорость восстановления. Так, щелочная среда, температура до 80°C и высокое мольное соотношение N_2H_4 к Co^{2+} являются оптимальными параметрами для реакции образования коллоидных Со НЧ. С помощью XRD было установлено образование ГПУ-Со НЧ.

О.А. Логутенко (O.A. Logutenko) и соавторы предложили полиольный метод получения Ni НЧ размером 20-50 нм в ЭГ с использованием полиакрилата натрия (Na-РА) при 130°C [289]. Было показано, что средний размер и степень агрегации частиц увеличивается с возрастанием молекулярной массы полимера (рисунок 34). Следует отметить, что при замене ЭГ на пропиленгликоль (ПГ), процесс восстановления протекает при более низких температурах, что позволяет получить маленькие по размерам НЧ. Например, при температуре синтеза выше 100°C в присутствии Na-РА с молекулярной массой 1200 образуются НЧ с размером 20 нм, при более низких температурах – НЧ с большим размером около 40-60 нм.

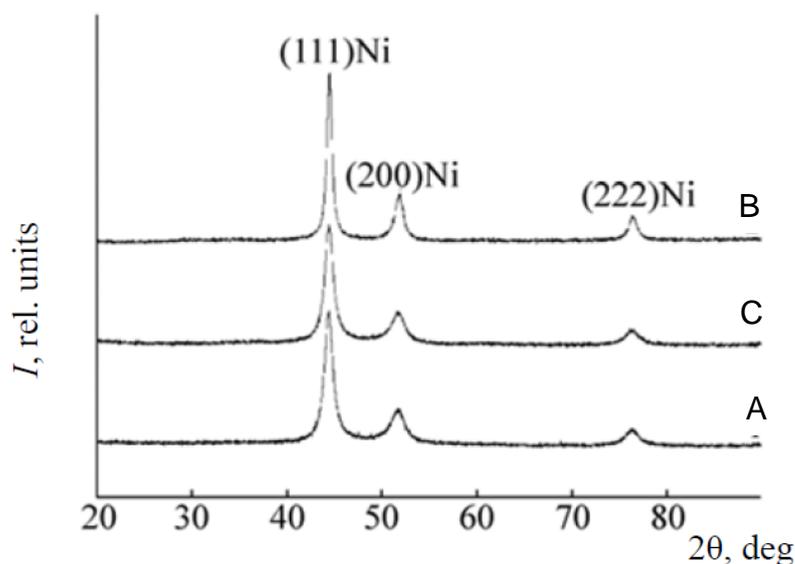


Рисунок 34 – Рентгенограммы никелевых НЧ, полученных в полиольном процессе в присутствии полиакрилата натрия: Na-PA-1200 (А), Na-PA-8000 (В) и после одного года хранения (С) [289].

Дж. Балахандран (J. Balachandran) и его соавторы представили детальное исследование системы Со-ЭГ для синтеза кобальтовых НЧ [290]. Структурные и спектральные анализы, такие как XRD, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), ИК-Фурье и времяпролётная масс-спектрометрия с ионизационным электрораспылением (ESI TOF MS), использовались для мониторинга продуктов, полученных во время окислительно-восстановительной реакции в системе Со-ЭГ. Формирование металлического Со протекает через образования гликолята Со в реакции восстановления. В то же время образование моноанионных ЭГ-частиц может происходить только в присутствии гидроксильных и ацетат-ионов. Затем осуществляется генерация промежуточной гликолятной фазы Со, которая подвергается восстановлению с образованием Со НЧ (рисунок 35). Образование олигомеров гликолевой кислоты было идентифицировано в реакции окисления ЭГ. Это исследование может быть широко использовано для получения наночастиц металлов и сплавов с использованием полиолов или спиртов.

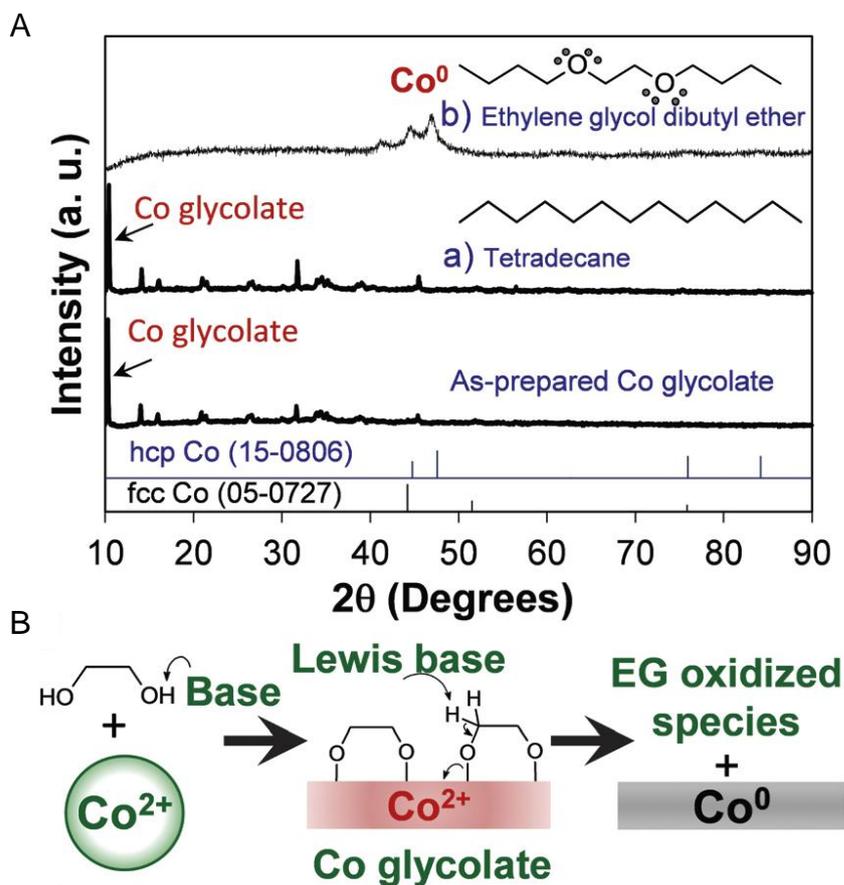


Рисунок 35 – Данные рентгеновской дифракции гликолята Co и осадков, синтезированных при 190°C в течение 24 ч в тетрадекане и дибутиловом эфире ЭГ (A) и схематическое изображение начальной окислительно-восстановительной реакции для гликолята Co (B) [290].

В статье [291] авторы изучили влияние скорости перемешивания на структурные, морфологические и магнитные свойства анизотропных Co НЧ, полученных полиольным способом с использованием длинноцепочечных карбоксилатов в качестве агентов, регулирующих форму. Было показано, что скорость перемешивания должна тщательно контролироваться в очень небольшом диапазоне (около 50-200 об·мин⁻¹) для получения чистых Co НЧ с формой в виде стержня без дефектов структурной решётки, обладающих высокой коэрцитивностью. В случае более высоких интенсивностей поверхность НЧ становится шероховатой, что связано с возникновением дефектов упаковки и уменьшением коэрцитивных полей. Высокие скорости перемешивания могут

привести к локальной дезорганизации слоя карбоксилатных лигандов, причём этот неупорядоченный слой способствует легкому доступу мономеров Со к поверхности металла, что ведет к росту частиц и объясняет наблюдаемую морфологию. Таким образом, параметры реакции, как природа прекурсоров металлов, полиола, основность среды, скорость нагрева, оказывают существенное влияние на морфологию кристаллической структуры Со НЧ. Следует отметить, что магнитные свойства зависят от морфологических и структурных свойств наночастиц.

1.2.6 Электрохимические методы

Большинство методов получения НЧ, особенно физические, энергоёмки и требуют наличия специального оборудования. Химические методы получения наночастиц являются наиболее простыми в использовании, удобными, доступными и эффективными способами. Однако в этой сфере синтетической нанохимии существует ряд довольно серьёзных ограничений в области применения. Такие способы получения наноразмерного металла основаны на окислительно-восстановительных реакциях с использованием различных восстанавливающих реагентов, таких как борогидрид натрия, цитрат натрия, амины, гидразин, в ходе которых образуются побочные соединения, загрязняющие продукт. Известно, что наночастицы кобальта и никеля обладают уникальными каталитическими, магнитными и оптическими свойствами, но недостатки химических методов приводят к снижению этих свойств из-за дефектов, образующихся на поверхности НЧ, и накладывают ограничения на их практическое использование в различных каталитических процессах.

Таким образом, развитие исследований в данной области требует разработки новых методов получения НЧ. Перспективным направлением является электрохимический способ получения наноразмерного металла. Преимущества данного метода заключаются в использовании удобного и недорогого вида энергии – электричества, одностадийности и протекании процесса без образования побочных продуктов в условиях «зелёной химии».

Электрохимический синтез металлических наночастиц – это новая, динамично развивающаяся область науки. Его основными достоинствами являются экспериментальная доступность, возможность контроля и управления процессом получения наноразмерных частиц.

В последнее время электрохимические методы становятся всё более популярными в современной синтетической химии и нанохимии благодаря использованию «универсального реагента» – электрона [292]. В основе электрохимического метода лежит восстановление ионов металла, образующихся при растворении анода в электролите. В качестве электролитов обычно используют водные растворы. На текстуру образующегося металлсодержащего осадка влияют многие факторы: природа металла и растворителя, природа и концентрация ионов (целевого металла и посторонних примесей), адгезионные свойства осаждаемых частиц, температура, потенциал, плотность тока, условия диффузии.

Электрохимический процесс получения НЧ металла в растворе обсуждается во многих обзорах [293-296]. Рассмотрим некоторые работы, где представлен данный метод в качестве эффективного способа получения металлических НЧ.

В работе [297] описан электрохимический метод получения наноструктурированного кластера Co. Этот способ основан на окислении анода с последующей миграцией образующихся катионов в направлении катода, изменением степени окисления до нуля и образованием кластеров металла, адсорбированных на поверхности электрода. Для синтеза использовалась четырёхэлектродная ячейка, состоящая из кобальтового анода, двух платиновых катодов, платинового псевдо-эталонного электрода. Следует отметить, что раствор электролита выступал в качестве стабилизирующего агента. Изображения ПЭМ образованных кобальтовых НЧ в зависимости от условий перемешивания показаны на рисунке 36. Так, частицы с игольчатой формой и с размером частиц 2-10 нм образуются только при магнитном перемешивании.

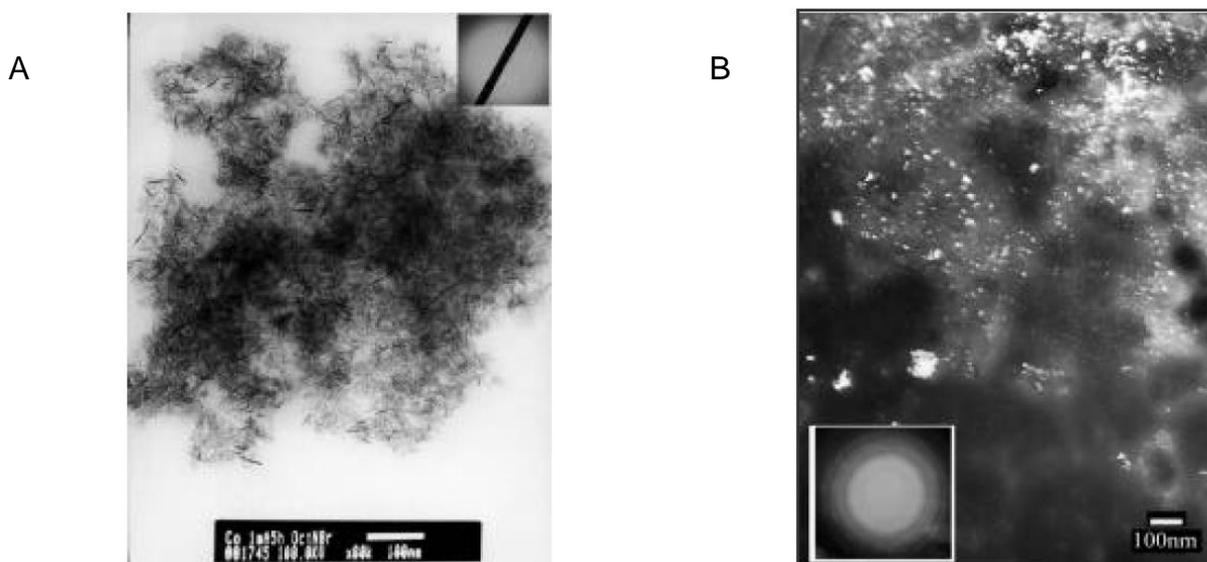


Рисунок 36 – ПЭМ результаты Co НЧ, полученных с использованием (А) и без использования (В) магнитного перемешивания [297].

Статья [298] посвящена электрохимическому синтезу и характеристике Ni НЧ, осаждённых на стеклоуглеродном электроде (СУ), в глубоком эвтектическом растворителе, приготовленным смешением хлорида холина и мочевины в соотношении 1:2 при 60°C. Из потенциодинамического исследования системы были определены процессы восстановления никеля(II), характеризующиеся массопереносом и зависящие от времени осаждения и приложенного потенциала. Следует отметить, что из-за присутствия воды в системе, происходит загрязнение наночастиц гидроксидом Ni(OH)₂. Характеристика НЧ проводилась методами СЭМ, ПЭМ ВР и РФЭС (рисунок 37).

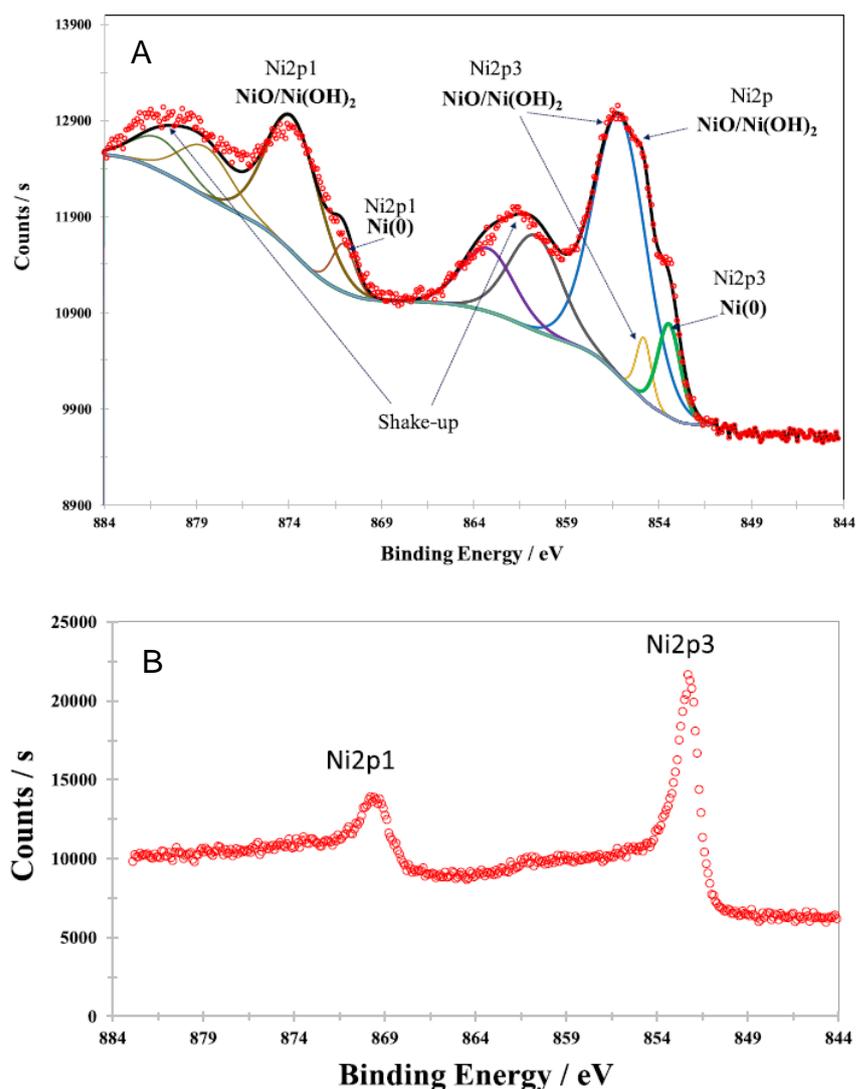


Рисунок 37 – РФЭС спектры, выполненные на поверхности СУ с наночастицами никеля до (А) и после распыления (В) [298].

А. Ледо-Суарес (A. Ledo-Suarez) и соавторы [299] описали электрохимический способ получения Со НЧ со средним размером 2-5 нм. Электросинтез проводился в присутствии солей тетраалкиламмония, раствор которого использовался в качестве электролита. Образование коллоидов Со и контроль размера Со НЧ проводился путём регулирования плотности тока. Для стабилизации НЧ использовали ОА и трифенилфосфин (TRP). Примечательно, что коллоидная система устойчива к окислению в гептане. Анализ частиц с помощью ПЭМ показал образование Со НЧ размером около 2 нм, структура которых представляет собой кластер Со₃₀₉ с четырьмя гранями, имеющими 162 атома в поверхностной оболочке.

В результате исследовательской работы, описанной в статье [300], были получены Ni НЧ, имеющие форму в виде игольчатых кластеров, со средним размером частиц 10-20 нм при использовании электрохимического метода с импульсным током. Синтез был осуществлён с использованием хлорида Ni в качестве прекурсора, нитрата Ag – зародышеобразователя, ПВП – стабилизатора, аммиак и гидразин – восстановителей. В ходе процесса получения Ni НЧ подавался импульсный ток $58 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ с частотой 12 Гц. Морфология и размер НЧ изучали с использованием метода СЭМ. Также было показано, что температура синтеза не оказывает существенного влияния на морфологию и размер образующихся НЧ (рисунок 38).

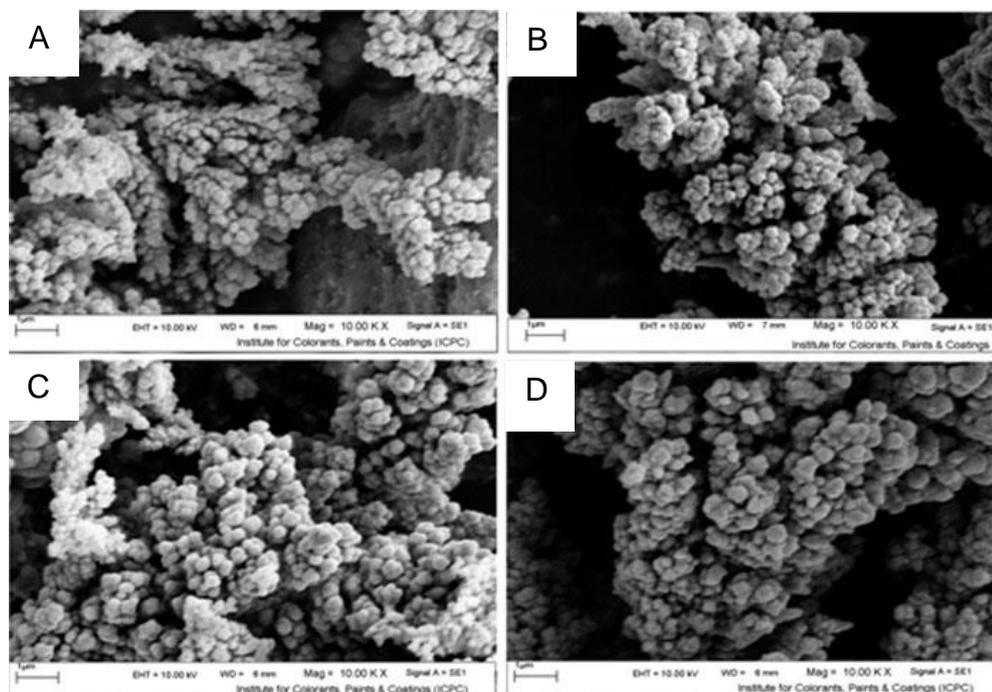


Рисунок 38 – СЭМ-изображения Ni НЧ, синтезированных при температуре 0°C (A), 25°C (B), 45°C (C) и 100°C (D) [300].

В серии работ [301-303] представлены исследования электрохимического осаждения Co НЧ на алюминиевую подложку. Изучение процессов электрохимического зародышеобразования и роста Co НЧ проводили с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) путём проведения потенциостатических измерений. Были исследованы изменение потенциала алюминия в

электролитическом растворе без ионов Co и в процессе восстановления ионов Co на рабочем электроде из алюминиевой фольги (рисунок 39).

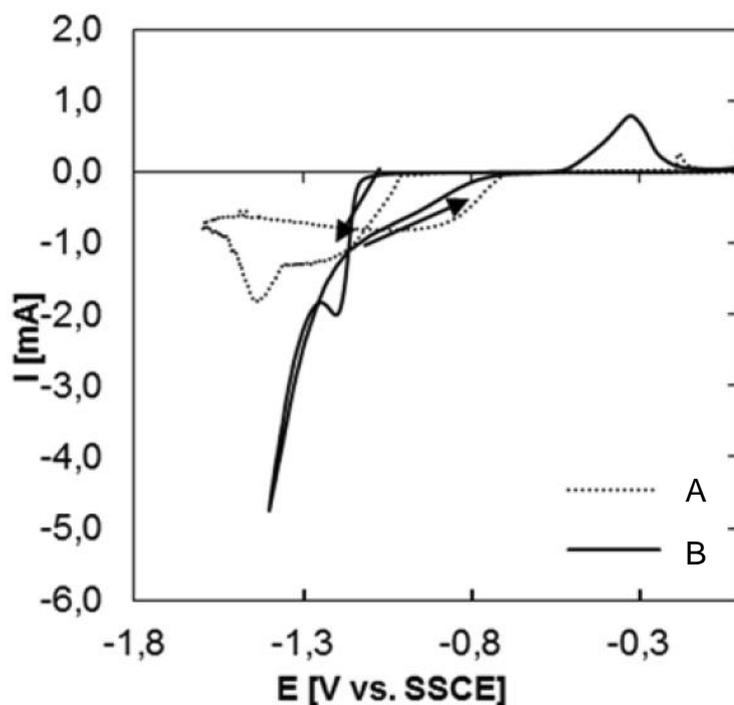


Рисунок 39 – ЦВА-графики электроосаждения Co на алюминиевом электроде из водного раствора 0.1 M CoSO_4 , $1.0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (скорость сканирования $5 \text{ mV} \times \text{s}^{-1}$): Al с оксидным слоем (кривая А), Al без оксидного слоя (кривая В) [303].

Увеличение среднего размера НЧ и уменьшение плотности НЧ, что вызывает образование агрегатов, связано с изменением общего значения заряда частиц кобальта при электроосаждении (рисунок 40).

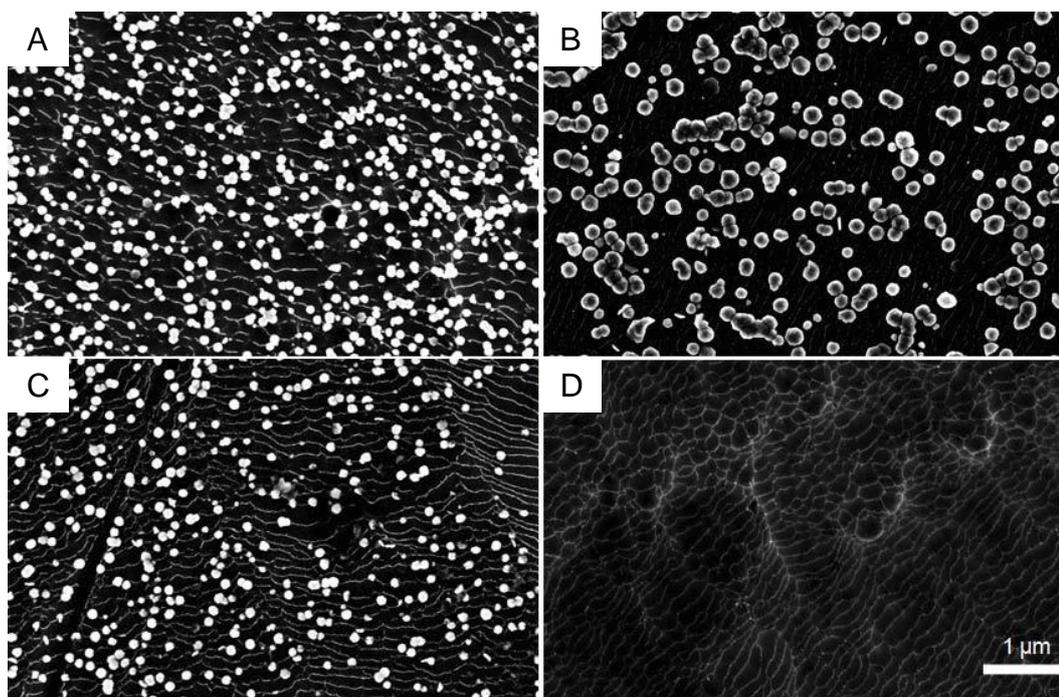


Рисунок 40 – СЭМ-изображения НЧ, электроосажденных из раствора 0.1 M Co^{2+} при: -1.15 В , 10.6 мС (А), -1.15 В , 52.3 мС (В), -1.25 В , 10.6 мС (С); шероховатость поверхности алюминия (D) [303].

В научной группе В.В. Янилкина был разработан медиаторный электрохимический синтез Co НЧ в растворе в присутствии антрацена [304]. Металлические НЧ получали с использованием антрацена в качестве медиатора в электролизе при потенциале восстановления антрацена до анион-радикала в апротонном ДМФА при использовании неразделенного электролизера, снабженного растворимым кобальтовым анодом (схема 8). Важно отметить, что металлические НЧ окисляются при контакте с воздухом с образованием окисленных Co НЧ с низкой дисперсностью (20-30 нм). Исследование размеров и формы полученных наночастиц проводилось с использованием ЦВА, метода динамического рассеяния света (ДРС) и СЭМ.

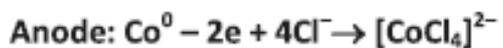
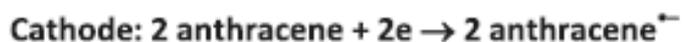


Схема 8 – Электросинтез наночастиц Co_n^0 с использованием антрацена в качестве медиатора [304].

В публикации [305] были *in situ* синтезированы модифицированные на СУ Ni НЧ, которые могут применяться в качестве катализатора окисления метанола. Авторами показано, что диапазон потенциалов при проведении процесса влияет на размер и структуру граней Ni НЧ, что сказывается на их каталитической активности (рисунок 41).

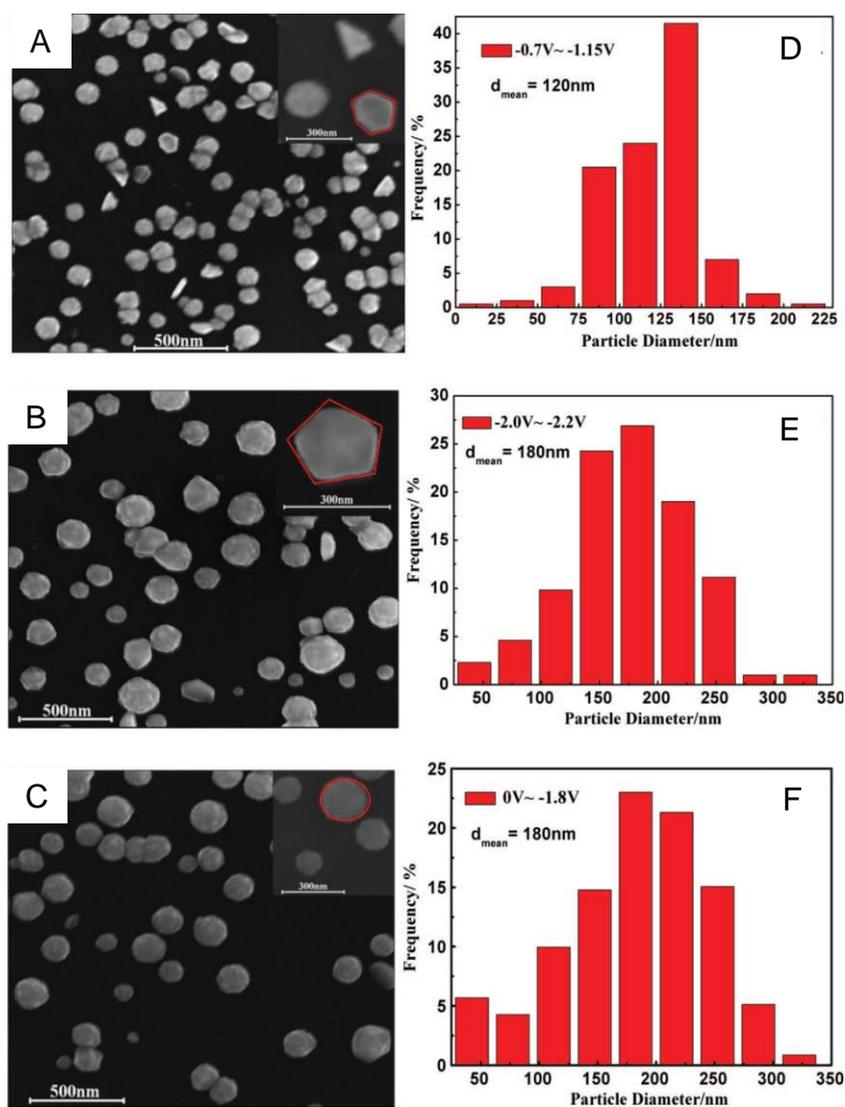


Рисунок 41 – СЭМ-изображения кристаллических Ni НЧ и распределение по размерам соответствующих образцов, полученных в различных диапазонах потенциалов: от -0.7 до -1.15 В (А, D), от -2.0 до -2.2 В (В, Е), от 0 до -1.8 В (С, F) [305].

Так, наибольшая каталитическая активность продемонстрирована Ni НЧ, полученными в диапазоне потенциалов от -2.0 до -2.2 В (отн. электрода сравнения Ag/AgCl). Такое поведение может быть связано с влиянием восстановительного потенциала на скорость зарождения и рост НЧ, при этом преимущественно образуется структура решетки {111}, которая имеет более активные центры.

Обобщая вышеописанные результаты, можно заключить, что кобальтовые и никелевые НЧ представляют большое научно-практическое значение в связи с их

каталитическими, магнитными, электронными и оптическими свойствами, которые также наблюдаются в композитных материалах данных металлов. Кроме того, кобальт является биологически активным и нетоксичным элементом, что позволяет применять его в биомедицине, а также в условиях «зелёной химии». Синтез НЧ кобальта и никеля может осуществляться множеством различных способов: химическое восстановление солей металла, термическое разложение металлоорганического прекурсора и полиольный процесс. Представленная литература в этой главе описывает преимущества и недостатки каждого метода. Физические методы, например лазерная абляция, характеризуются более простыми условиями проведения процесса, но требуют специального оборудования и не позволяют контролировать рост частиц с размером менее 100 нм. Синтез наночастиц металлов путём химического восстановления представляет собой самый простой способ, который позволяет контролировать состав, размер и форму генерируемых НЧ. Однако существует ряд ограничений, связанных с получением химически чистых НЧ без загрязнения поверхностного слоя реагентами и побочными продуктами. С другой стороны, термическое разложение приводит к проблемам с контролем химического состава конечных НЧ. Электрохимические методы преодолевают эти недостатки и позволяют производить селективное генерирование НЧ, что открывает значительные перспективы использования данного метода для развития методологии получения наноразмерных частиц. Однако ключевая проблема получения чистых НЧ без образования слоя оксида на их поверхности до сих пор остаётся нерешённой.

Таким образом, настоящая диссертационная работа посвящена разработке нового способа генерирования металлических наночастиц кобальта и никеля путём электрохимического восстановления комплексов металла(II).

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования и общие методики

Все эксперименты были выполнены в инертной атмосфере (Ar, N₂) с использованием стандартной аппаратуры Шленка.

ДМФА очищали трёхкратной вакуумной перегонкой с промежуточной сушкой над гидридом кальция. Для осушки тетрагидрофурана (ТГФ) использовали металлический натрий: кипятили с обратным холодильником над натрием в присутствии бензофенона, после образования фиолетового окрашивания растворитель отгоняли. Этиловый спирт абсолютировали перегонкой при использовании этилата натрия, полученного при растворении металлического натрия. Растворители хранили в темноте в закрытых шленках в атмосфере азота. Фоновую соль (NBu₄)BF₄ расплавляли в вакууме для удаления следов остаточной воды непосредственно перед использованием. Комплексы кобальта и никеля с 2,2'-бипиридилем (bpy) для электрохимических исследований получали из дибромидов металла и требуемого количества bpy в ДМФА. Используемые 2,2'-бипиридил (99%), CoBr₂ (99 %), NiBr₂ (98%), NiBr₂ × 3H₂O, (NBu₄)BF₄ (98%), CoCl₂ × 6H₂O (98%), NaBH₄ – коммерчески доступные реактивы (Alfa Aesar) использовали без дополнительной очистки. Использованный в качестве стабилизатора наночастиц монослойный чёрный фосфор (фосфорен) был получен по методике [306]. Используемые дифенилфосфиновая кислота Ph₂P(O)OH и арилфосфонистые кислоты ArP(O)(H)OH, где Ar = фенил (Ph), 2,4,6-триметилфенил (Mes), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp) – коммерчески доступные реактивы (Sigma-Aldrich).

Синтез комплекса [NiBr₂(bpy)]. Комплекс [NiBr₂(bpy)] был получен по методике [307]. В 75 мл этанола растворяли NiBr₂ × 3H₂O (5.451 г, 20 ммоль), перемешивали в течение часа до полного растворения соли. Раствор приобретал светло-зелёную окраску. Затем в раствор добавили соответствующее эквивалентное количество bpy (3.123 г, 20 ммоль) при постоянном перемешивании. Через 10-12 ч отфильтровали выпавший осадок, который затем

сушили в вакууме при температуре 30°C в течение суток. Выход продукта составил 6.344 г (84%).

Получение комплекса $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH})_2(\text{DMF})_2]$. Рабочий раствор для реакции был приготовлен растворением $\text{NiBr}_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (0.101 г, 0.37 ммоль) и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (0.322 г, 1.48 ммоль) в 10 мл ДМФА. Раствор приобретал светло-жёлтую окраску. После этого реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч и оставляли на кристаллизацию при 20°C. Полученные в эксперименте кристаллы были проанализированы с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Выход продукта составил 0.235 г (60 %).

Рассчитано для $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH})_2(\text{DMF})_2]$ ($M = 1075.63$) (%): С 60.3; Н 5.2; О 14.9; N 2.6; Р 11.5; Ni 5.5. Найдено (%): С 59.56; Н 5.64; О 14.31; N 3.1; Р 11.16; Ni 6.1.

Кристаллографические данные, полученные для комплекса $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH})_2(\text{DMF})_2]$ ($\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{NiO}_{10}\text{P}_4$): кристаллы моноклинные. Параметры ячейки (при 150 К): $a = 12.442(5)$, $b = 9.844(4)$, $c = 21.343(8)\text{Å}$, $\beta = 101.983(7)^\circ$, $V = 2557.1(17)\text{Å}^3$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{\text{выч}} = 1.394 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $\mu = 0.565 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 1120$. Данное соединение кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ в виде сокристалла комплекса никеля(II) с $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ и ДМФА. В независимой части присутствует половина молекулы, атом никеля находится на оси инверсии. Длины связей в данной молекуле находятся в пределах стандартных значений для данного типа связей. Атом никеля имеет конфигурацию квадратной бипирамиды, при этом в основаниях лежат кислороды от дифенилфосфиновых кислот, а в верхних и нижних частях лежат кислороды от молекул ДМФА. Бензольные кольца в одной из дифенилфосфиновых кислот лежат под углом 76.74° , а в другой – 86.77° . При этом расстояния между центрами бензольных колец первой пары равно 5.010 Å , во второй – 5.118 Å .

2.2 Методы исследования и аппаратура

Исследование электрохимических свойств ионов кобальта и никеля и их восстановленных форм проводили при использовании метода ЦВА. В данных исследованиях в качестве рабочего электрода использовали СУ с площадью рабочей поверхности 3.14 мм². Вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали при включении электрохимической ячейки по трёхэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в ДМФА на фоне 0.1 М (N₄)(BF₄) и скорости линейной развёртки потенциала 50 мВ × с⁻¹ при использовании потенциостата BASI EC Epsilon с ячейкой СЗ. Электродом сравнения служила система Ag/0.01 М AgNO₃ в ацетонитриле ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}_+) = +0.20 \text{ В}$). Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 1 мм и длиной 20 мм. Измерения проводили в ячейке в атмосфере азота при комнатной температуре. При проведении экспериментов объём рабочего раствора был равен 5 мл, а концентрация ионов металла(II) составляла 5×10^{-3} М. Растворы для регистрации ЦВА-кривых готовили растворением в 5 мл электролита соответствующей соли металла (CoBr₂, NiBr₂) и bpy в соотношении M:bpy = 1:0.1, 1:0.3, 1:0.5, 1:0.8, 1:1, 1:2, 1:3 (M = Co, Ni).

Реакционную способность комплексных форм никеля(II) с 2,2'-бипиридилем в присутствии дифенилфосфиновой кислоты исследовали методом ЦВА при добавлении к раствору, содержащему NiBr₂ (5×10^{-3} М) или [NiBr₂(bpy)] (5×10^{-3} М) в ДМФА 1, 2, 3 и 4 эквивалентов Ph₂P(O)OH. Исследование взаимодействия арилфосфонистых кислот с комплексами никеля проводилось при смешении растворов соответствующих кислот в ДМФА с растворами комплекса никеля в том же растворителе (мольное соотношение 1:1): PhP(H)(O)OH (0.12 г, 0.85 ммоль) в 2 мл ДМФА с раствором [NiBr₂(bpy)] (0.45 г, 0.85 ммоль) в 4.5 мл ДМФА, раствора MesP(H)(O)OH (1.47 г, 8.0 ммоль) в 30 мл ДМФА с раствором [NiBr₂(bpy)] (4.25 г, 8.0 ммоль) в 20 мл ДМФА, раствора TppP(H)(O)OH (0.05 г, 0.19 ммоль) в 10 мл ДМФА с раствором [NiBr₂(bpy)]

(0.10 г, 0.19 ммоль) в 10 мл ДМФА. Полученные растворы анализировали методами масс-спектрометрии MALDI и ESI (метод прямого ввода в используемом растворителе).

Генерирование наночастиц кобальта и никеля проводилось при комнатной температуре в гальваностатических условиях ($I = 16$ мА, $t = 30$ мин) при контролируемом потенциале рабочего электрода от -1.20 до -1.40 В (отн. Ag/AgNO_3 , 0.01M в CH_3CN) в электрохимической ячейке с диафрагмой, которая служила разделением анодной и катодной частей. В качестве катода был использован СУ с площадью поверхности равной 10.8 см², а кобальтовый стержень (при получении Co НЧ) длиной 3 см и диаметром 1.0 мм или никелевая пластина (при получении Ni НЧ) с площадью рабочей поверхности 14 см² служили анодами. В течение эксперимента через рабочий раствор непрерывно барботировался азот и проводилось перемешивание электролита в обеих частях электрохимической ячейки.

При проведении *in situ* ЭПР-спектроскопических экспериментов была использована плоская стеклянная электрохимическая ЭПР-ячейка, снабжённая платиновым катодом [308]. Алюминиевая проволока диаметром 1.0 мм и длиной 20.0 мм была использована в качестве анода. ЭПР-эксперименты были проведены на спектрометре Bruker EMX X-диапазона. Энергия микроволнового излучения была равна 1-4 мВт, амплитуда модуляции сигнала составляла от 0.01 мТ до 0.1 мТ.

Анализ размеров металлических наночастиц проводили методом MPP на малоугловом рентгеновском дифрактометре Nanostar фирмы Bruker AXS (излучение Cu K_α , $\lambda = 1.5418$ Å, режим работы 2.2 кВт рентгеновской трубки – 40кВ, 35 мА), оборудованном двумерным CCD детектором HiStar. Монохроматизация и коллимация рентгеновского пучка осуществлялась парой взаимно-перпендикулярных зеркал Гёббеля (Göbbel mirrors) и трёх точечных коллиматоров диаметром 800, 450 и 700 мк. Расстояние образец – детектор установлено равным 63.9 см и приводит к диапазону доступных углов рассеяния $0.1^\circ < 2\theta < 4.8^\circ$, что соответствует значениям волнового вектора равным

$0.007 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ ($q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta)$). Эксперименты выполнены при комнатной температуре «на просвет», исследуемыми растворами заполняли стеклянные капилляры диаметром 2.0 мм, которые герметизировались и помещались в специальных держателях в вакуумируемую камеру дифрактометра. Для каждого образца выполнялось несколько экспериментов, что позволяло контролировать качество экспериментов, далее данные экспериментов суммировались, так что общее время каждого эксперимента составляло 30000 с. В данные вносилась поправка на фоновое рассеяние и поглощение образцов, для чего был выполнен малоугловой эксперимент с чистым ДМФА, помещённым в 2 мм стеклянный капилляр. Интегрирование двумерных картин рассеяния выполнялось с помощью пакета программ SAXS [309]. Расчёт структурных параметров, моделирование и графическое представление результатов было выполнено с использованием пакетов программ SASView [310] и PRIMUS [311].

Эксперименты MALDI-TOF проводились на масс-спектрометре Ultraflex III. TOF/TOF (Bruker Daltonics, Германия), оснащённым Nd:YAG лазером при использовании следующих матриц: 2,5-дигидроксибензойная кислота (DHB), α -циано-4-гидроксикоричная кислота (CHCA), *транс*-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил (DCTB). Спектры регистрировались в линейном режиме положительных ионов. Управление приборами и сбор данных проводилось программным обеспечением FlexControl (Bruker Daltonik GmbH, версия 3.0). Обработка данных производилась с помощью программного обеспечения FlexAnalysis (Bruker Daltonik GmbH, версия 3.0).

ПЭМ исследования проводились с использованием прибора Philips, работающего при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для исследования образующихся агрегатов из наночастиц использовался электронный сканирующий микроскоп Hitachi TM 1000.

Содержание С, Н и N в полученных образцах определяли на высокотемпературном элементном анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ фирмы EUROVECTOR. Содержание Ni и P в полученных соединениях определяли

методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на масс-спектрометре Perkin-Elmer ElanDRC II (США) и атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS) на спектрометре Carl Zeiss AAS1.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker Карра APEX II CCD [графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование], $2\theta < 61^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.207$. Было измерено 26890 отражений, из них 7794 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ равно 2873, окончательные значения факторов расходимости R 0.0938, wR_2 0.3026, $\text{GOF} = 1.20$, число определяемых параметров 324. Учёт поглощения проводился с использованием программы SADABS [312]. Структура расшифрована прямым методом по программе SIR [313] и уточнена сначала в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-97 [314]. Все водородные атомы помещены в вычисленные положения, которые уточнялись по схеме *наездника*. Все расчёты выполнены с использованием программ WinGX [315] и APEX2 [316].

2.3 Генерирование наночастиц кобальта и никеля в ЭПР-ячейке

Генерирование Co НЧ. Раствор для электролиза был приготовлен при растворении CoBr_2 (5.5 мг, 0.025 ммоль) и bpy (3.9 мг, 0.025 ммоль) в ДМФА (5 мл). Полученный раствор был перенесён в ЭПР-ячейку, снабжённую платиновым катодом и алюминиевым анодом. Постоянный ток силой около 5.0 мкА был пропущен через ячейку при потенциале рабочего электрода в пределах -1.40 до -1.50 В в течение часа. Образование в растворе наночастиц Co ($g = 2.30\text{-}2.32$, 800-1400 Гс) для всех исследованных мольных соотношений было обнаружено в течение минуты после включения тока ($Q \approx 300 \text{ мкА} \times \text{с}$).

Генерирование Ni НЧ. Раствор для электролиза готовили растворением комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ (9.4 мг, 0.025 ммоль) в ДМФА (5 мл). Затем этот раствор был перенесён в ЭПР-ячейку, снабжённую платиновым катодом и алюминиевым анодом. Постоянный ток силой около 10.0 мкА был пропущен через ячейку при

потенциале рабочего электрода в пределах от -1.60 до -1.70 В. Образование в растворе наночастиц Ni ($g = 2.24, 590$ Гс) было обнаружено через 1.5 ч эксперимента ($Q \approx 54$ мкА × с).

2.4 Препаративное получение наночастиц кобальта и никеля

Получение Со НЧ в ДМФА. Раствор для электролиза готовили растворением соли CoBr_2 (32.8 мг, 0.15 ммоль) и bpy (23.4 мг, 0.15 ммоль) в ДМФА (30 мл). Полученный рабочий раствор переносили в ячейку, снабжённую электродом из СУ с площадью рабочей поверхности равной 10.8 см^2 , используемым в качестве катода, и кобальтовым стержнем длиной 3 см и диаметром 1.0 мм, используемым в качестве анода. Постоянный ток силой около 16.0 мА был пропущен через раствор в течение 30 мин при потенциале рабочего электрода в пределах от -1.20 до -1.40 В. В течение электролиза цвет рабочего раствора изменялся от светло-коричневого до чёрного. После завершения электролиза аликвота полученного раствора (100-150 мкл) была перенесена в капилляр в инертной атмосфере, который был герметично запаян и использовался для анализа методом МРР. Для определения выхода образованных наночастиц кобальта растворитель частично упаривали, осаждали полученные наночастицы магнитом, декантировали остатки растворителя и промывали полученный остаток ТГФ. Получено 6.72 мг Со НЧ (выход 76%).

Получение Со НЧ в ТГФ. Раствор для электролиза готовили растворением соли CoBr_2 (54.7 мг, 0.25 ммоль) и bpy (39.0 мг, 0.25 ммоль) в растворе электролита (50 мл). Раствор электролита был приготовлен растворением соли $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (1.648 г, 5.0 ммоль) в 50 мл ТГФ. Полученный рабочий раствор переносили в ячейку, снабжённую электродом из СУ с площадью рабочей поверхности равной 10.8 см^2 , используемым в качестве катода, и кобальтовым стержнем длиной 3 см и диаметром 1.0 мм, используемым в качестве анода. Постоянный ток силой 2.0 мА был пропущен через раствор в течение 6 ч при потенциале рабочего электрода в пределах от -1.20 до -1.40 В. В течение

электролиза цвет рабочего раствора изменялся от бирюзового до чёрного. После завершения электролиза полученные наночастицы кобальта были собраны магнитом в растворе (через внешнюю стенку ячейки), растворитель декантировали и промывали полученный остаток ТГФ. Получено 7.96 мг Со НЧ (выход 54%).

Химическое получение Со НЧ. Наноразмерный кобальт получали на основе методики, описанной в статье [317] без использования стабилизирующего агента (ПВП). Раствор для синтеза был приготовлен растворением $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (0.226 г, 0.93 ммоль) в H_2O (50 мл) (розовый цвет раствора), затем добавляли фосфорен (мольное соотношение металл:фосфорен = 2) в ТГФ (цвет раствора серый с розовым оттенком) и восстановитель NaBH_4 (0.358 г, 9.3 ммоль) в H_2O в соотношении $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O} : \text{NaBH}_4 = 1:10$ (чёрный цвет раствора). Полученный раствор перемешивался в течение двух часов, после прекращения перемешивания частицы собирались на магнитной мешалке. Полученные частицы промывались H_2O (1 раз), этанолом (2 раза) и сушились под вакуумом для анализа методом ПЭМ. Таким образом, были получены сферические наночастицы со средним диаметром 10-11 нм. На рисунке 42 представлена гистограмма распределения наночастиц по размерам.

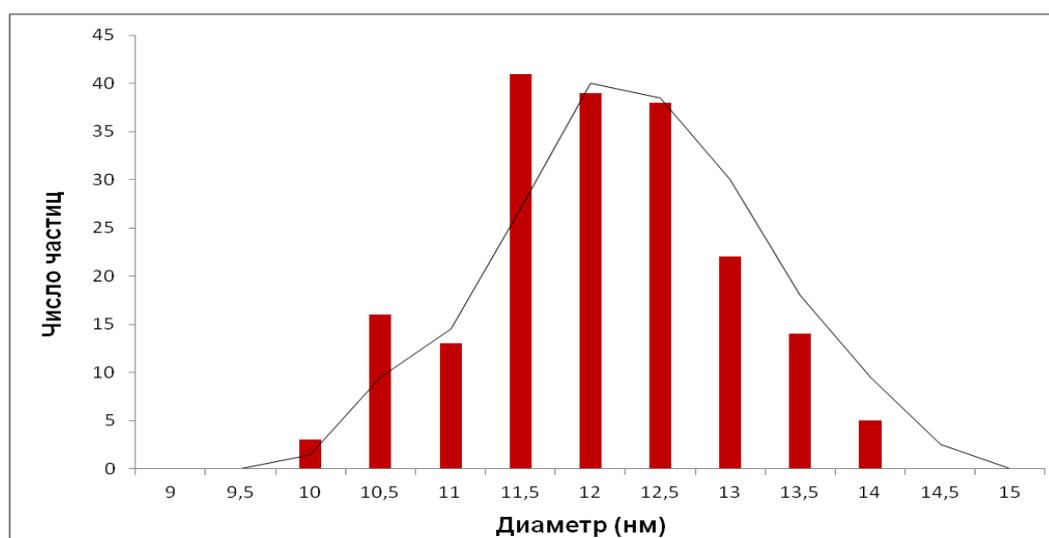


Рисунок 42 – Гистограмма распределения по размерам Со НЧ, полученных восстановительным методом.

Получение Ni НЧ в ДМФА. Раствор для электролиза готовили растворением соли NiBr_2 (32.8 мг, 0.15 ммоль) и bpy (23.4 мг, 0.15 ммоль) в ДМФА (30 мл). Полученный рабочий раствор переносили в ячейку, снабжённую электродом из СУ с площадью рабочей поверхности равной 10.8 см^2 , используемым в качестве катода, и никелевой пластиной с площадью рабочей поверхности 14 см^2 , используемой в качестве анода. Постоянный ток силой около 16.0 мА был пропущен через раствор в течение 30 мин при потенциале рабочего электрода в пределах от -1.20 до -1.40 В. В течение электролиза цвет рабочего раствора изменялся от светло-зелёного до чёрного. После завершения электролиза аликвота полученного раствора (100-150 мкл) была перенесена в капилляр в инертной атмосфере, который был герметично запаян и использовался для анализа методом МРР. Для определения выхода образованных наночастиц никеля растворитель частично упаривали, осаждали полученные наночастицы магнитом, декантировали остатки растворителя и промывали полученный остаток ТГФ. Получено 6.30 мг Ni НЧ (выход 72%).

Получение Ni НЧ в ТГФ. Раствор для электролиза готовили растворением соли NiBr_2 (54.7 мг, 0.25 ммоль) и bpy (39.0 мг, 0.25 ммоль) в электролите (50 мл). Раствор электролита был приготовлен растворением соли $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (1.648 г, 5.0 ммоль) в ТГФ (50 мл). Полученный рабочий раствор переносили в ячейку, снабжённую электродом из СУ с площадью рабочей поверхности равной 10.8 см^2 , используемым в качестве катода, и никелевой пластиной с площадью рабочей поверхности 14 см^2 , используемой в качестве анода. Постоянный ток силой 2.0 мА был пропущен через раствор в течение 6-7 ч при потенциале рабочего электрода в пределах от -1.20 до -1.40 В. В течение электролиза цвет рабочего раствора изменялся от светло-коричневого до чёрного. После завершения электролиза полученные наночастицы никеля были собраны магнитом в растворе (через внешнюю стенку ячейки), растворитель декантировали и промывали полученный остаток ТГФ. Получено 6.74 мг Ni НЧ (выход 46%).

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Исследование электрохимических свойств окисленных и восстановленных форм кобальта и никеля 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 бру, используемого для стабилизации восстановленной формы металла в гомогенном состоянии, при использовании метода ЦВА [318].

3.1.1 Электрохимические свойства ионов кобальта

Для исследования электрохимических свойств ионов кобальта(II) в восстановительных условиях были использованы системы, содержащие бромид металла и 2,2'-бипиридил в различных мольных соотношения Co:bpy. На рисунке 43 представлены данные, полученные для системы CoBr₂/bpy методом ЦВА.

Из данных ЦВА исходной соли CoBr₂ следует, что 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, 0.01M в CH₃CN) с образованием металлического Co, адсорбированного на поверхности рабочего электрода (СУ). Процесс адсорбции подтверждается наличием адсорбционного пика реокисления металлического кобальта A₁ ($E_p^{ox} = -0.46$ В) (схема 9).

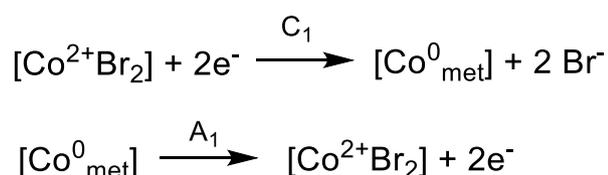


Схема 9 – Электрохимическое восстановление CoBr₂.

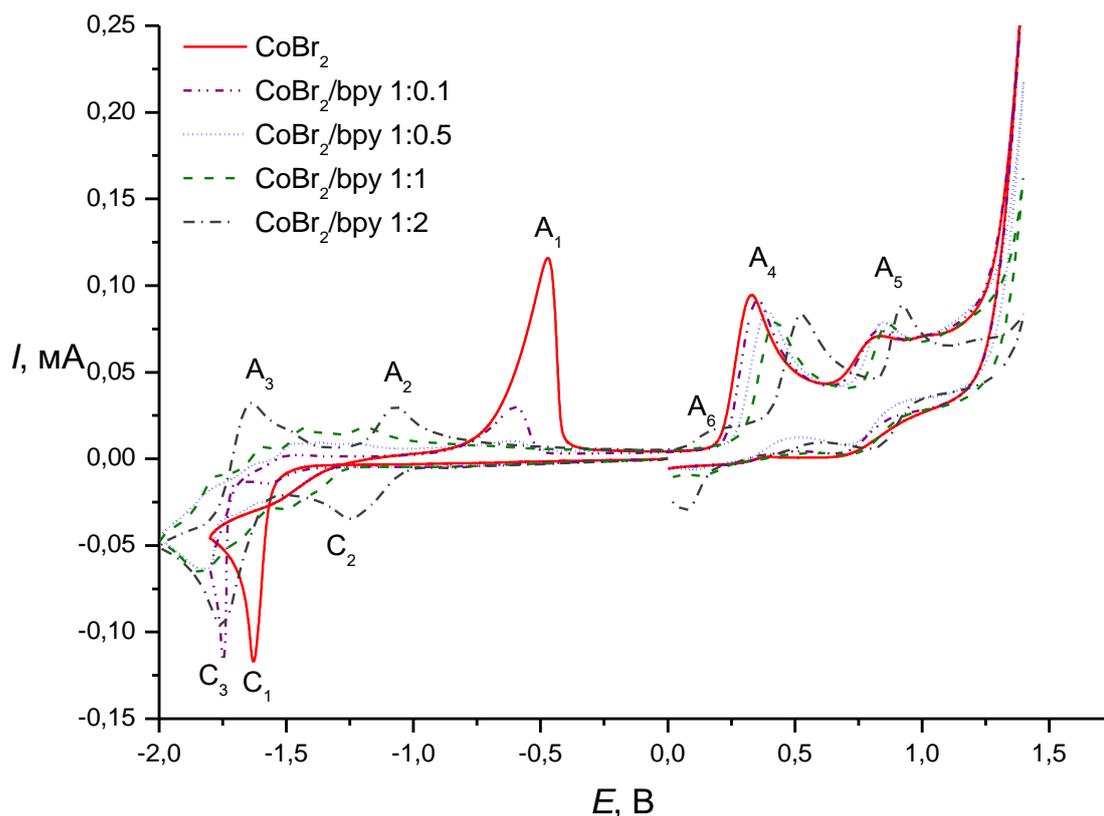


Рисунок 43 – ЦВА-кривые для системы, содержащей CoBr_2 (5×10^{-3} М) в отсутствии и в присутствии бпу в среде ДМФА и $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 М) (катод – СУ, $\nu = 50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$).

Кроме этого, на ЦВА-кривой в анодной области присутствуют характерные пики окисления присутствующих в растворе бромид-анионов A_4 ($E_{\text{p}}^{\text{ox}} = +0.31$ В) и A_5 ($E_{\text{p}}^{\text{ox}} = +0.78$ В) (схема 10), что соответствует ранее опубликованным литературным данным [319, 320].

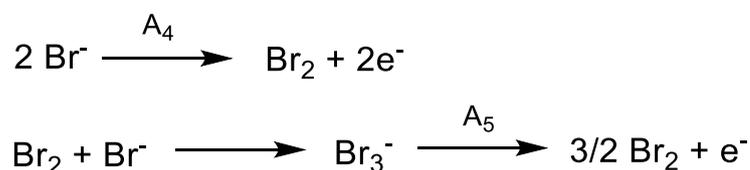


Схема 10 – Механизм процесса окисления бромид-анионов.

Добавление одного эквивалента бпу к рабочему раствору, содержащему ионы кобальта(II), приводит к существенному изменению морфологии

ЦВА-кривой. Детальное исследование адсорбционного пика A_1 показало, что резкое снижение тока данного пика происходит уже при добавлении 0.1 эквивалента bpy относительно ионов кобальта(II), то есть при мольном соотношении $Co:bpy = 1:0.1$ в растворе, и приводит к полному его исчезновению при соотношении $Co:bpy = 1:0.5$ (рисунок 43). Адсорбционный пик A_1 полностью пропадает за счёт стабилизации ионов кобальта(0) молекулами bpy в гомогенном состоянии. Более того, в катодной области происходит уменьшение тока пика C_1 , соответствующего восстановлению несвязанных с bpy ионов Co^{2+} , и появляются новые пики, соответствующие восстановлению образующихся в растворе комплексов Co с лигандом.

Добавление ещё одного эквивалента bpy (мольное соотношение $Co:bpy$ в растворе 1:2) приводит к полному исчезновению пика C_1 и новый пик C_2 ($E_p^{red} = -1.25$ В) наблюдается при менее негативном потенциале. Восстановление комплекса протекает через образование интермедиатов Co^+ при пике C_2 . Одновременно на ЦВА-кривой фиксируется новый пик восстановления C_3 ($E_p^{red} = -1.75$ В), соответствующий восстановлению комплекса Co^+ в анионный комплекс $[Co(bpy)_2]^-$ в растворе. Следует отметить, что пики C_2 и C_3 квазиобратимы и имеют анодные составляющие реокисления A_2 ($E_p^{ox} = -1.07$ В) и A_3 ($E_p^{ox} = -1.64$ В) соответственно. Таким образом, процесс катодного восстановления ионов кобальта(II) в присутствии bpy является двухстадийным и приводит к образованию комплексов $[Co(bpy)_2]^+$ и $[Co(bpy)_2]^-$ в качестве основных продуктов катодных процессов (схема 11).

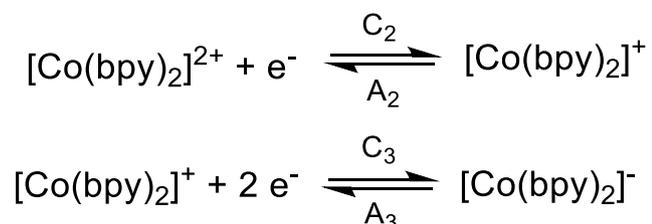


Схема 11 – Процесс образования комплексов $[Co(bpy)_2]^+$ и $[Co(bpy)_2]^-$.

Дальнейшее увеличение концентрации bpy в растворе (мольное соотношение $\text{Co}:\text{bpy}$ в растворе 1:3) не приводит к существенному изменению морфологии ЦВА-кривой, по сравнению с кривой, полученной для двух эквивалентов bpy (рисунок 44).

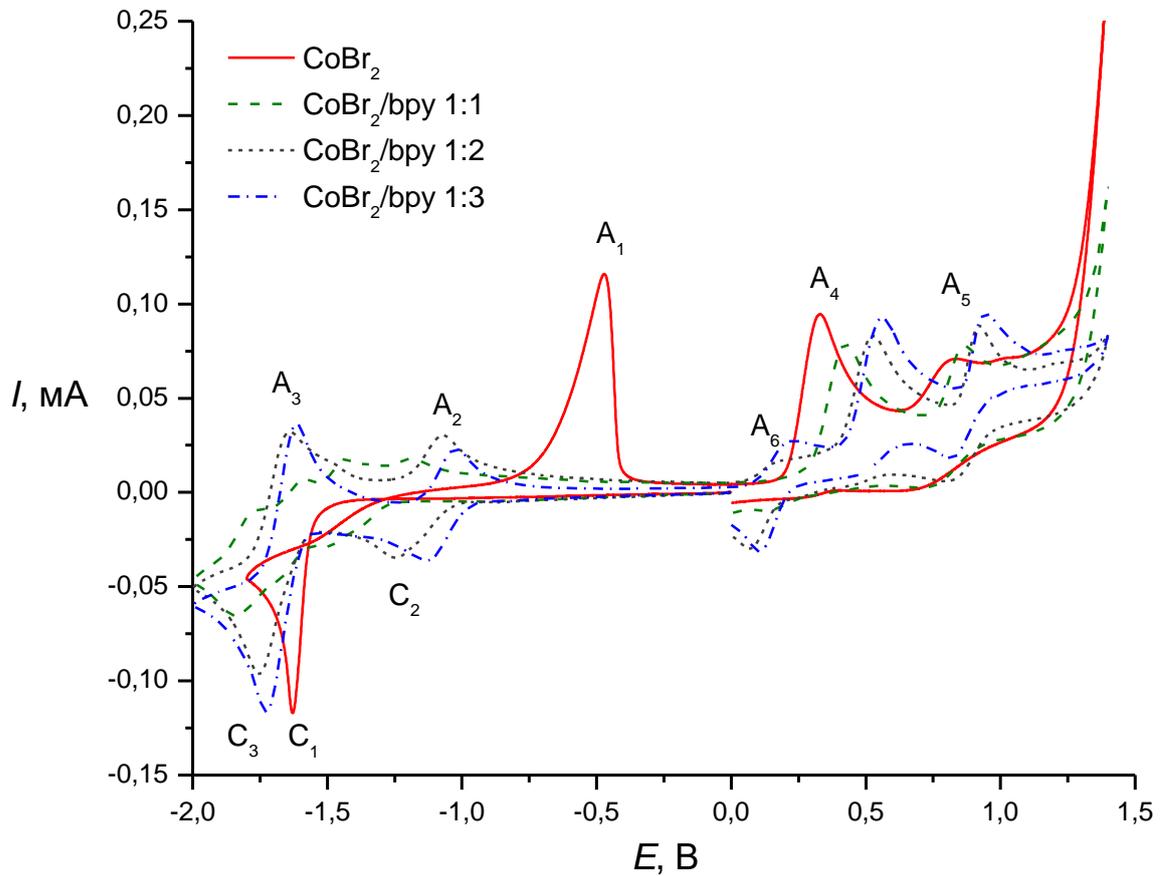


Рисунок 44 – ЦВА-кривые для системы, содержащей CoBr_2 (5×10^{-3} М) и bpy в различных мольных соотношениях в среде ДМФА в присутствии $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 М) (катод – Cu , $\nu = 50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$).

Электрохимические характеристики процессов восстановления ионов кобальта(II) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Потенциалы пиков* на ЦВА-кривых CoBr_2 (5×10^{-3} М) в отсутствии и присутствии 2,2'-бипиридила.

Система	Мольное соотношение CoBr_2/bpy	Катодные пики		Анодные пики	
		E_p^{red} , В		E_p^{ox} , В	
CoBr_2	-	C_1	-1.63	A_1	-0.46
CoBr_2/bpy	1:0.1	C_1	-1.56	A_1	-0.61
CoBr_2/bpy	1:0.3	C_1	-1.52	A_1	-0.67
		C_3	-1.81	A_3	-1.62
CoBr_2/bpy	1:0.5	C_2	-1.56	A_1	-
		C_3	-1.82	A_3	-1.62
CoBr_2/bpy	1:0.8	C_2	-1.50	A_2	-1.18
		C_3	-1.83	A_3	-1.62
CoBr_2/bpy	1:1.0	C_2	-1.49	A_2	-1.18
		C_3	-1.82	A_3	-1.60
CoBr_2/bpy	1:2.0	C_2	-1.25	A_2	-1.07
		C_3	-1.75	A_3	-1.64

*ЦВА зарегистрированы без IR -компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO_3 , 0.01 М в CH_3CN ($E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В).

Таким образом, на основании результатов исследования реакционной способности окисленных и восстановленных форм Co в присутствии стабилизирующего лиганда было установлено, что для стабилизации восстановленных форм Co в гомогенном состоянии могут быть использованы малые концентрации bpy , что отражается на графике зависимости тока адсорбционного пика, соответствующего окислению адсорбированного металла(0) на поверхности рабочего электрода, от концентрации добавленного лиганда (рисунок 45). Следует отметить, что полное исчезновение адсорбционного пика имеет место уже при добавлении 50 мол. % bpy .

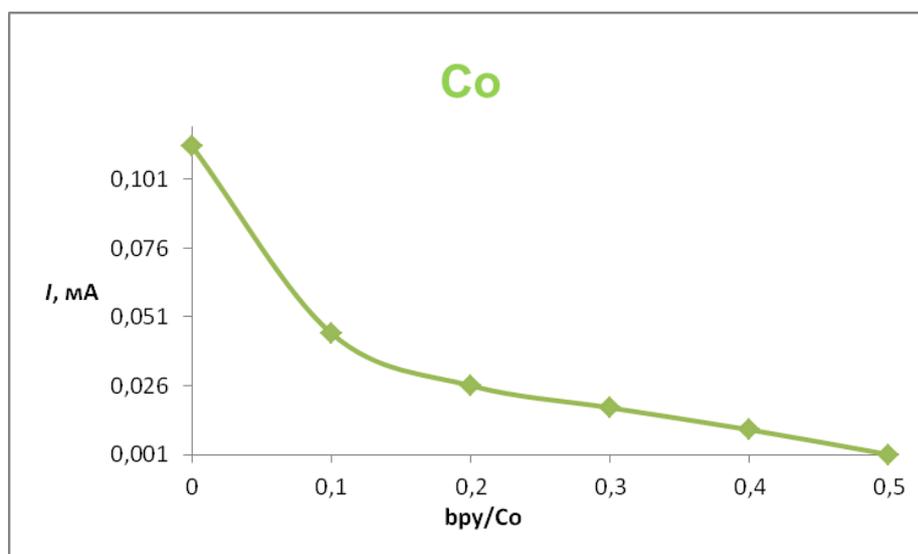


Рисунок 45 – Изменение тока адсорбционного пика окисления металлического кобальта (A_1) от концентрации лиганда bpy.

3.1.2 Электрохимические свойства ионов никеля

Для исследования электрохимических свойств ионов никеля(II) в восстановительных условиях были использованы системы, содержащие бромид металла и 2,2'-бипиридил в различных мольных соотношения Ni:bpy.

На ЦВА-кривой никелевой соли $NiBr_2$, зарегистрированной в отсутствии и присутствии bpy, наблюдается сходная с ионами Co картина (рисунок 46).

Так, в отсутствии bpy на ЦВА-кривой $NiBr_2$ были зарегистрированы пик восстановления сольватированных ионов никеля(II) C_1 ($E_p^{red} = -1.67$ В), отвечающий необратимому переносу двух электронов, и пик реокисления A_1 ($E_p^{ox} = -0.20$ В) адсорбированного на поверхности рабочего электрода металлического Ni (схема 12).

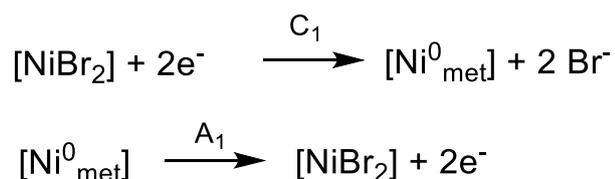


Схема 12 – Электрохимическое восстановление $NiBr_2$.

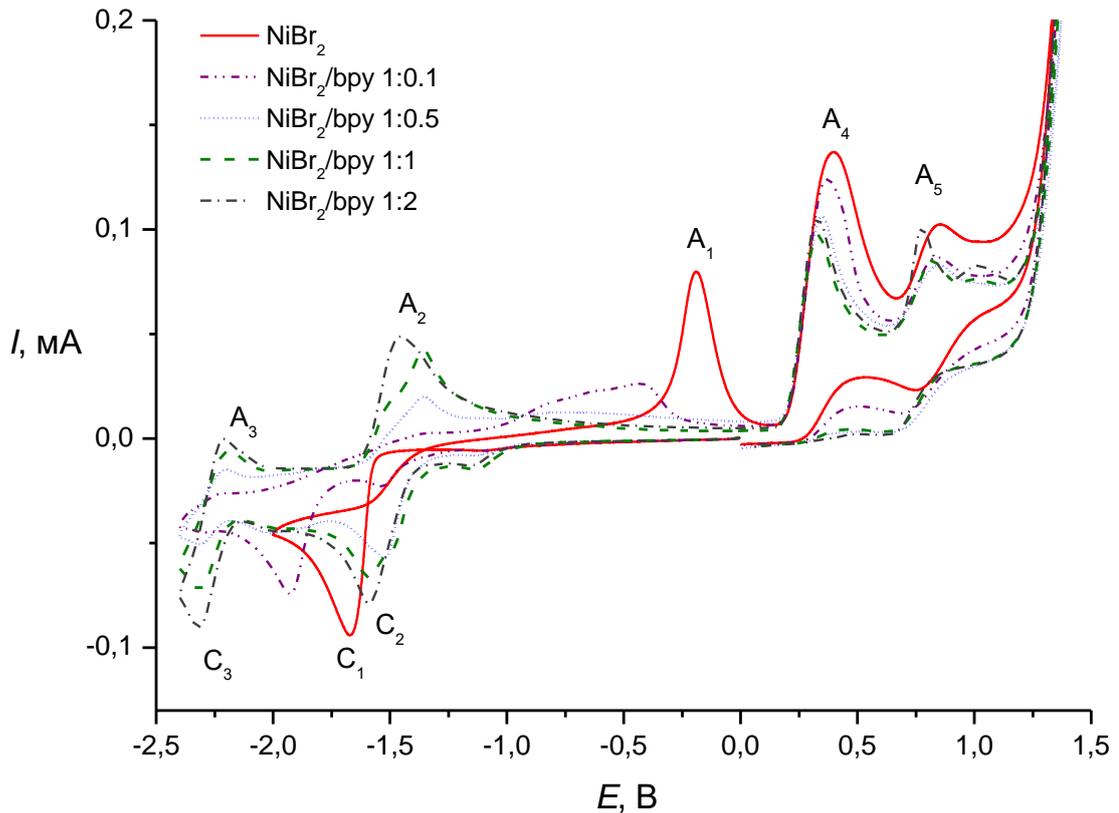


Рисунок 46 – ЦВА-кривые для системы, содержащей NiBr_2 (5×10^{-3} М) в отсутствии и в присутствии bpy в среде ДМФА и $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 М) (катод – СУ, $\nu = 50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$).

Также в анодной области присутствуют пики окисления бромид-анионов \mathbf{A}_4 ($E_p^{\text{ox}} = +0.41$ В) и \mathbf{A}_5 ($E_p^{\text{ox}} = +0.78$ В) как и в случае восстановления CoBr_2 (схема 10).

Следует отметить, что ранее были исследованы системы, содержащие координационно-насыщенные и координационно-ненасыщенные по bpy комплексы никеля(II) (соотношение Ni:bpy составляло 1:1, 1:2 и 1:3) [321]. Было показано, что стабилизация восстановленных форм ионов Ni имеет место при соотношении Ni:bpy = 1:1. Однако, как следует из полученных в настоящей работе экспериментальных данных, добавление уже 0.1 эквивалента bpy к раствору, содержащему ионы никеля(II), приводит к резкому снижению тока пика \mathbf{A}_1 , а его полное исчезновение наблюдается в присутствии 0.5 эквивалентов bpy. Наблюдаемый эффект, как и в случае системы CoBr_2/bpy , обусловлен

стабилизацией частиц никеля(0) в гомогенном состоянии молекулами bpy в растворе.

Добавление одного и двух эквивалентов bpy (мольное соотношение Ni:bpy составляет 1:1 и 1:2) приводит к стабилизации моноядерных комплексов никеля(0) в растворе, что отражается на появлении квазиобратимых пиков восстановления C_2 ($E_p^{\text{red}} = -1.60$ В) и C_3 ($E_p^{\text{red}} = -2.32$ В), имеющих анодные составляющие реокисления A_2 ($E_p^{\text{ox}} = -1.45$ В) и A_3 ($E_p^{\text{ox}} = -2.21$ В) (рисунок 47). Так, при потенциалах пика C_2 происходит процесс квазиобратимого восстановления комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})_2]$ с образованием нового комплекса $[\text{Ni}(\text{bpy})_2]$, процесс реокисления которого имеет место при потенциалах анодного пика A_2 (схема 13).

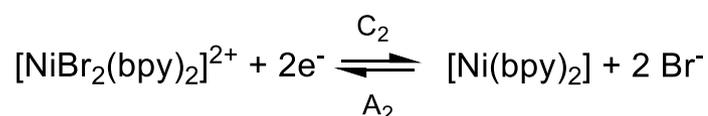


Схема 13 – Электрохимическая реакция комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})_2]$.

При более катодных потенциалах (пик C_3) происходит обратимый перенос ещё одного электрона на $[\text{Ni}(\text{bpy})_2]$ с образованием анион-радикального комплекса, в котором неспаренный электрон локализован на лиганде (схема 14), что соответствует ранее опубликованным литературным данным [321].

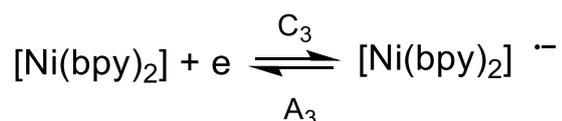


Схема 14 – Образование анион-радикального комплекса.

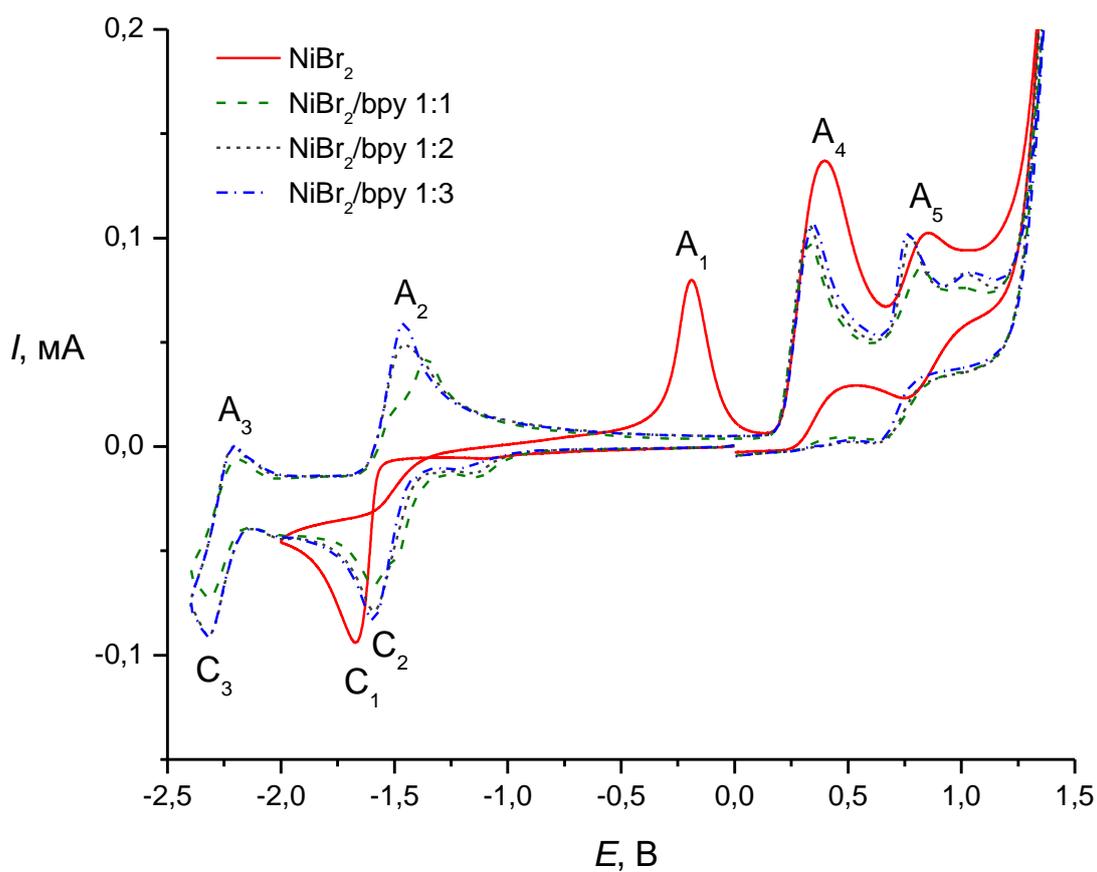


Рисунок 47 – ЦВА-кривые для системы, содержащей NiBr_2 (5×10^{-3} М) и bpy различных мольных соотношениях в среде ДМФА в присутствии $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 М) (катод – СУ, $\nu = 50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$).

Дальнейшее увеличение концентрации bpy в растворе (мольное соотношение $\text{Ni}:\text{bpy}$ в растворе 1:3) не приводит к существенному изменению морфологии ЦВА-кривой, по сравнению с кривой, полученной для двух эквивалентов bpy (рисунок 47). Электрохимические характеристики системы NiBr_2/bpy приведены в таблице 2.

Таблица 2. Потенциалы пиков* на ЦВА-кривых NiBr₂ (5 × 10⁻³ М) в отсутствии и присутствии 2,2'-бипиридила.

Система	Мольное соотношение NiBr ₂ /bpy	Катодные пики		Анодные пики	
			E_p^{red} , В		E_p^{ox} , В
NiBr ₂	-	C ₁	-1.67	A ₁	-0.20
NiBr ₂ /bpy	1:0.1	C ₁	-1.94	A ₁	-0.41
		C ₂	-1.54	A ₂	-1.37
NiBr ₂ /bpy	1:0.3	C ₁	-1.98	A ₁	-0.48
		C ₂	-1.52	A ₂	-1.37
NiBr ₂ /bpy	1:0.5	C ₂	-1.52	A ₂	-1.37
		C ₃	-2.31	A ₃	-2.24
NiBr ₂ /bpy	1:0.8	C ₂	-1.57	A ₂	-1.35
		C ₃	-2.30	A ₃	-2.19
NiBr ₂ /bpy	1:1.0	C ₂	-1.59	A ₂	-1.34
		C ₃	-2.32	A ₃	-2.19
NiBr ₂ /bpy	1:2.0	C ₂	-1.60	A ₂	-1.45
		C ₃	-2.32	A ₃	-2.21

*ЦВА зарегистрированы без IR-компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO₃, 0.01 М в CH₃CN ($E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = + 0.20$ В).

Было установлено, что, как и в случае ионов кобальта, для стабилизации восстановленных форм Ni требуются малые концентрации bpy, что также отражается на графике зависимости тока адсорбционного пика A₁ от концентрации добавленного лиганда (рисунок 48).

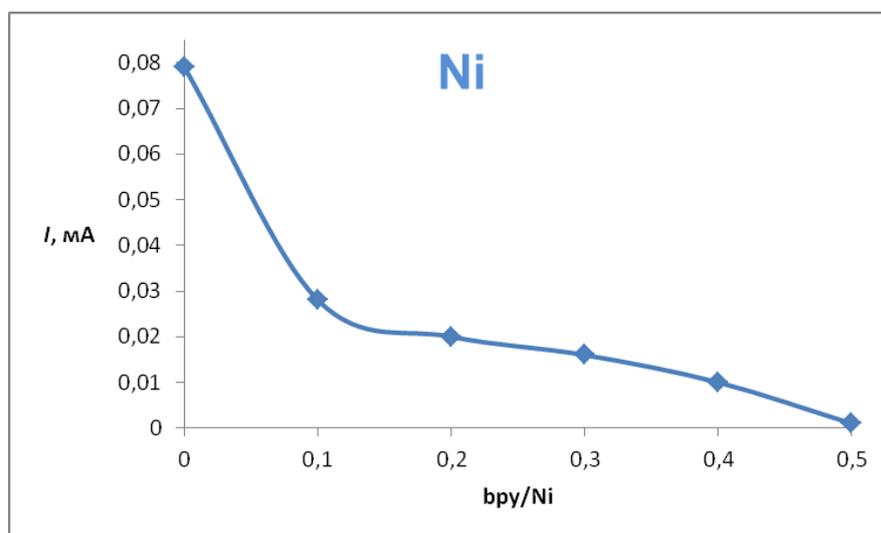


Рисунок 48 – Изменение тока адсорбционного пика окисления металлического никеля (A_1) от концентрации лиганда bpy .

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

Известно, что для селективного получения монодисперсных наночастиц металлов широкое распространение получили методы, протекающие с использованием стабилизирующих агентов, таких как ОА, октадециламин (ODA), фосфорсодержащие TOP, ТОРО, ТРР и другие [202, 322, 323]. 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 кобальта и никеля, для которых характерны реакции с данными реагентами. Так, в некоторых работах сообщалось о возможности образования комплексных кластеров Co-ТОРО [324], а также би- и полиядерных комплексов на основе соединений фосфора, содержащих три органических фрагмента у атома фосфора [325]. Кроме того, некоторые процессы с участием фосфорорганических стабилизаторов в присутствии следовых количеств воды и кислорода могут протекать с разрывом Р-С связей, приводя к образованию окисленных фосфорорганических производных, содержащих либо два, либо один органический фрагмент у атома

фосфора [325, 326]. В результате таких побочных процессов возможно образование кислот фосфора, включая моно- и диорганилфосфонистые кислоты, механизм действия которых на процессы получения наночастиц металлов на настоящий момент остаётся практически неисследованным. Такие побочные реакции не только препятствуют целевому процессу получения наночастиц высокорекреационноспособных металлов, таких как кобальт и никель, но и приводят к загрязнению поверхности наночастиц различными фосфорными производными с изменением структуры и свойств получаемых наночастиц, включая уменьшение или полное подавление их каталитической активности [327]. Поэтому в настоящей работе представляло интерес исследование влияния фосфорсодержащих производных на свойства ионов металла(II) в восстановительных условиях.

Для исследования влияния фосфорсодержащих производных на процесс генерирования НЧ в качестве модельных соединений были выбраны комплексы никеля, являющиеся наиболее реакционноспособными по отношению к фосфорорганическим соединениям, и доступные фосфорсодержащие кислоты, содержащие две и одну органическую группы при атоме фосфора - дифенилфосфиновая кислота $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (**1**) и моноарилфосфонистые кислоты $\text{ArP}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$, где $\text{Ar} = \text{Ph}$ (**2**), Mes (**3**), Tipp (**4**).

3.2.1 Взаимодействие комплексов никеля с дифенилфосфиновой кислотой

Взаимодействие комплексов никеля(II) с 2,2'-бипиридилем и их восстановленных форм с дифенилфосфиновой кислотой $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (**1**) было проведено при использовании метода ЦВА [328].

Было установлено, что добавление возрастающих количеств дифенилфосфиновой кислоты **1**, как к раствору комплексов $[\text{Ni}(\text{bpy})_n]^{2+}$ ($n = 1-3$), так и к раствору соли NiBr_2 , приводит к изменению морфологии ЦВА-кривых (рисунок 49, таблица 3). На ЦВА комплекса никеля $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в присутствии **1** наблюдается появление новых пиков восстановления (C_4 и C_5), соответствующих

образованию в растворе новых комплексных соединений никеля(II), в которых $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ выступает в качестве лиганда.

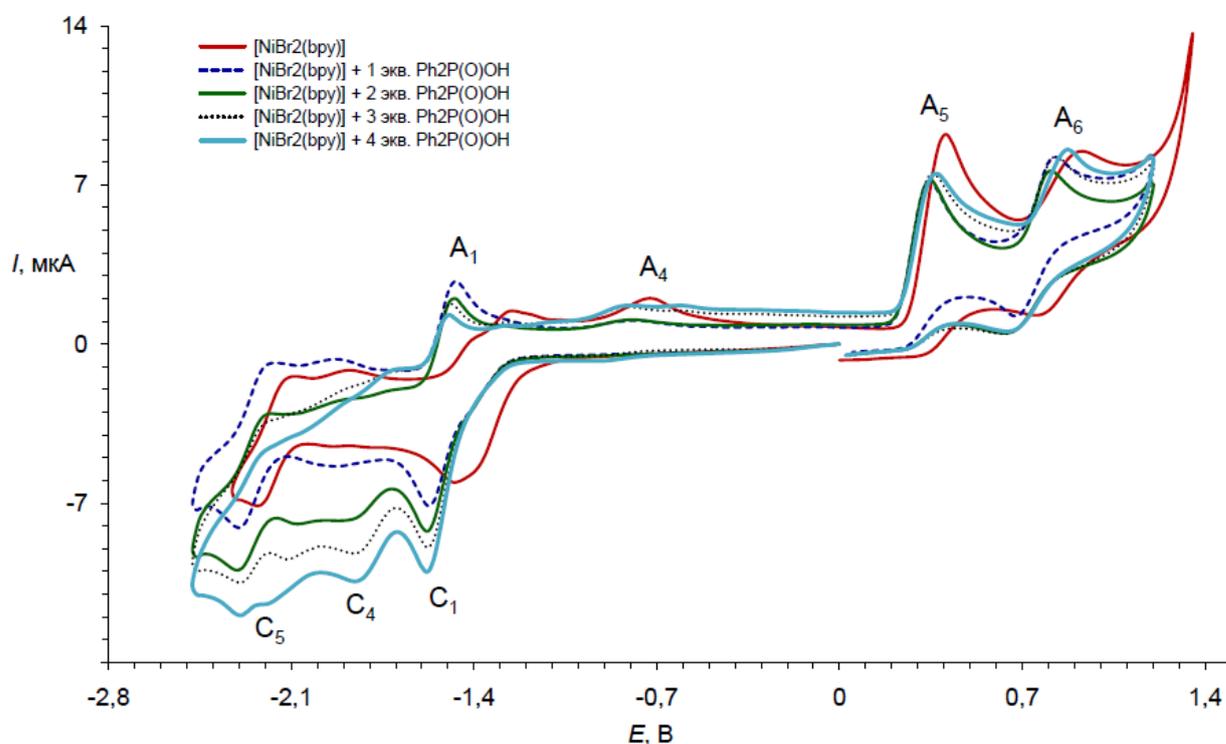


Рисунок 49 – ЦВА-кривые для комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) в отсутствии (красная кривая) и в присутствии 1 (синий пунктир), 2 (зеленая кривая), 3 (точечная кривая) и 4 (голубая кривая) эквивалентов дифенилфосфиновой кислоты **1** в среде ДМФА в присутствии $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 M) (катод – СУ, $\nu = 50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$).

Действительно, на ЦВА-кривой комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ (рисунок 49) при добавлении **1** наблюдается появление новых пиков C_4 ($E_{\text{p}}^{\text{red}} = -1.88 \text{ V}$) и C_5 ($E_{\text{p}}^{\text{red}} = -2.22 \text{ V}$), соответствующих восстановлению новых комплексных форм никеля. Аналогичная картина наблюдается и в случае координационно-насыщенных по bpy комплексов никеля $[\text{Ni}(\text{bpy})_n]^{2+}$ ($n = 2, 3$). Проведенные эксперименты позволили заключить, что молекулы дифенилфосфиновой кислоты способны замещать bpy в координационной сфере никеля и образовывать новые комплексы в растворе, в которых дифенилфосфиновая кислота выступает в качестве лиганда.

Для определения стехиометрии такого взаимодействия и природы образующихся комплексов было исследовано поведение дибромид никеля в присутствии дифенилфосфиновой кислоты. Установлено, что образование подобных комплексных соединений также наблюдается при добавлении **1** к раствору NiBr_2 в отсутствие vru (рисунок 50).

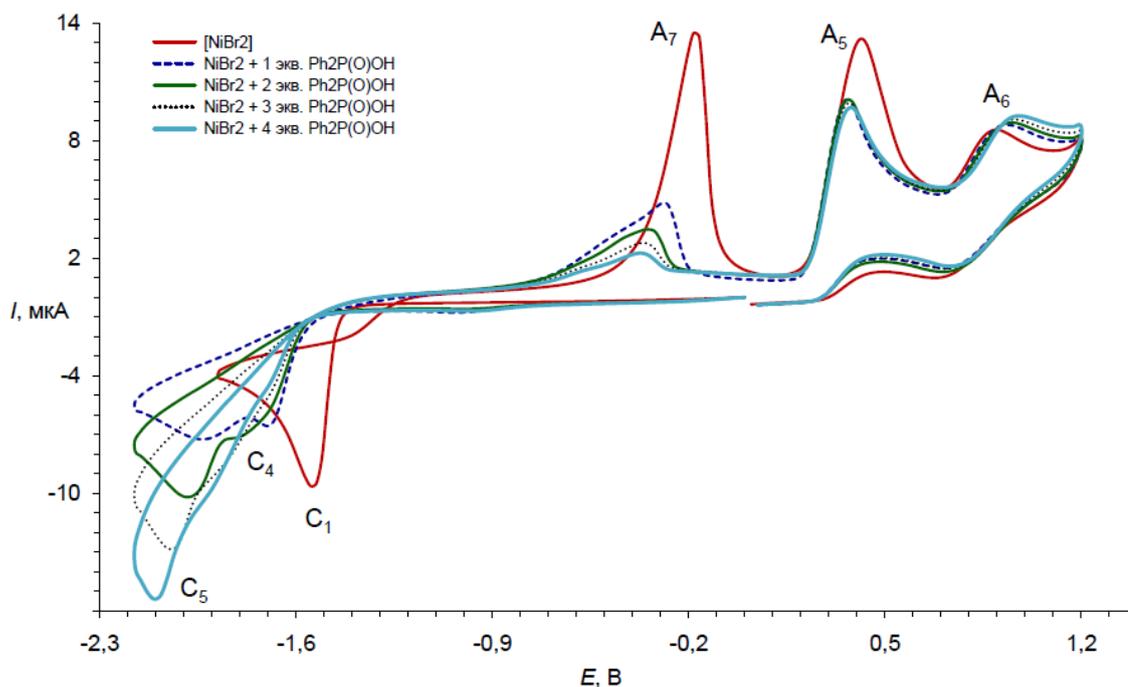


Рисунок 50 – ЦВА-кривые соли NiBr_2 ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) в отсутствии (красная кривая) и в присутствии **1** (синий пунктир), **2** (зеленая кривая), **3** (точечная кривая) и **4** (голубая кривая) эквивалентов дифенилфосфиновой кислоты **1** в среде ДМФА в присутствии $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 M) (катод – Cu , $\nu = 50 \text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$).

На ЦВА-кривой, записанной с раствора дибромид никеля в ДМФА, в присутствии возрастающих количеств **1** также наблюдается появление двух новых катодных пиков восстановления C_4 ($E_{\text{p}}^{\text{red}} = -1.78 \text{ V}$) и C_5 ($E_{\text{p}}^{\text{red}} = -2.14 \text{ V}$) и полное исчезновение анодного пика окисления адсорбированного на поверхности рабочего электрода металлического никеля A_7 ($E_{\text{p}}^{\text{ox}} = -0.30 \text{ V}$). Более того, при увеличении концентрации **1**, пик C_4 полностью переходит в пик C_5 при мольном соотношении $\text{NiBr}_2 : \mathbf{1} = 1:4$, что свидетельствует в пользу того, что на один атом никеля приходится четыре молекулы дифенилфосфиновой кислоты **1** для

образования комплекса никеля, восстанавливающегося при потенциале пика C_5 (таблица 3).

Таблица 3. Потенциалы пиков (± 0.01 В)* на ЦВА-кривых комплексных форм ионов никеля (5×10^{-3} М) в отсутствии и присутствии $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (2×10^{-2} М) в ДМФА на фоне $(\text{NBU}_4)\text{BF}_4$ (0.1 М).

Соединение	Субстрат	Катодные пики		Анодные пики	
		E_p^{red} , В		E_p^{ox} , В	
NiBr_2	-	C_1	-1.53	A_5	+0.41
				A_6	+0.92
				A_7	-0.20
	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	C_2	-1.76	A_5	+0.35
		C_3	-2.14	A_6	+0.90
				A_7	-0.30
$[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$	-	C_1	-1.48	A_1	-1.45
		C_2	-2.25	A_2	-2.18
				A_4	-0.71
				A_5	+0.40
				A_6	+0.88
	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	C_1	-1.63	A_1	-1.50
		C_4	-1.88	A_5	+0.38
		C_5	-2.22	A_6	+0.88
$[\text{NiBr}_2(\text{bpy})_2]$	-	C_1	-1.54	A_1	-1.38
		C_2	-2.28	A_2	-2.23
				A_5	+0.38
				A_6	+0.89
	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	C_1	-1.65	A_1	-1.56
		C_4	-1.89	A_5	+0.38
		C_5	-2.30	A_6	+0.88
$[\text{NiBr}_2(\text{bpy})_3]$	-	C_1	-1.58	A_1	-1.42
		C_2	-2.30	A_2	-2.19
		C_3	-2.54	A_3	-2.48
				A_5	+0.39

Соединение	Субстрат	Катодные пики		Анодные пики	
		E_p^{red} , В		E_p^{ox} , В	
				A ₆	+0.82
	Ph ₂ P(O)OH	C ₁	-1.60	A ₁	-1.55
		C ₄	-1.90	A ₂	-1.76
		C ₅	-2.34	A ₃	-2.29
				A ₄	-0.78
				A ₅	+0.29
				A ₆	+0.74
Ph ₂ P(O)OH	-	не активна в доступной области потенциалов			

* ЦВА регистрировали без IR-компенсации

Проведение процесса взаимодействия бромида никеля с дифенилфосфиновой кислотой в изучаемых условиях позволило нам выделить и охарактеризовать природу нового комплекса никеля(II), образующегося в ходе реакции лигандного обмена молекул bry на молекулы дифенилфосфиновой кислоты. В результате данной реакции, был выделен комплекс с четырьмя молекулами кислоты **1** в координационной сфере, структура которого была установлена при использовании метода РСА (рисунок 51). Было найдено, что полученное соединение представляет собой октаэдрический комплекс никеля(II), содержащий два анионных остатка и две нейтральные молекулы дифенилфосфиновой кислоты в экваториальных положениях, в то время как аксиальные положения заняты молекулами растворителя (ДМФА). Следует отметить, что аналогичный комплекс также известен для ионов кобальта(II) [329].

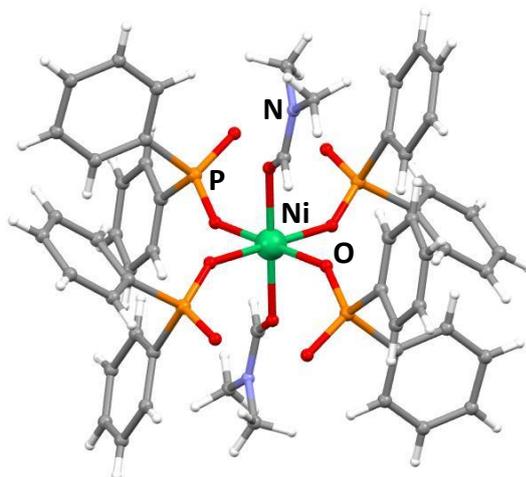


Рисунок 51 – Структура полученного комплекса никеля
 $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH})_2(\text{DMF})_2]$ в кристалле.

3.2.2 Взаимодействие комплексов никеля с арилфосфонистыми кислотами

Известно, что взаимодействие арилфосфонистых кислот с комплексами никеля и кобальта с бру может приводить к образованию биядерных комплексов, которые могут быть выделены из раствора в качестве нерастворимых в воде и органических растворителях кристаллических осадков [330-332]. Это может оказывать существенное влияние на ход процесса электрохимического генерирования наноразмерных частиц переходных металлов. Однако механизм образования данных производных до настоящего момента являлся не до конца изученным. В настоящем исследовании при использовании методов масс-спектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI) и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI) был проведен мониторинг процесса взаимодействия комплексов никеля с бру, используемых в качестве прекурсоров для получения наночастиц никеля, с арилфосфонистыми кислотами [333]. В результате данного процесса было найдено образование в растворе различных моно-, би- и полиядерных фрагментов (рисунок 52, таблица 4).

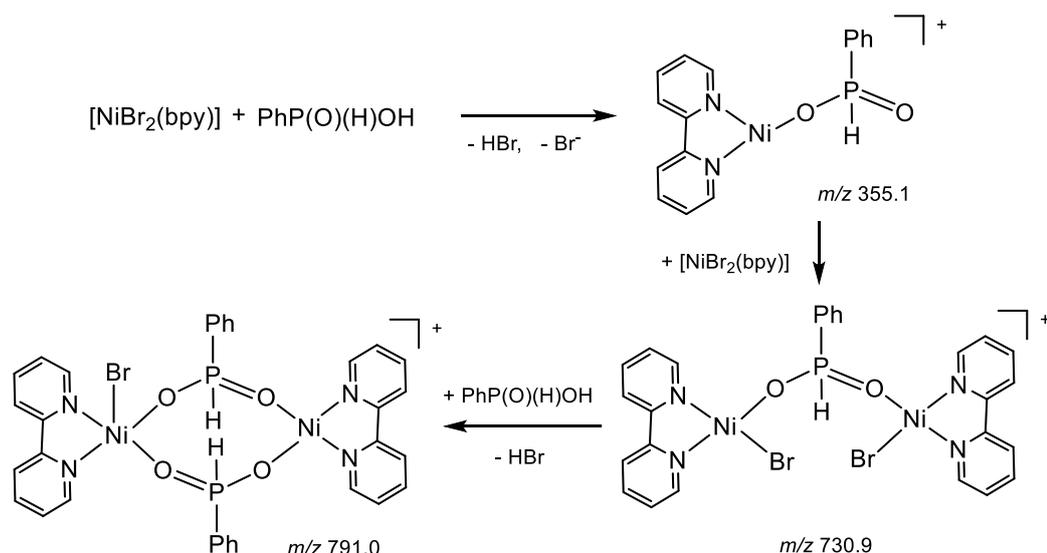


Рисунок 52 – Основные интермедиаты процесса взаимодействия комплексов никеля с фенилфосфонистой кислотой **2**.

Таблица 4. Данные ESI масс-спектрометрии для процесса взаимодействия комплексов никеля с $\text{ArP}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$, где $\text{Ar} = \text{Ph}$ (**2**), Mes (**3**), Tipp (**4**) *.

Кислота	b	c	d	e	f	g	h
2	185.2	355.1	451.0	511.1	730.9	791.4	851.1
3	185.2	397.1	451.1	553.2	775.2	875.1	977.2
4	185.1	481.2	451.0	637.2	854.9	1043.2	1229.4

* Массы катионов $[\text{Ni}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (**b**), $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{L}]^+$ (**c**), $[\text{Ni}(\text{bpy})_2\text{Br}]^+$ (**d**), $[\text{Ni}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$ (**e**), $[\text{Ni}_2(\text{bpy})_2\text{LBr}_2]^+$ (**f**), $[\text{Ni}_2(\text{bpy})_2\text{L}_2\text{Br}]^+$ (**g**) and $[\text{Ni}_2(\text{bpy})_2\text{L}_3]^+$ (**h**), где $\text{L} = \mathbf{2}, \mathbf{3}, \mathbf{4}$, соответственно.

Следует отметить, что экспериментально полученные изотопные распределения пиков полностью совпадают с теоретически рассчитанными, что подтверждает биядерную природу образующихся в ходе взаимодействия катионных фрагментов (рисунок 53).

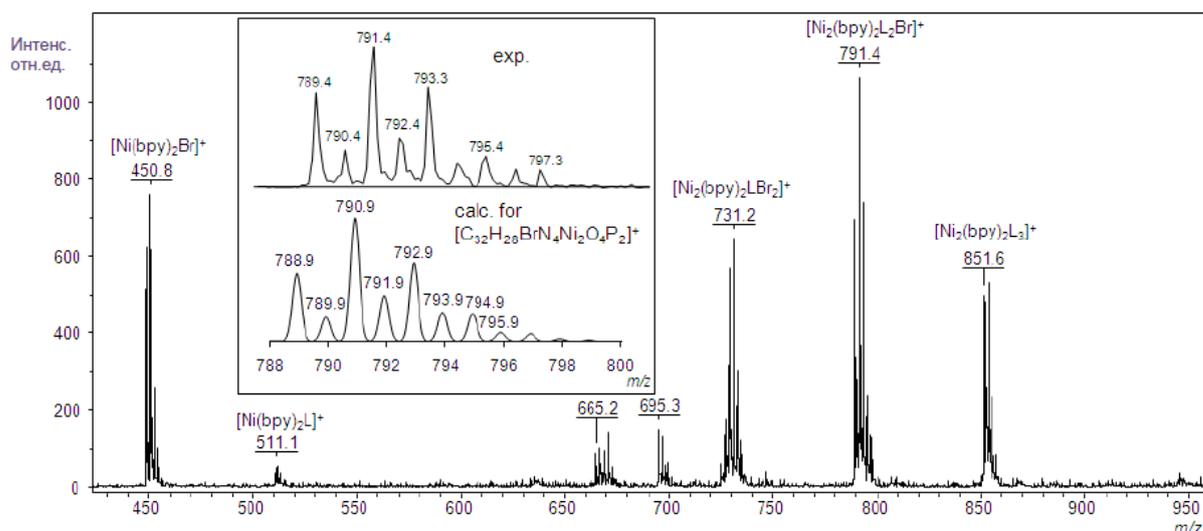


Рисунок 53 – MALDI масс-спектр и изотопное распределение биядерного комплексного иона никеля $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph})_2(\text{bpy})_2\text{Br}]^+$ ($m/z = 791.4$).

Таким образом, было найдено, что в ходе взаимодействия фосфорсодержащих кислот с комплексами никеля в растворе протекают сложные превращения, приводящие к образованию различных металлоорганических интермедиатов, которые подтверждают формирование в растворе новых моно-, би- и полиядерных комплексов никеля, образующихся в результате сложных процессов лигандного обмена с участием молекул бру и фосфорсодержащих кислот в координационной сфере металла. Такие сложные динамические процессы могут оказывать существенное влияние на процесс формирования наночастиц металлов в растворе, приводя к образованию новых комплексов и полиядерных ассоциатов.

3.3 Исследования методом *in situ* ЭПР-спектроскопии

На основании полученных при использовании метода ЦВА данных можно заключить, что молекулы бру способны стабилизировать восстановленные формы ионов никеля(II) и кобальта(II) в растворе в гомогенном состоянии и предотвращать протекание процесса адсорбции металла на поверхности рабочего электрода в ходе восстановления. Одновременно с этим, следует отметить, что

использование фосфорсодержащих стабилизаторов, широко применяемых в современной химии для стабилизации наночастиц, является нежелательным для кобальта и никеля в силу высокой реакционной способности данных наночастиц по отношению к фосфорорганическим реагентам. Более того, для разработки процесса препаративного генерирования наноразмерных частиц кобальта и никеля огромный интерес представляет исследование механизма и интермедиатов процесса электрохимического восстановления ионов и комплексных форм кобальта(II) и никеля(II).

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

На основании проведенных экспериментов было установлено, что электрохимическое восстановление комплексов $[\text{CoBr}_2(\text{bpy})_n]$ ($n=1-3$) в ДМФА приводит к образованию суперпарамагнитных металлических наночастиц. В экспериментах ЭПР для поддержания потенциала рабочего электрода в области заданного пика восстановления комплекса, полученного по данным ЦВА, накладывался постоянный ток путём плавного изменения потенциала рабочего электрода.

Для изучения механизма образования Co НЧ в электрохимических условиях было проведено исследование моноядерных комплексов кобальта $[\text{CoBr}_2(\text{bpy})_n]$ ($n=1-3$). Было найдено, что на ЦВА-кривой восстановления $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ имеется одноэлектронный пик восстановления S_2 , соответствующий образованию $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^+$ (рисунок 43). Из литературных данных [317] нет ясности в том, является ли данное соединение парамагнитным или диамагнитным. Аналогично, в наших исследованиях получить ЭПР-спектр для комплекса $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^+$ не удалось, поэтому мы пришли к выводу, что это соединение находится в низкоспиновом состоянии и является диамагнитным в соответствии с данными из научной статьи [318].

Кроме того, как было показано ранее, мольное соотношение $\text{Co}:\text{bpy}$ оказывает существенное влияние не только на морфологию ЦВА-кривой системы Co/bpy (рисунок 43), но и на механизм образования Co НЧ. В ЭПР-спектре для комплекса $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{Br}_2$, записанном в ходе протекания процесса электрохимического восстановления при потенциале C_2 , соответствующего восстановлению $\text{Co}(\text{II})$ в $\text{Co}(\text{I})$, в ЭПР-спектре сигналы не наблюдаются, в то время как количество исходного комплекса в системе снижается, что определяется смещением рабочего потенциала электрода до C_3 . Дальнейший процесс восстановления при потенциале C_3 приводит к образованию наночастиц Co , наблюдаемых на спектрах ЭПР при $g = 2.33$, где ширина линии составляет 1400-2300 Гс (рисунок 54).

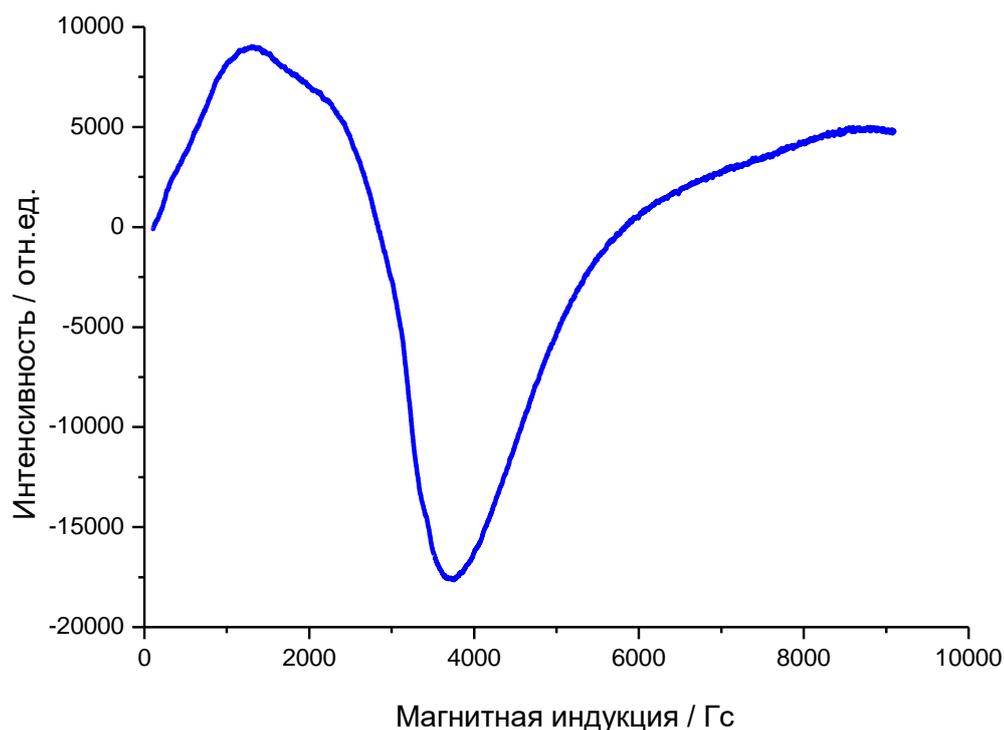


Рисунок 54 – ЭПР-спектр комплекса $[\text{Co}(\text{bpy})_3]\text{Br}_2$ после 15 мин электролиза при силе тока $I = 5.0$ мкА и потенциале рабочего электрода в пределах -1.60 до -1.70 В (C_3) при 27°C .

Следует отметить, что небольшое количество образующихся в ходе электрохимического процесса наночастиц Co могут осаждаться на поверхности

Pt-электрода. Вероятно, это связано с образованием тонкого слоя электролита у поверхности электрода в ЭПР-ячейке. Подобное поведение наблюдается и для комплекса $[\text{CoBr}_2(\text{bpy})_2]$, что также подтверждается данными ЦВА (рисунок 43) и *in situ* ЭПР-спектроскопии.

Интересно отметить, что уменьшение концентрации лиганда в растворе приводит к образованию Со НЧ уже при первом катодном пике восстановления (C_2), соответствующем паре Co(II)/Co(I) (рисунок 44). Таким образом, в ЭПР-спектре комплекса $[\text{CoBr}_2(\text{bpy})]$, охватывающим широкий диапазон от 0 до 9 кГц, формирование НЧ наблюдается сразу же после приложения катодного потенциала первого пика (пик C_2 , рисунок 44). В полученном спектре наблюдается сильная анизотропия ЭПР-сигнала и линия в ЭПР-спектре меняет свою форму и положение при повороте электрохимической ЭПР-ячейки на 90° (рисунок 55).

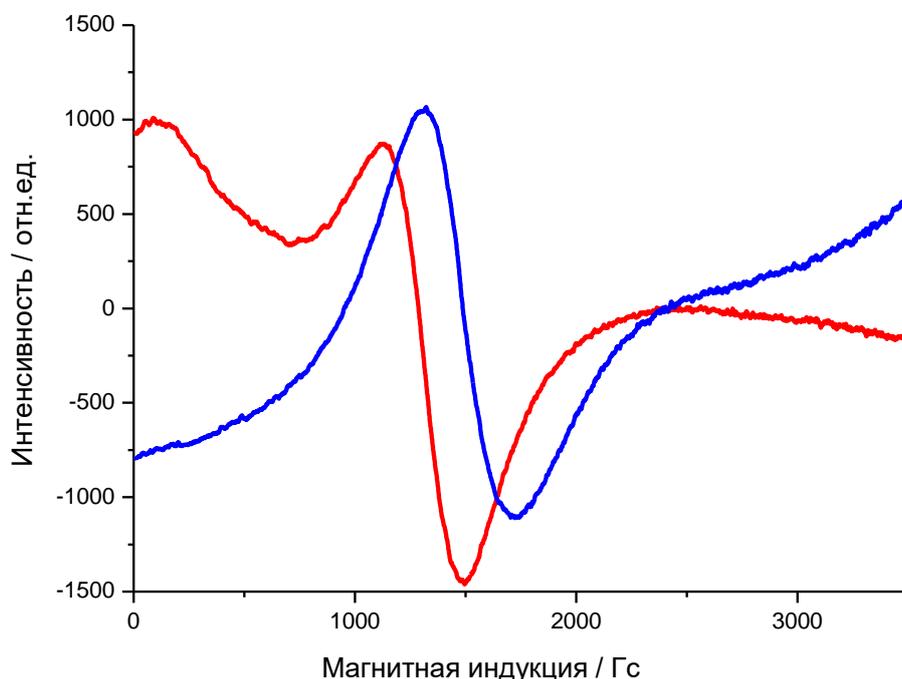


Рисунок 55 – ЭПР-спектр комплекса $[\text{CoBr}_2(\text{bpy})]$ после 10 мин электролиза при силе тока $I = 5.0$ мкА и потенциале рабочего электрода в пределах -1.40 до -1.50 В при 27°C (красная линия – параллельная ориентация, синяя линия – перпендикулярная ориентация по внешнему магнитному полю).

Очевидно, что на ЭПР-спектре имеются сигналы, характеризующие присутствие ферромагнитного резонанса (ФМР), которым обладают суперпарамагнитные наночастицы [335, 336]. Кроме того, температурно-зависимые измерения ЭПР показывают, что линия сигнала ФМР наночастиц Co уширяется при более низких температурах и исчезает при температуре около -253°C , что типично для суперпарамагнитных частиц кобальта [335]. Поворот ячейки из положения 90° в начальное положение 0° дает спектр, идентичный первому измерению в геометрии 0° . Поэтому на изменение характеристик сигнала ФМР влияет форма и магнитокристаллическая анизотропия наночастиц Co, а не самоориентация частиц в магнитном поле. Это означает, что форма анизотропии, как и магнитокристалличность анизотропии, могут определять свойства ферромагнитных частиц.

Таким образом, из полученных результатов ЭПР исследований можно заключить, что генерирование наночастиц Co протекает уже при потенциале первого пика восстановления координационно-ненасыщенного по лиганду комплекса $[\text{CoBr}_2(\text{bpy})]$, соответствующего восстановлению комплекса кобальта(II) до комплекса кобальта(I). Это означает, что механизм образования наночастиц Co в растворе включает в себя реакцию окислительно-восстановительного диспропорционирования восстановленной формы комплекса, в результате которой образуются *бис*-бипиридилный комплекс кобальта $[\text{Co}(\text{bpy})_2]^{2+}$ и наночастицы Co (схема 15) [337].

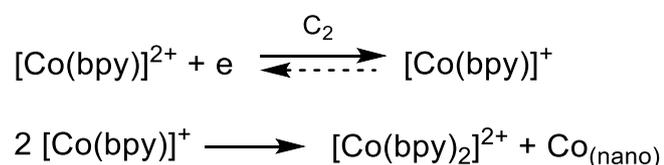


Схема 15 – Предполагаемый механизм образования наноразмерных частиц Co в процессе электрохимического восстановления комплекса $[\text{CoBr}_2(\text{bpy})]$.

Следует отметить, что в наших экспериментах мы не наблюдали образования наночастиц Co для системы с мольным соотношением Co:bpy менее 1:1 при первом катодном пике восстановления ионов кобальта(II). Это объясняется высокой стабильностью образующихся бисхелатных комплексов Co в растворе. Следует отметить, что экспериментально было установлено, что незначительное количество Co НЧ образуется в растворе при мольном отношении Co:bpy = 1:1.5, в то время как дальнейшее повышение концентрации bpy полностью исключает их образование. Следует отметить, что в работе [338] был детально исследован процесс восстановления комплекса $[\text{Co}(\text{bpy})_2]^{2+}$, в результате которого не протекало образования наночастиц, а наблюдалось лишь формирование адсорбированного на поверхности рабочего электрода металлического кобальта. Кроме этого, известно, что комплексные ионы $[\text{Co}(\text{bpy})_n]$, где $n = 2, 3$, гораздо более стабильны и способны к обратимому (квазиобратимому) восстановлению и окислению благодаря высокой делокализации электронов и сильному экранированию центрального атома кобальта [339]. Процесс диссоциации с образованием металлического Co не характерен для данных соединений и протекает крайне медленно.

Детальное исследование с помощью ЭПР рабочего раствора, содержащего наночастицы Co, показало, что линия в наблюдаемом спектре ФМР становится шире в процесса протекания электролиза, что однозначно характеризует суперпарамагнитную природу образующихся наночастиц металла (рисунок 56).

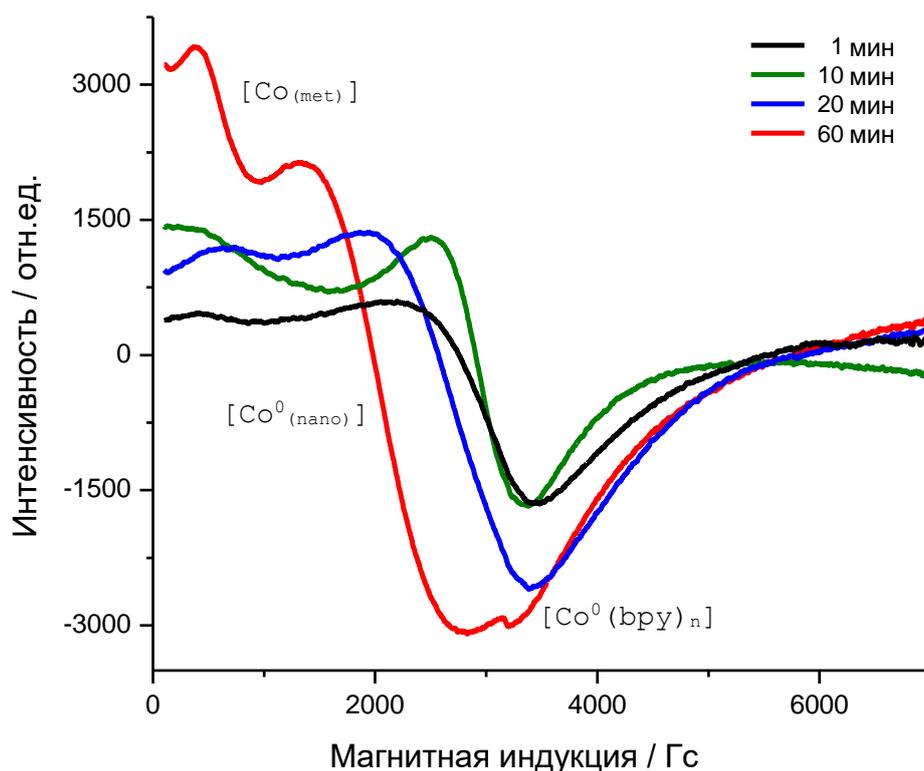


Рисунок 56 – Парамагнитные интермедиаты процесса генерирования наноразмерного кобальта в ЭПР-ячейке после 1, 10, 20 и 60 мин электролиза при силе тока $I = 5.0$ мкА и потенциале рабочего электрода в пределах -1.40 до -1.50 В при 27°C.

Интересно отметить, что со временем протекания электролиза в спектре регистрируется новый сигнал ~ 3200 Гс, относящийся к моноядерному комплексу $[\text{Co}^0(\text{bpy})_n]$ (рисунок 56).

Таким образом, в ходе восстановительного процесса методом *in situ* ЭПР-спектроскопии удалось зафиксировать основные интермедиаты процесса восстановления ионов кобальта(II) в изучаемых условиях в присутствии bpy (рисунок 56). В ЭПР-спектре, записанном после проведения процесса, присутствуют три линии, соответствующие моноядерному комплексу кобальта(0), наноразмерным частицам Co и металлическому Co, осажденному на поверхности рабочего электрода (катода).

Подобные эксперименты с использованием *in situ* ЭПР-спектроскопии были проведены также и для комплексов никеля(II) с бру для исследования процесса генерирования соответствующих наночастиц. Интересно, что в этом случае наблюдался близкий механизм образования наноразмерных частиц никеля. Было обнаружено, что электрохимическое восстановление приводит к образованию наночастиц Ni, которые дают сигналы с $g = 2.24$, шириной = 590 Гс, соответственно (рисунок 57) [337].

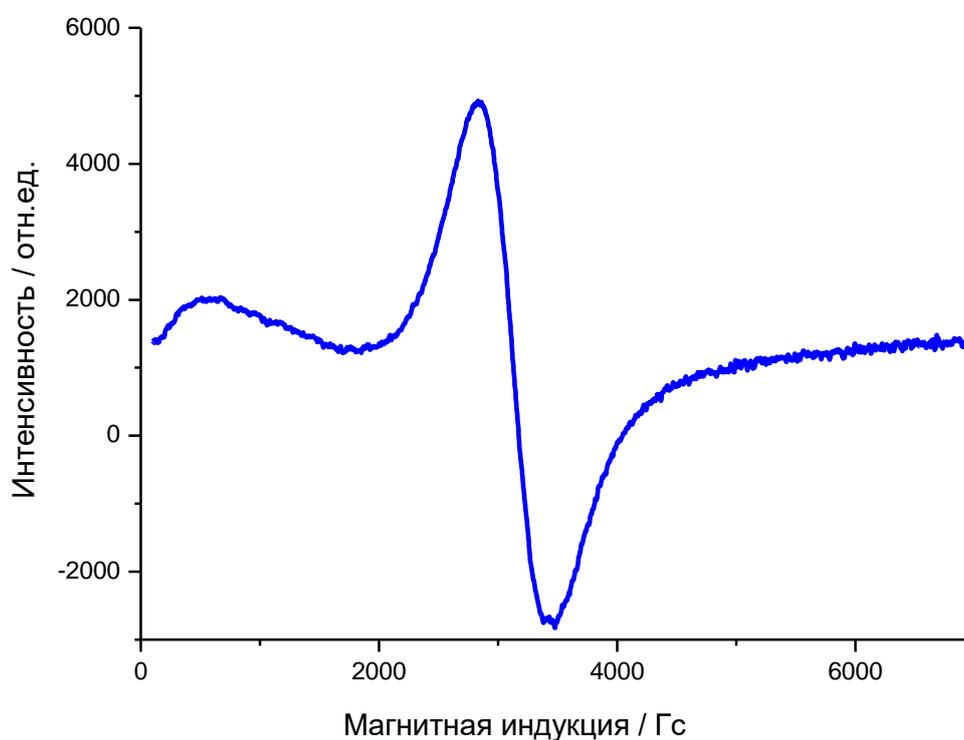


Рисунок 57 – ЭПР-спектр никелевых наночастиц, полученных в ЭПР-ячейке после 90 мин электролиза при силе тока $I = 10.0$ мкА и потенциале рабочего электрода в пределах -1.60 до -1.70 В при 27°C.

Однако, в данном случае образование в растворе Ni НЧ является результатом реакции лигандного обмена с участием координационно-ненасыщенных по бру комплексов никеля(0), образующихся в ходе процесса электрохимического восстановления при потенциалах пика S_2 (рисунок 47, схема 16).

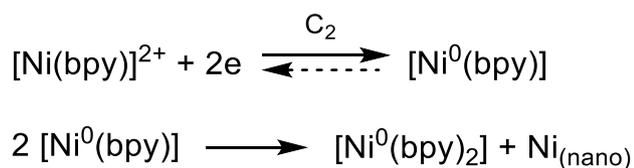


Схема 16 – Предполагаемый механизм образования наноразмерных частиц Ni в процессе электрохимического восстановления комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что электрохимическое генерирование наночастиц кобальта зависит от мольного соотношения Co/bpy в растворе. Так, в случае Co : bpy = 1 : 2 и 1 : 3 образование наночастиц протекает при потенциалах второго пика восстановления комплекса $[\text{Co}(\text{bpy})_n]^+$ ($n = 2,3$), а в случае координационно-ненасыщенных по bpy комплексов кобальта, образование наночастиц имеет место уже при потенциалах системы $[\text{Co}(\text{bpy})]^{2+}/[\text{Co}(\text{bpy})]^+$ (первый пик восстановления комплекса) в результате окислительно-восстановительного диспропорционирования координационно-ненасыщенных по bpy комплексов $[\text{Co}(\text{bpy})]^+$. Также следует отметить, что образование наночастиц никеля является результатом реакции лигандного обмена, протекающей с участием электрохимически генерируемых комплексов $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ в объёме раствора.

3.4 Препаративное генерирование наночастиц кобальта и никеля

Препаративное генерирование наночастиц кобальта и никеля осуществляли в ДМФА в электролизере с разделением анодного и катодного пространств. Растворы для электролиза готовили при совместном растворении безводных бромида кобальта или никеля и bpy в ДМФА (см. раздел 2.4). Полученный рабочий раствор переносили в ячейку, снабжённую электродом из СУ, используемым в качестве катода, и кобальтовым стержнем или никелевой пластиной, используемыми в качестве анода при проведении препаративного генерирования наночастиц кобальта или никеля соответственно. Для осуществления процесса восстановления комплексных ионов кобальта(II) и

никеля(II) через полученный раствор пропускали постоянный ток силой 16.0 мА в течение 30 мин при потенциале рабочего электрода в пределах от -1.20 до -1.40 В, соответствующего потенциалам первого пика восстановления комплексных форм $[\text{CoBr}_2(\text{bpy})]$ и $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$. В случае комплекса кобальта в течение электролиза цвет рабочего раствора изменялся от светло-коричневого до чёрного (рисунок 58). В случае комплексов никеля полученный после электролиза раствор также имел чёрную окраску, а исходный – светло-зелёную.



до электролиза



50% электричества



после электролиза

Рисунок 58 – Фотографии изменения рабочего раствора комплекса кобальта в течение электролиза.

После завершения электролиза аликвота полученного раствора (100-150 мкл) была осторожно перенесена в капилляр в инертной атмосфере, который был герметично запаян и использовался для анализа размеров и форм полученных в ходе восстановительного процесса наночастиц кобальта и никеля при использовании метода МРР (см. раздел 3.5). Для определения выхода образованных наночастиц растворитель частично упаривали, осаждали полученные наночастицы магнитом, декантировали остатки растворителя и промывали полученный остаток ТГФ. Таким образом, в результате проведения препаративного электрохимического процесса удалось получить наночастицы кобальта и никеля с выходами до 76 % и 72 % соответственно. Следует также отметить, что применение ТГФ в качестве растворителя для проведения

электрохимического процесса является затруднительным в силу низкой электропроводности данного растворителя, требующей использования фонового электролита, малых катодных токов и длительного времени электрохимического процесса.

3.5 Анализ наноразмерных частиц методом малоуглового рентгеновского рассеяния

Согласно данным проведенного исследования методом *in situ* ЭПР-спектроскопии в ходе электрохимического процесса происходит образование суперпарамагнитных наночастиц кобальта и никеля, в которых реализуется прямое взаимодействие между атомами металла, обуславливающее возникновение ФМР. Следует также отметить, что ширина линии в ЭПР-спектре коррелирует с размером образующихся наночастиц кобальта и никеля, но не даёт полного представления об истинном размере получаемых частиц. Поэтому, для анализа размеров и форм полученных в результате электрохимического процесса наночастиц Co и Ni был использован метод МРР.

3.5.1 Наночастицы кобальта

Двумерные картины малоуглового рассеяния, полученные для двух приготовленных в одинаковых условиях образцов кобальта **1** и **2**, соответствуют рассеянию изотропных гетерогенных систем, что следует из равномерного распределения интенсивности вокруг первичного рентгеновского пучка на рисунке 59 (А). Интегрирование двумерных дифракционных картин позволило получить кривые угловой зависимости интенсивности малоуглового рассеяния образцов, приведенные на рисунке 59 (В). Для сравнения на рисунке показаны кривые рассеяния растворов исследуемых образцов до вычитания фонового рассеяния и кривая рассеяния чистого ДМФА в стеклянном капилляре.

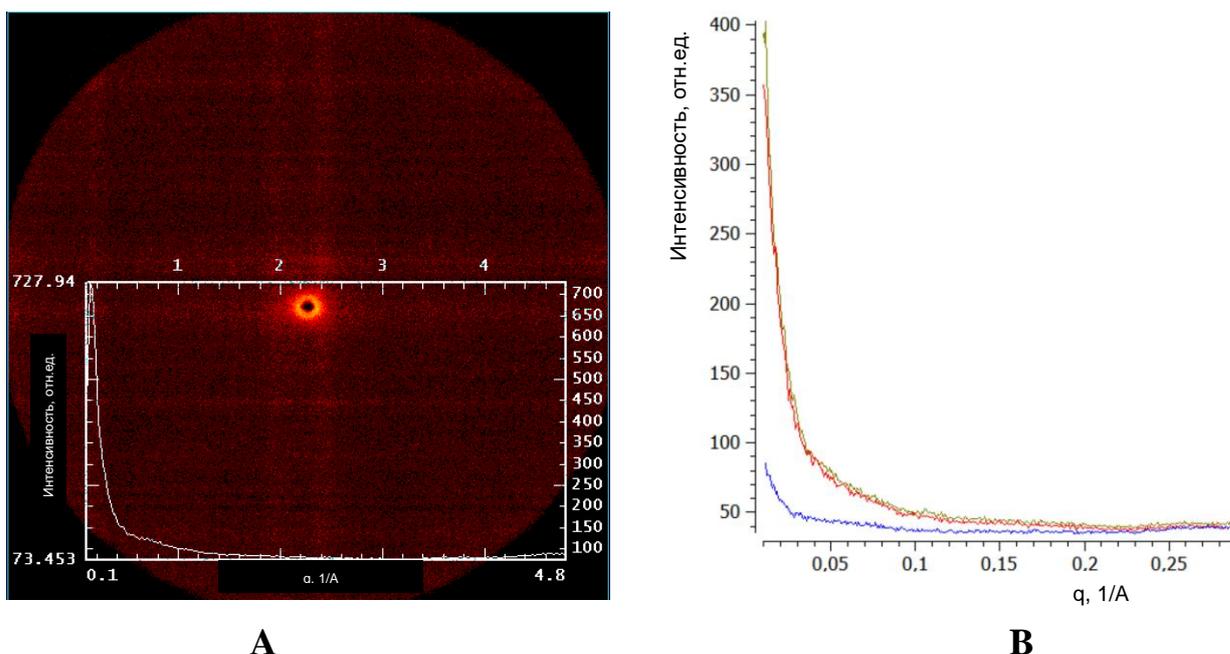


Рисунок 59 – Двумерные картины малоуглового рассеяния образца **1** (А); кривые зависимости интенсивности малоуглового рассеяния I от величины вектора рассеяния $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, где λ - длина волны падающего рентгеновского луча: образец **1** (красная кривая), образец **2** (зеленая кривая) и ДМФА (синяя кривая) (В).

Согласно данным МРР оба образца сгенерированных наночастиц Co в растворах характеризуются практически одинаковыми двумерными картинами рассеяния. Довольно высокая интенсивность рассеяния свидетельствует о неоднородности образцов и указывает на наличие в растворах случайно ориентированных частиц, размерные характеристики которых соответствуют информационной области метода МРР (1-100 нм) [340]. Резкое увеличение интенсивности в области самых малых значений углов рассеяния (рисунок 59 (В)) указывает на образование агрегатов из полученных наночастиц Co .

Известно, что для описания морфологии исследуемых систем и определения формы рассеивающих частиц по данным МРР анализируются различного типа степенные зависимости интенсивности рассеяния, позволяющие выделить на графиках линейные участки в их начальных частях. В частности, для монодисперсных сферических частиц анализируется график логарифма интенсивности $\ln(I)$ от квадрата волнового вектора q^2 .

Одной из важных структурных характеристик, получаемых из анализов степенных зависимостей, является радиус инерции частиц R_g [341]. Этот размерный параметр равен квадратному корню из квадрата среднего расстояния всех рассеивателей от центра частицы. Для систем невзаимодействующих частиц в области Гинье (т.е. в области величин, превышающих характерный размер частиц, что соответствует $q \cdot R_g < 1$) линейное приближение на графике $\ln(I)$ относительно q^2 можно использовать для определения интенсивности рассеяния $I(0)$ при $q = 0$ (в абсолютном масштабе $I(0)$ является квадратом числа электронов в частице) и радиуса инерции частиц R_g . Кроме того, анализируя степенные зависимости иного рода, для сильно анизотропных частиц можно определить из значения радиуса инерции параметры, связанные с длиной частиц и их поперечным сечением.

В случае исследованных нами систем 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 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 5), 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 в соответствии с работой [342] 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 60 показаны соответствующие кривые на графике Гинье для сильно вытянутых частиц ($\ln(qI)$ от q^2) для двух образцов. Рассчитанные параметры полученных наночастиц сведены в таблицу 5.

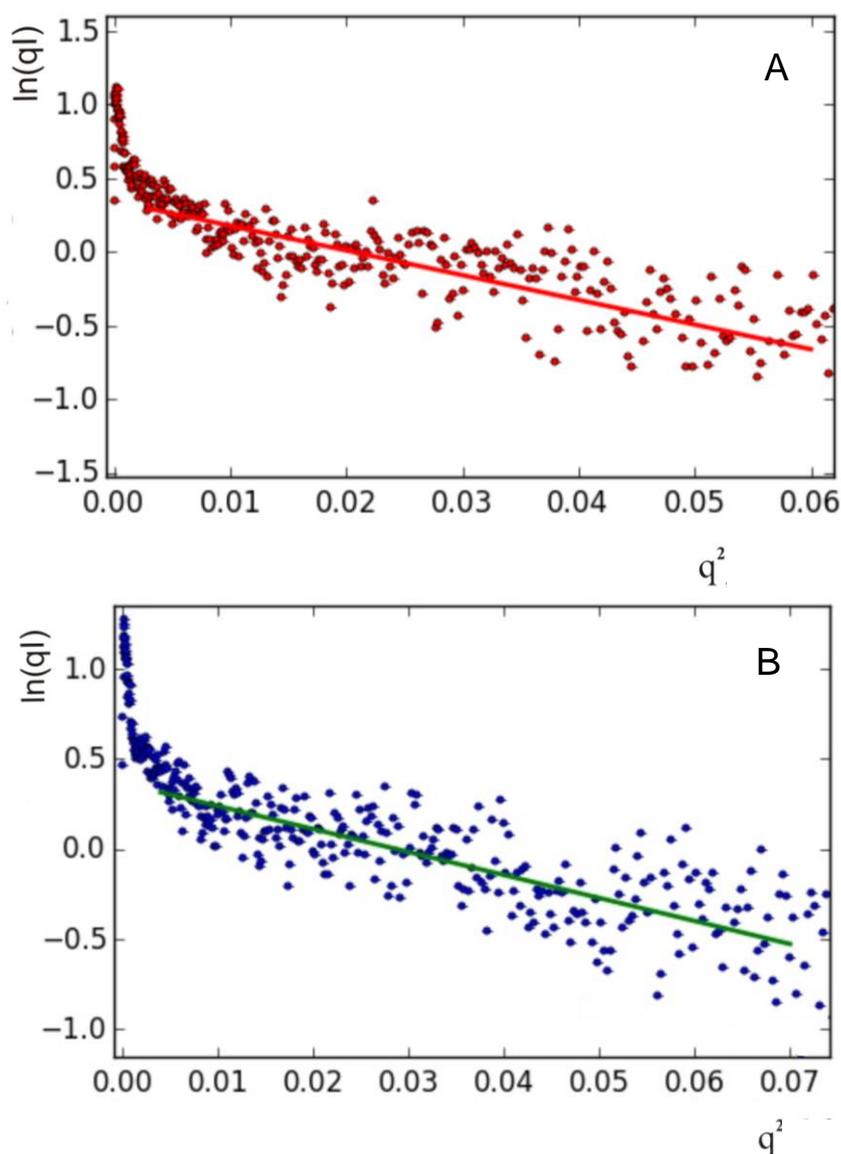


Рисунок 60 – Графики данных МРР, зависимости $\ln(qI)$ от q^2 , для образцов **1** (А) и **2** (В), прямыми линиями показаны участки линейной корреляции.

Интересно отметить, что анализ поведения кривых МРР в области наибольших значений волнового вектора q позволяет получить информацию, касающуюся строения поверхности подобных наночастиц. Так, представление кривых малоуглового рассеяния в двойном логарифмическом масштабе указывает на наличие линейных участков, что является в определенной степени подтверждением фрактальной природы исследуемых наночастиц. Вероятно, что образование данных наночастиц кобальта не сопровождается их кристаллизацией, а приводит к образованию металлических нанокластеров с фрактальной

поверхностью. Расчеты фрактальной размерности согласно общепринятым методикам [343] указывают на величины 1.55-1.58, что характерно для частиц с рыхлой развитой поверхностью.

Таблица 5. 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.

В результате данных проведённого анализа было установлено, что процесс сильной агрегации протекает в растворе с образованием более крупных ассоциатов, это также подтверждается макромасштабным электролизом в спектроэлектрохимической ячейке ЭПР, где происходит осаждение кобальтовых наночастиц на рабочем электроде или стеклянных стенках ячейки ЭПР. Действительно, исследование системы с помощью электронной микроскопии после выдерживания раствора в инертной атмосфере в течение 4 ч показало, что образующиеся Со НЧ способны агрегировать с образованием стабильных сферических ассоциатов со средним диаметром от 15 до 25 мкм (рисунок 61).

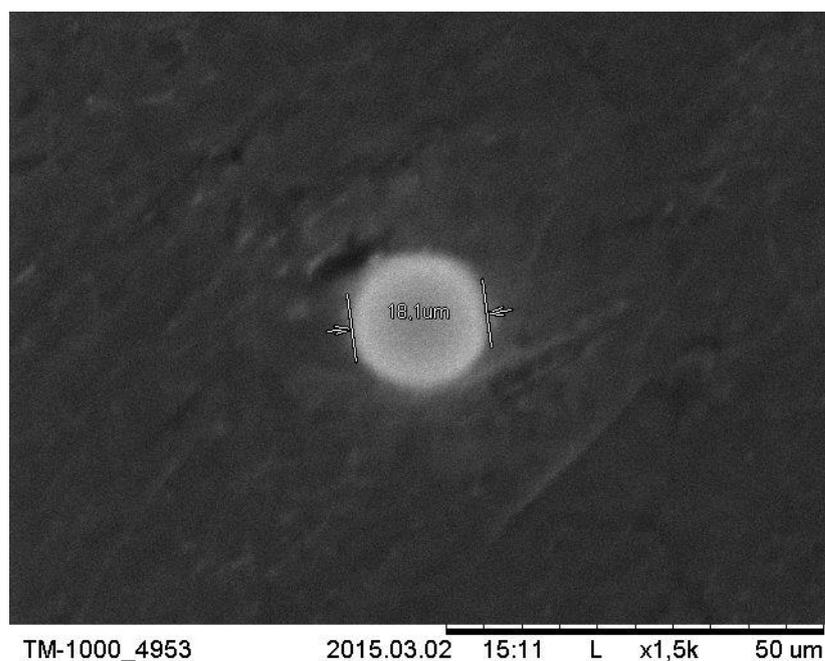
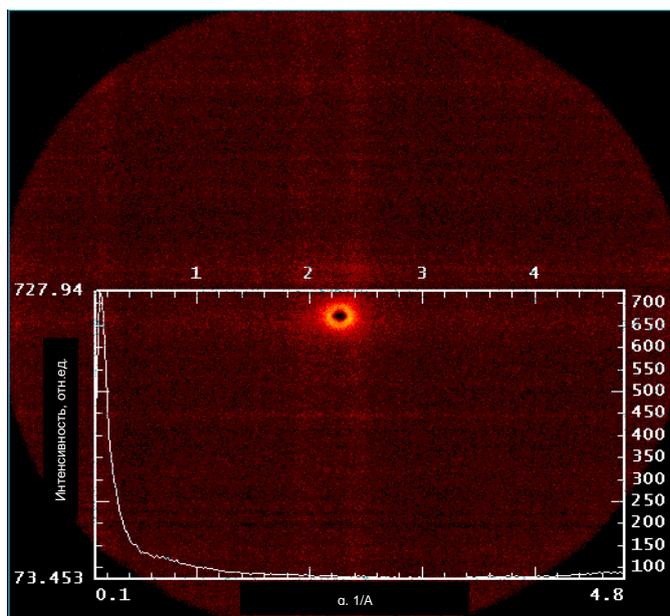


Рисунок 61 – СЭМ-изображение сферических ассоциатов, образованных наночастицами Co.

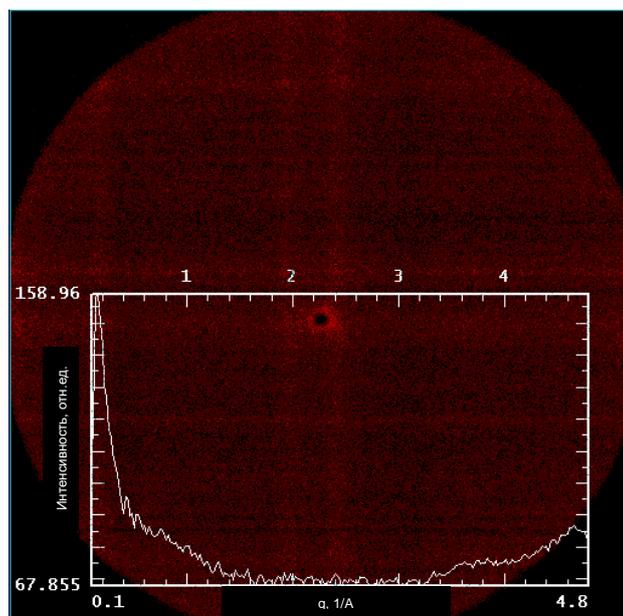
Таким образом, по данным анализа МРР образцов, полученных в процессе электрохимического восстановления комплекса $[\text{CoBr}_2(\text{bpy})]$, было обнаружено, что в растворе присутствуют цилиндрические наноразмерные частицы Co со средним диаметром 9-10 нм и средней длиной 30-32 нм, способные к самоагрегации с образованием микрометровых ассоциатов.

3.5.2 Наночастицы никеля

Полученные двумерные картины малоуглового рассеяния образцов, представляющих собой системы, содержащие наночастицы никеля в ДМФА, полученные в ходе электрохимического восстановления, также соответствуют рассеянию от изотропных гетерогенных систем, о чём свидетельствует равномерное распределение интенсивности вокруг первичного пучка рентгеновских лучей на рисунке 62 (А). Для сравнения на рисунке 62 (В) приведена дифрактограмма рассеяния ДМФА.



А



В

Рисунок 62 – Двумерные картины малоуглового рассеяния образца **1** (А) и ДМФА (В).

Интегрирование двумерных дифракционных картин позволило получить кривые зависимости малоуглового рассеяния для трёх исследованных образцов (рисунок 63).

Из представленных рисунков видно, что в данной серии образцов по мере увеличения времени воздействия тока интенсивность и угловая протяженность малоуглового рассеяния изменяются нелинейно – интегральные характеристики рассеяния достигают наибольших значений для образца **2** с промежуточным временем воздействия, а для образцов **1** и **3** практически становятся эквивалентными. При этом резкое возрастание интенсивности рассеяния в области самых малых углов рассеяния свидетельствует о возможном образовании агрегатов частиц исследуемой фазы во всех трёх образцах.

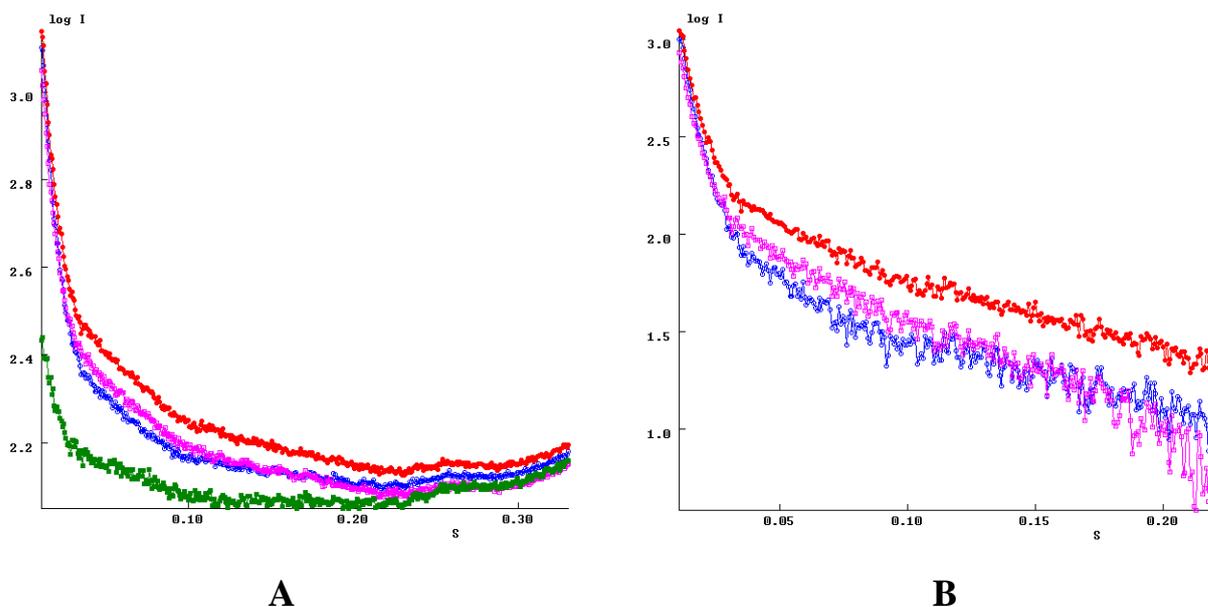


Рисунок 63 – Кривые зависимости интенсивности малоуглового рассеяния I от величины вектора рассеяния q ($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, где λ - длина волны падающего рентгеновского луча) образца **1** (синяя кривая), образца **2** (красная кривая), образца **3** (фиолетовая кривая) и ДМФА (зелёная кривая) в логарифмическом масштабе до вычета фонового рассеяния ДМФА (А) и после вычета (В).

Для определения формы рассеивающих частиц и радиуса инерции анализировались графики логарифма интенсивности $\ln(I)$ от квадрата волнового вектора q . Наличие прямолинейного участка на графике $\ln(I)$ от q^2 свидетельствует в пользу предположения о сферической форме частиц в растворах. Корреляционный анализ таких линейных участков методом наименьших квадратов позволяет определить эффективные радиусы инерции частиц и эффективный радиус частиц в предположении их сферичности [344].

Анализ кривых рассеяния на графиках Гинье для трёх исследованных образцов указывает на возможность выбора двух линейных участков на всех кривых рассеяния, что может свидетельствовать в пользу бимодального характера распределения частиц по размерам [345]. На рисунке 64 показаны графики Гинье для образца **2**.

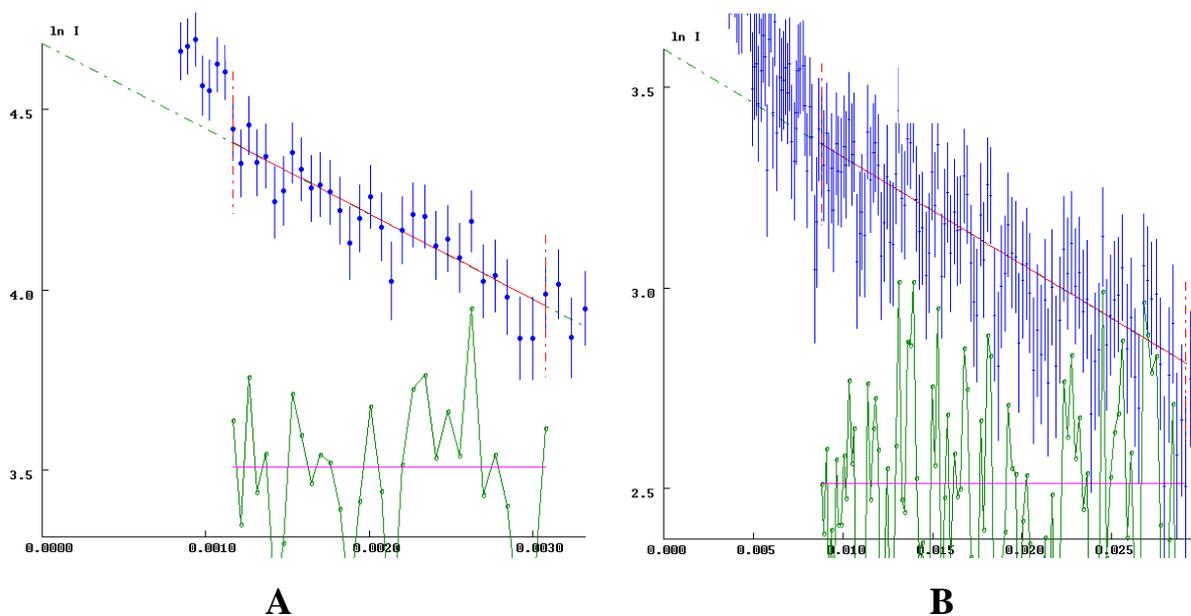


Рисунок 64 – Графики Гинье (А, В) для образца 2.

Таким образом, было найдено, что в растворах образцов присутствуют, по крайней мере, два типа наночастиц: более крупные с радиусом инерции R_g в области величин 2.4-2.7 нм и небольшие, с R_g^* порядка 1.0 нм (таблица 6).

Таблица 6. Рассчитанные параметры для образцов 1, 2 и 3.

Параметры	1	2	3
R_g , нм	2.67	2.42	2.69
R_g^* , нм	0.89	0.98	1.1
Радиус первичных глобулярных частиц, нм	3.45	3.12	3.47
Радиус вторичных глобулярных частиц, нм	1.14	1.27	1.46

R_g - радиус инерции первичных частиц;

R_g^* - радиус инерции вторичных частиц.

Следует отметить, что размеры наночастиц рассчитаны исходя из сферического приближения. К тому же исследуемые образцы являются полидисперсными системами, поэтому указанные эффективные значения могут являться значениями, близкими к предельным величинам распределения по

размерам. Полученные размеры сферических никелевых наночастиц составляют от 3 до 7 нм.

Таким образом, в ходе проведенных исследований и на основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что электрохимическое восстановление ионов кобальта(II) и никеля(II) в присутствии стабилизирующего лиганда – 2,2'-бипиридила приводит к образованию цилиндрических наночастиц кобальта (диаметр 9-10 нм, длина 30-32 нм) и сферических наночастиц никеля (диаметр 3-7 нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан новый метод генерирования наноразмерных частиц кобальта и никеля путём электрохимического восстановления координационно-ненасыщенных по 2,2'-бипиридилу (bpy) комплексов металла(II). Экспериментально установлено, что образование наноразмерных металлических частиц является результатом реакций диспропорционирования и лигандного обмена с участием восстановленных форм $[\text{Co}(\text{bpy})]^+$ и $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ 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 стабилизации 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.

Список сокращений и условных обозначений

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ГПУ – гексагональная плотноупакованная кристаллическая решётка

ГЦК – гранецентрированная кубическая кристаллическая решётка

ГЭЦ – гидроксипропилцеллюлоза

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ДРС – динамическое рассеяние света

ДТА – дифференциальный термический анализ

ИЖ – ионная жидкость

ИК – инфракрасная спектроскопия

МДМ – молекулярно-динамическое моделирование

МРР – малоугловое рентгеновское рассеяние

НЧ – наноразмерные частицы

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПВП – поли-*N*-винил-2-пирролидон

ПГ – пропиленгликоль

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СУ – стеклоуглеродный электрод

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТАФ – тетрааминофталоцианин

ТГ – термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

УФ – ультрафиолетовый спектральный диапазон

ФМР – ферромагнитный резонанс

ИК-Фурье – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЭГ – этиленгликоль

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

AAS – атомно-абсорбционная спектроскопия

асас – 2,4-пентандион (ацетилацетон)

АОТ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия

ВМI·NTf₂ – 1-n-бутил-3-метилимидазолий-N-бис(трифторметансульфонил)имидат

brу – 2,2'-бипиридил

C₁C_nIm NTf₂ – 1-алкил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид

CHCA – α-циано-4-гидроксикоричная кислота

COD – 1,5-циклооктадиен

DCTB – *транс*-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил

DHB – 2,5-дигидроксибензойная кислота

DMI·BF₄ – 1-*n*-децил-3-метилимидазолий тетрафторборат

e⁻_{solv} – сольватированный электрон

EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

EELS – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

EHAS – этанол-гидразин-щелочная система

ESI – ионизация распылением в электрическом поле

ESI TOF MS – времяпролетная масс-спектрометрия с ионизационным электрораспылением

ICP-MS – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Na-PA – полиакрилат натрия

MALDI – матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация

Mes – 2,4,6-триметилфенил

OA – олеиновая кислота

OAm – олеиламин

ODA – октадециламин

OER – реакция выделения кислорода

OMC – упорядоченный мезопористый углерод

SAED – электронная дифракция выбранной области

SERS – поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия

SQUID – сверхчувствительный сверхпроводящий магнетометр

TDMI-NTf₂ – N-бис(трифторметансульфонил)имидат 1-н-тетрадецил-3-метилимидазолий

Tipp – 2,4,6-триизопропилфенил

TOP – триоктилфосфин

TOPO – триоктилфосфиноксид

TRP – трифенилфосфин

TRPTS – трис(3-сульфофенил)фосфинтринатриевая соль

UV-Vis – ультрафиолетовая видимая спектроскопия

WAXS – широкоугольная дифракция рентгеновских лучей

XRD – порошковая рентгеновская дифракция

Список литературы

1. Chen, G. Nanochemistry and nanomedicine for nanoparticle-based diagnostics and therapy/ G. Chen, I. Roy, C. Yang, P.N. Prasad // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – P. 2826-2885.
2. Pagliaro, M. Advancing nanochemistry education / M. Pagliaro // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21. – P. 11931-11936.
3. Chen, G. Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics / G. Chen, J. Seo, C. Yang, P.N. Prasad // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 8304-8338.
4. Zhang, J. Our contributions in nanochemistry for antibiosis, electrocatalyst and energy storage materials / J. Zhang, J. Xu, Y. Wang, H. Xue, H. Pang // *Chem. Rev.* – 2018. – V. 18. – P. 91-104.
5. Wouters, D. Nanolithography and nanochemistry: probe-related patterning techniques and chemical modification for nanometer-sized devices / D. Wouters, U.S. Schubert // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 2480-2495.
6. Levy, L. Nanochemistry: synthesis and characterization of multifunctional nanoclinics for biological applications / L. Levy, Y. Sahoo, K.-S. Kim, E.J. Bergey, P.N. Prasad // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14(9). – P. 3715-3721.
7. Chen, G. Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics / G. Chen, H. Qiu, P.N. Prasad, X. Chen // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – P. 5161-5214.
8. Martínez-Araya, J.I. Computational nanochemistry report on the Oxicams- Conceptual DFT indices and chemical reactivity / J.I. Martínez-Araya, G. Salgado-Morán, D. Glossman-Mitnik // *J. Phys. Chem. B* – 2013. – V. 117. – P. 6339-6351.
9. Buchachenko, A.L. Nanochemistry and Magnetism / A.L. Buchachenko // *Russ. J. Phys. Chem. A* – 2009. – V. 83(10). – P. 1637-1642.
10. Chen, G. Nanophotonics and nanochemistry: controlling the excitation dynamics for frequency up- and down-conversion in lanthanide-doped nanoparticles / G. Chen, C. Yang, P.N. Prasad // *Acc.Chem. Res.* – 2013. – V. 46(7). – P. 1474-1486.

11. Sun, Y. Ultrathin two-dimensional inorganic materials: new opportunities for solid state nanochemistry / Y. Sun, S. Gao, F. Lei, C. Xiao, Y. Xie // *Acc.Chem. Res.* – 2015. – V. 48. – P. 3-12.
12. Ozin, G.A. Nanochemistry: What is next? / G.A. Ozin, L. Cademartiri // *Small.* – 2009. – V. 5(11). – P. 1240-1244.
13. Бучаченко, А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л. Бучаченко // *Успехи химии.* – 2003. – Т. 72. – № 5. – С. 419-437.
14. Сергеев, Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии / Г.Б. Сергеев // *Рос. хим. журн.* – 2002. – Т. XLVI. – № 5. – С. 22-29.
15. Schmid, G. Nanoparticles: from theory to application / G. Schmid. – New York: Wiley Interscience, 2004. – 443 pp.
16. Ashoori, R.C. Electrons in artificial atoms / R.C. Ashoori // *Nature.* – 1996. – V. 379. – P. 413-419.
17. Polte, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective / J. Polte // *CrystEngComm.* – 2015. – V. 17. – P. 6809-6830.
18. Yan, N. Nanometallic chemistry: deciphering nanoparticle catalysis from the perspective of organometallic chemistry and homogeneous catalysis / N. Yan, Y. Yuan, P.J. Dyson // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 13294-13304.
19. Liu, X. Compared catalytic efficiency of click-dendrimer-stabilized late transition metal nanoparticles in 4-nitrophenol reduction / X. Liu, J. Ruiz, D. Astruc // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2018. – V. 28. – P. 399-406.
20. Peng, G. Adsorbate diffusion on transition metal nanoparticles / G. Peng, M. Mavrikakis // *Nano Lett.* – 2015. – V. 15. – P. 629-634.
21. Scholten, J.D. Transition metal nanoparticle catalysis in ionic liquids / J.D. Scholten, B.C. Leal, J. Dupont // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2. – P. 184-200.
22. Kim, Y. Activation energies of plasmonic catalysts / Y. Kim, D.D. Torres, P.K. Jain // *Nano Lett.* – 2016. – V. 16. – P. 3399-3407.
23. Campbell, C.T. The energetics of supported metal nanoparticles: relationships to sintering rates and catalytic activity / C.T. Campbell // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – V. 46(8). – P. 1712-1719.

24. Borchardt, L. Transition metal loaded silicon carbide-derived carbons with enhanced catalytic properties / L. Borchardt, F. Hasche, M.R. Lohe, M. Oschatz, F. Schmidt, E. Kockrick, C. Ziegler, T. Lescouet, A. Bachmatiuk, B. Buchner, D. Farrusseng, P. Strasser, S. Kaskel // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 1861-1870.
25. Yang, L. Transition-metal-ion-mediated polymerization of dopamine: mussel-inspired approach for the facile synthesis of robust transition-metal nanoparticle–graphene hybrids / L. Yang, J. Kong, D. Zhou, J.M. Ang, S.L. Phua, W.A. Yee, H. Liu, Y. Huang, X. Lu // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – P. 7776-7783.
26. Guisbiers, G. Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles / G. Guisbiers, G. Abudukelimu, D. Hourlier // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – V. 6. – P. 396-401.
27. Vijayaprasath, G. Comparative study of structural and magnetic properties of transition metal (Co, Ni) doped ZnO nanoparticles / G. Vijayaprasath, R. Murugan, T. Mahalingam, G. Ravi // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2014. – P. 7205-7213.
28. Kumar, S. Magnetic and structural characterization of transition metal co-doped CdS nanoparticles / S. Kumar, S. Kumar, S. Jain, N.K. Verma // *Appl. Nanosci.* – 2012. – V. 2. – P. 127-131.
29. Pereira, C. Superparamagnetic MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) nanoparticles: tuning the particle size and magnetic properties through a novel one-step coprecipitation route / C. Pereira, A.M. Pereira, C. Fernandes, M. Rocha, R. Mendes, M.P. Fernandez-Garcia, A. Guedes, P.B. Tavares, J.-M. Greneche, J.P. Araujo, C. Freire // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 24. – P. 1496-1504.
30. Lin, X.-M. Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles / X.-M. Lin, A.C.S. Samia // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – V. 305. – P. 100-109.
31. Issa, B. Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications / B. Issa, I.M. Obaidat, B.A. Albiss, Y. Haik // *Int. J. Mol. Sci.* – 2013. – V. 14. – P. 21266-21305.
32. Akbarzadeh, A. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine / A. Akbarzadeh, M. Samiei, S. Davaran // *Nanoscale Res. Lett.* – 2012. – V. 7. – P. 144-157.

33. Hu, H. Synthesis and properties of transition metals and rare-earth metals doped ZnS nanoparticles / H. Hu, W. Zhang // *Opt. Mater.* – 2006. – V. 28. – P. 536-550.
34. Meyers, M.A. Mechanical properties of nanocrystalline materials / M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson // *Prog. Mater. Sci.* – 2006. – V. 51. – P. 427-556.
35. Guo, D. Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications / D. Guo, G. Xie, J. Luo // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2015. – V. 47. – N. 013001.
36. Wobbe, M.C.C. Chemical trends in the optical properties of rocksalt nanoparticles / M.C.C. Wobbe, M.A. Zwijnenburg // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 28892-28900.
37. Hu, Y. The structural, magnetic and optical properties of TMn@(ZnO)₄₂ (TM = Fe, Co and Ni) heteronanostructure / Y. Hu, C. Ji, X. Wang, J. Huo, Q. Liu, Y. Song // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7. – P. 28892-28900.
38. Anandha babu, G. Magnetic evolution in transition metal-doped Co_{3-x}M_xO₄ (M = Ni, Fe, Mg and Zn) nanostructures / G. Anandha babu, G. Ravi // *Appl. Phys. A.* – 2016. – P. 122-177.
39. Arda, L. Structural and mechanical properties of transition metals doped ZnMgO nanoparticles / L. Arda, O. Ozturk, E. Asikuzun, S. Ataoglu // *Powder Technol.* – 2013. – V. 235. – P. 479-484.
40. Willing, S. Metal nanoparticle film based room temperature Coulomb transistor / S. Willing, H. Lehmann, M. Volkmann, C. Klinke // *Nano-Struct. Nano-Objects.* – 2018. – V. 14. – P. 19-48.
41. Quan, C. Influence of transition metal element (Co, Ni, Cu) doping on structural, electrical and magnetic properties of Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO₃ nanoparticles / C. Quan, Z. Qin, Y. Zhu, Z. Wang, J. Zhang, W. Mao, X. Wang, J. Yang, X. Li, W. Huang // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2017. – V. 28. – P. 3278-3284.
42. Parida, P. The electronic and magnetic properties of a few transition-metal clusters / P. Parida, A. Kundu, S.K. Pati // *J. Clust. Sci.* – 2009. – V. 20. – P. 355-364.
43. Jawoor, S.S. Green synthesis of nano sized transition metal complexes containing heterocyclic Schiff base: Structural and morphology characterization and bioactivity

- study / S.S. Jawoor, S.A. Patil, M. Kumbar, P.B. Ramawadgi // *J. Mol. Struct.* – 2018. – V. 1164. – P. 378-385.
44. Shin, Y. Simple preparation and stabilization of nickel nanocrystals on cellulose nanocrystal / Y. Shin, I.-T. Bae, B.W. Arey, G.J. Exarhos // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61. – P. 3215-3217.
45. Wang, J. Nanomaterial-based electrochemical biosensors / J. Wang // *Analyst.* – 2005. – V. 130. – P. 421-426.
46. Auffan, M. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective / M. Auffan, J. Rose, J.-Y. Bottero, G.V. Lowry, J.-P. Jolivet, M.R. Wiesner // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – V. 4. – P. 634-702.
47. Azam, A. Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study / A. Azam, A.S. Ahmed, M. Oves, M.S. Khan, S.S. Habib, A. Memic // *Int. J. Nanomed.* – 2012. – V. 7. – P. 6003-6009.
48. Ojea, M.J.H. Nanoparticles of Ni(II) and Co(II) metallo-organic molecular materials / M.J.H. Ojea, A.P. Balague, D.R. Maneru, E.C. Sanudo // *J. Nanoparticle Res.* – 2014. – V. 16. – P. 2209-2217.
49. Gusev, A.I. Nanocrystalline materials: monograph / A.I. Gusev, A.A. Rempel. – Cambridge Int. Science Publish., 2004. – 347 pp.
50. Гусев, А.И.. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.
51. Ying, J.Y.-R. Nanocrystalline materials: monograph / J.Y.-R. Ying. – New York: Academic Press, 2001. – 350 pp.
52. Fu, F. Electron- and hydride-reservoir organometallics as precursors of catalytically efficient transition metal nanoparticles in water / F. Fu, Q. Wang, R. Ciganda, A.M. Martinez-Villacorta, A. Escobar, S. Moya, E. Fouquet, J. Ruiz, D. Astruc // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24. – P. 6645-6653.
53. Huang, X. Transition metal (Co, Ni) nanoparticles wrapped with carbon and their superior catalytic activities for the reversible hydrogen storage of magnesium

- hydride / X. Huang, X. Xiao, W. Zhang, X. Fan, L. Zhang, C. Cheng, S. Li, H. Ge, Q. Wang, L. Chen // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19. – P. 4019-4029.
54. Kleibert, A. Structure and magnetic moments of massfiltered deposited nanoparticles / A. Kleibert, J. Passig, K.-H. Meiwes-Broer, M. Getzlaff, J. Bansmann // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – N. 114318.
55. Narayanan, R. Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability / R. Narayanan, M.A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 12663-12676.
56. Rao, C.N.R. Metal nanoparticles, nanowires, and carbon nanotubes / C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, P.J. Thomas // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – V. 72. – P. 21-33.
57. Prodi, L. Luminescent chemosensors: from molecules to nanoparticles / L. Prodi // *New J. Chem.* – 2005. – V. 29. – P. 20-31.
58. Azar, A.R.J. Novel magnetic nanomaterials: Synthesis, characterization and study of their catalytic application /, S. Mohebbi // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – V. 168. – P. 85-94.
59. Klajn, R. Metal nanoparticles functionalized with molecular and supramolecular switches / R. Klajn, L. Fang, A. Coskun, M.A. Olson, P.J. Wesson, J.F. Stoddart, B.A. Grzybowski // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 4233-4235.
60. Balazs, A.C. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet / A.C. Balazs, T. Emrick, T.P. Russell // *Science.* – 2006. – V. 314(5802). – P. 1107-1110.
61. You, C.-C. Engineering the nanoparticle–biomacromolecule interface / C.-C. You, A. Verma, V.M. Rotello // *Soft Matter.* – 2006. – V. 2. – P. 190-204.
62. Barth, J.V. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces // J.V. Barth, G. Costantini, K. Kern // *Nature.* – 2005. – V. 437. – P. 671-681.
63. Liu, X. Surface activation of transition metal nanoparticles for heterogeneous catalysis: what we can learn from molecular dynamics / X. Liu, X. Wen, R. Hoffmann // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – P. 3365-3375.

64. Kim, K.-R. Improvement in methanogenesis by incorporating transition metal nanoparticles and granular activated carbon composites in microbial electrolysis cells / K.-R. Kim, J. Kang, K.-J. Chae // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2017. – V. 42. – P. 27623-27629.
65. Marin-Flores, O. Nanoparticle molybdenum dioxide: A highly active catalyst for partial oxidation of aviation fuels / O. Marin-Flores, T. Turba, C. Ellefson, K. Wang, J. Breit, J. Ahn, M.G. Norton, S. H // *Appl. Catal. B.* – 2010. – V. 98. – P. 186-192
66. Lu, A.-H. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / A.-H. Lu, E.L. Salabas, F.Schuth // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 1222-1244.
67. Santos, F.C.F. Hazard assessment of nickel nanoparticles in soil – the use of a full life cycle test with *enchytraeus crypticus* / F.C.F. Santos, S.I.L. Gomes, J.J. Scott-Fordsmand, M.J.B. Amorim // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2017. – V. 36. – P. 2934-2941.
68. Mahamallik, P. Degradation of textile wastewater by modified photo-Fenton process: Application of Co(II) adsorbed surfactant-modified alumina as heterogeneous catalyst / P. Mahamallik, A. Pal // *J. Environ. Eng.* – 2017. – V. 5. – P. 2886-2893.
69. Gad, N. Effect of cobalt on growth and yield of fenugreek plants / N. Gad, M.R. Abdel-Moez // *Int.J. ChemTech Res.* – 2015. – V. 8(11). – P. 85-92.
70. Kajiwara, K. Peony root extract upregulates transthyretin and phosphoglycerate mutase in mouse cobalt focus seizure / K. Kajiwara, K. Sunaga, T. Tsuda, A. Sugaya, E. Sugaya, M. Kimura // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2008. – V. 371. – P. 375-379.
71. Campbell, F.C. Elements of metallurgy and engineering alloys / F.C. Campbell. – Ohio: ASM International, 2008. – 655 pp.
72. Hawkins, M. Why we need cobalt / M. Hawkins // *Appl. Earth Sci.* – 2001. – V. 110(2). – P. 66-70.

73. Armstrong, R.D. Some effects of the addition of cobalt to the nickel hydroxide electrode / R.D. Armstrong, G.W.D. Briggs, E.A. Charles // *J. Appl. Electrochem.* – 1988. – V. 18(2). – P. 215-219.
74. Inokawa, H. Synthesis of nickel nanoparticles with excellent thermal stability in micropores of zeolite / H. Inokawa, M. Maeda, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake, T. Ichikawa, Y. Kojima, H. Miyaoka // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2013. – V. 33(5). – P. 54-70.
75. Blaser, H.-U. Progress in enantioselective catalysis assessed from an industrial point of view / H.-U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2005. – V. 231. – P. 1-20.
76. Yin, S.F. A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications / S.F. Yin, B.Q. Xu, X.P. Zhou, C.T. Au // *Appl. Catal. A Gen.* – 2004. – V. 277. – P. 1-9.
77. Busca, G. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors / G. Busca, U. Costantino, T. Montanari, G. Ramis, C. Resini, M. Sisani // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2010. – V. 35(11). – P. 5356-5366.
78. Liberatori, J.W.C. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts / J.W.C. Liberatori, R.U. Ribeiro, D. Zanchet, F.B. Noronha, J.M.C. Bueno // *Appl. Catal. A Gen.* – 2007. – V. 327. – P. 197-204.
79. Gao, Y. Nanoporous metals for heterogeneous catalysis: following the success of Raney nickel / Y. Gao, Y. Ding // *Chem. Eur. J.* – 2020. – V. 26. – P. 8845-8856.
80. Maity, D. Synthesis of HPMC stabilized nickel nanoparticles and investigation of their magnetic and catalytic properties / D. Maity, M.M.R. Mollick, D. Mondal, B. Bhowmick, S.K. Neogi, A. Banerjee, S. Chattopadhyay, S. Bandyopadhyay, D. Chattopadhyay // *Carbohydr. Polym.* – 2013. – V. 98. – P. 80-88.
81. Huang, J. Catalytic supercritical water gasification of glucose with in-situ generated nickel nanoparticles for hydrogen production / J. Huang, C. Zhu, X. Lian, H. Feng, J. Sun, L. Wang, H. Jin // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2019. – V. 44(38). – P. 21020-21029.

82. Fiore, A.M. Mild and efficient synthesis of secondary aromatic amines by one-pot stepwise reductive amination of arylaldehydes with nitroarenes promoted by reusable nickel nanoparticles / A.M. Fiore, G. Romanazzi, M. M. Dell'Anna, M. Latronico, C. Leonelli, M. Mali, A. Rizzuti, P. Mastrorilli // *Mol. Cat.* – 2019. – V. 476. – P. 110507-1100523.
83. Sharma, S. Application of BICOVOX catalyst for hydrogen production from ethanol / S. Sharma, B. Patil, A. Pathak, S. Ghosalkar, H.K. Mohanta, B. Roy // *Clean Techn. Environ. Policy.* – 2018. – V. 20. – P. 695-701.
84. Loosdrecht, J. Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation by oxidation? / J. Loosdrecht, B. Balzhinimaev, J.-A. Dalmon, J.W. Niemantsverdriet, S.V. Tsybulya, A.M. Saib, P.J. Berge, J.L. Visagie // *Catal. Today.* – 2007. – V. 123. – P. 293-302.
84. Gosmini, C. Cobalt-catalyzed cross-coupling reactions / C. Gosmini, J.-M. Begouin, A. Moncomble // *ChemComm.* – 2008. – P. 3221-3233.
86. Andou, T. Cobalt-catalyzed C4-selective direct alkylation of pyridines / T. Andou, Y. Saga, H. Komai, S. Matsunaga, M. Kanai // *Angew. Chem.* – 2013. – V. 125. – P. 3295-3298.
87. Moselage, M. Cobalt-catalyzed C–H activation / M. Moselage, J. Li, L. Ackermann // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6. – P. 498-525.
88. Ravetz, B.D. External regulation of cobalt-catalyzed cycloaddition polymerization with visible light / B.D. Ravetz, K.E. Ruhl, T. Rovis // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – P. 5323-5327.
89. Wen, H. Asymmetric synthesis of silicon-stereogenic vinylhydrosilanes by cobalt-catalyzed regio- and enantioselective alkyne hydrosilylation with dihydrosilanes / H. Wen, X. Wan, Z. Huang // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 57. – P. 6319-6323.
90. Wang, L. Selective hydrogenation of CO₂ to ethanol over cobalt catalysts / L. Wang, L. Wang, J. Zhang, X. Liu, H. Wang, W. Zhang, Q. Yang, J. Ma, X. Dong, S.J. Yoo, J.-G. Kim, X. Meng, F.-S. Xiao // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 57. – P. 6104-6108.

91. Roy, S. Cobalt(II)-based metalloradical activation of 2-(diazomethyl)-pyridines for radical transannulation and cyclopropanation / S. Roy, S.K. Das, B. Chattopadhyay // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 57. – P. 2238-2243.
92. Kommagalla, Y. Cobalt(II)-catalyzed chelation-assisted C–H iodination of aromatic amides with I₂ / Y. Kommagalla, K. Yamazaki, T. Yamaguchi, N. Chatani // *ChemComm.* – 2018. – V. 54. – P. 1359-1362.
93. Nguyen, T.T. Cobalt-catalyzed coupling of benzoic acid C@HBonds with alkynes, styrenes, and 1,3-dienes / T.T. Nguyen, L. Grigorjeva, O. Daugulis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 57. – P. 1688-1691.
94. Xu, D. Cobalt-catalyzed dimerization and homocoupling of terminal alkynes / D. Xu, Q. Sun, Z. Quan, X. Wang, W. Sun // *Asian J. Org. Chem.* – 2018. – V. 7. – P. 155-159.
95. Zeng, L. Cobalt-catalyzed electrochemical oxidative C–H/N–H carbonylation with hydrogen evolution / L. Zeng, H. Li, S. Tang, X. Gao, Y. Deng, G. Zhang, C.-W. Pao, J.-L. Chen, J.-F. Lee, A. Lei // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – P. 5448-5453.
96. Sang, H.L. Cobalt-catalyzed regioselective stereoconvergent Markovnikov 1,2-hydrosilylation of conjugated Dienes / H.L. Sang, S. Yu, S. Ge // *ACS Catal.* – 2018. – V. 9. – P. 973-978.
97. Sauermann, N. Electrochemical C@H amination by cobalt catalysis in a renewable solvent / N. Sauermann, R. Mei, L. Ackermann // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 57. – P. 5090-5094.
98. Ma, W. Fischer-Tropsch synthesis. Effect of KCl contaminant on the performance of iron and cobalt catalysts / W. Ma, G. Jacobs, V.R.R. Pendyala, D.E. Sparks, W.D. Shafer, G.A. Thomas, A. MacLennan, Y. Hu, B.H. Davis // *Catal. Today* – 2018. – V. 299. – P. 28-36.
99. Pan, Y. Size-controlled synthesis of monodisperse nickel nanoparticles and investigation of their magnetic and catalytic properties / Y. Pan, R. Jia, J. Zhao, J. Liang, Y. Liu, C. Liu // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – V. 316. – P. 276-285.

100. Guo, M. Nickel nanoparticles for the efficient electrocatalytic oxidation of methanol in an alkaline medium / M. Guo, Y. Yu, J. Hu // *Electrocatalysis*. – 2017. – V. 8. – P. 392-398.
101. Shabnam, L. Nickel-nanoparticles on doped graphene: a highly active electrocatalyst for alcohol and carbohydrate electrooxidation for energy production / L. Shabnam, S.N. Faisal, A.K. Roy, V.G. Gomes // *ChemElectroChem*. – 2017. – V. 5. – P. 3799-3808.
102. Wang, D. Nickel nanoparticles inlaid in lignin-derived carbon as high effective catalyst for lignin depolymerization / D. Wang, G. Li, C. Zhang, Z. Wang, X. Li // *Bioresour. Technol.* – 2017. – V. 289. – N. 121629.
103. Mitran, E. Highly size-controlled, low-size-dispersity nickel nanoparticles from poly(propylene imine) dendrimer–Ni(II) complexes / E. Mitran, B. Dellinger, R.L. McCarley // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22(24). – P. 6555-6563.
104. Zhou, W. Synthesis of nickel bowl-like nanoparticles and their doping for inducing planar alignment of a nematic liquid crystal / W. Zhou, L. Lin, D. Zhao, L. Guo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 133(22). – P. 8389-8391.
105. Laurent, S. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L.V. Elst, R.N. Muller // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108(8). – P. 2064-2110.
106. Sun, C. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery / C. Sun, J.S.H. Lee, M. Zhang // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2008. – V. 60(11). – P. 1252-1265.
107. Vaseem, M. Green chemistry of glucose-capped ferromagnetic hcp-nickel nanoparticles and their reduced toxicity / M. Vaseem, N. Tripathy, G. Khang, Y.-B. Hahn // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3. – P. 9698-9704.
108. Reddy, L.H. Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications / L.H. Reddy, J.L. Arias, J. Nicolas, P. Couvreur // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 112(11). – P. 5818-5878.

109. Chaudhary, J. Synthesis and biological function of Nickel and Copper nanoparticles / J. Chaudhary, G. Tailor, B.L. Yadav, O. Michael // *Heliyon*. – 2019. – V. 5. – N. 01878.
110. Manikandan, A. Synthesis, optical and magnetic properties of pure and Co-doped ZnFe_2O_4 nanoparticles by microwave combustion method / A. Manikandan, L.J. Kennedy, M. Bououdina, J.J. Vijay // *Magn. Magn. Mater.* – 2014. – V. 349. – P. 249-258.
111. Schladt, T.D. Synthesis and bio-functionalization of magnetic nanoparticles for medical diagnosis and treatment / T.D. Schladt, K. Schneider, H. Schild, W. Tremel // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 6315-6343.
112. Washington, C.M. Principles and Practice of Radiation Therapy / C.M. Washington, D.T. Leaver – Elsevier, 2016. – 928 pp.
113. L'Annunziata, M.F. Radioactivity: Introduction and History, From the Quantum to Quarks, Second Edition / M.F. L'Annunziata – Elsevier, 2016. – 932 pp.
114. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы : монография / А.И. Гусев – М. : Физматлитю, 2001. – 224 с.
115. Третьяков, Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю.Д. Третьяков // *Усп. хим.* – 2003. – Т. 72. – № 8. – С. 731-763.
116. Ролдугин, В.И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях / В.И. Ролдугин // *Усп. хим.* – 2004. – Т. 73. – № 2. – С. 123-156.
117. Manzhi, P. Nickel nanoparticles-super yellow (PDY-132) nanoblends for organic light emitting devices / P. Manzhi, T. Bhatnagar, B. Parashar, R. Kumari, R. Krishna, R. Srivastava, O.P. Sinha // *Vacuum*. – 2014. – V. 166. – P. 351-355.
118. Chairam, S. Starch hydrogel-loaded cobalt nanoparticles for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride / S. Chairam, P. Jarujamrus, M. Amatongchai // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* – 2019. – V. 10. – N. 025013.
119. Prasad, T.R. The stability and thermal conductivity of cobalt nano fluids in base liquid water and glycerol mixture / T.R. Prasad, K.R. Krishna, K.V. Sharma // *IJRTE*. – 2019. – V. 8(3). – P. 8871-8876.

120. Inokawa, H. Synthesis of nickel nanoparticles with excellent thermal stability in micropores of zeolite / H. Inokawa, M. Maeda, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake, T. Ichikawa, Y. Kojima, H. Miyaoka // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2013. – V. 38(31). – P. 13579-13586.
121. Moumen, A. Nickel colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and magnetic properties / A. Moumen, M. Fattouhi, K. Abderrafi, M.E. Hafidi, S. Ouaskit // *J. Clust. Sci.* – 2019. – V. 30. – P. 581-588.
122. Riani, P. Cobalt nanoparticles mechanically deposited on α -Al₂O₃: a competitive catalyst for the production of hydrogen through ethanol steam reforming / P. Riani, G. Garbarino, F. Canepa, G. Busca // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2019. – V. 94. – P. 538-546.
123. White, R.J. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications / R.J. White, R. Luque, V.L. Budarin, J.H. Clark, D.J. Macquarrie // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – P. 481-494.
124. Tang, M. Co nanoparticles supported 3D structure for catalytic H₂ production / M. Tang, G. Huang, C. Gao, X. Li, H. Qiu // *Mater. Chem. Phys.* – 2017. – V. 191. – P. 6-12.
125. Coussot, P. Rheophysics of pastes: a review of microscopic modelling approaches / P. Coussot // *Soft Matter.* – 2007. – V. 3. – P. 528-540.
126. Tovstolytkin, A.I. Unusual magnetic and calorimetric properties of lanthanum-strontium manganite nanoparticles / A.I. Tovstolytkin, Y.M. Lytvynenko, A.V. Bodnaruk, O.V. Bondar, V.M. Kalita, S.M. Ryabchenko, Y.Y. Shlapa, S.O. Solopan, A.G. Belous // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2020. – V. 498. – N. 166088.
127. Marquez, G. Structural characterization, magnetic properties, and heating power of nickel ferrite nanoparticles / G. Marquez, V. Sagredo, R. Guillen-Guillen // *IEEE Trans. Magn.* – 2019. – V. 55(12). – P. 5400207-5400214.
128. Colomban, P. The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from bronze age to present times in lustre pottery and glass: solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure / P. Colomban // *J. Nanoparticle Res.* – 2009. – V. 8. – P. 109-132.

129. Ossai, C.I. Nanostructure and nanomaterial characterization, growth mechanisms, and applications / C.I. Ossai, N. Raghavan // *Nanotechnol. Rev.* – 2018. – V. 7(2). – P. 209-231.
130. Gubin, S.P. Magnetic nanoparticles / S.P. Gubin. – Wiley-VCH, 2009. – 483 pp.
131. Hayashi, T. Formation of ultrafine metal particles by gas-evaporation technique. IV. Crystal habits of iron and fcc metals, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, In, Au and Pb / T. Hayashi, T. Ohno, S. Yatsuya, R. Uyeda // *Jpn J. Appl. Phys.* – 1977. – V. 16. – P. 705-717.
132. Kajiwara, S. A new crystal structure of pure cobalt formed in ultrafine particles / S. Kajiwara, S. Ohno, K. Honma, M. Uda // *Philos. Mag. Lett.* – 1987. – V. 55. – P. 215-219.
133. Klabunde, K.J. Chemistry of free atoms and particles / K.J. Klabunde. – New York: Academic Press, 1980. – 238 pp.
134. Jena, P. Physics and chemistry of small clusters / P. Jena, B.K. Rao, S.N. Khanna. – Springer US, 1987. – 955 pp.
135. Yiping, L. Magnetic properties of fine cobalt particles prepared by metal atom reduction / L. Yiping, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde // *J. Appl. Phys.* – 1990. – V. 67. – P. 4502-4504.
136. Glavee, G.N. Sodium borohydride reduction of cobalt ions in nonaqueous media. formation of ultrafine particles (nanoscale) of cobalt metal / G.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, G.C. Hadjipanayis // *Inorg. Chem.* – 1993. – V. 32. – P. 474-477.
137. Chen, J.P. Magnetic properties of nanophase cobalt particles synthesized in inverted micelles / J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis // *J. Appl. Phys.* – 1994. – V. 76. – P. 6316-6318.
138. Tanori, J. Synthesis of nanosize metallic and alloyed particles in ordered phases / J. Tanori, N. Duxin, C. Petit, I. Lisiecki, P. Veillet, M.P. Pileni // *Colloid. Polym. Sci.* – 1995. – V. 273. – P. 886-892.
139. Becker, J.A. Electrochemical growth of superparamagnetic cobalt clusters / J.A. Becker, R. Schäfer, R. Festag, W. Ruland, J.H. Wendorff, J. Pebler,

- S.A. Quaiser, W. Helbig, M.T. Reetz // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103. – P. 2520-2527.
140. Osuna, J. Synthesis, characterization, and magnetic properties of cobalt nanoparticles from an organometallic precursor / J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J.-M. Broto, A. Fert // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 14571-14574.
141. Meisel, D. Inorganic small colloidal particles / D. Meisel // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 1997. – V. 2. – P. 188-191.
142. Chatterjee, A. Preparation of nickel nanoparticles by metalorganic route / A. Chatterjee, D. Chakravorty // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 60. – P. 138-140.
143. Saito, Y. Nanoparticles and filled nanocapsules / Y. Saito // *Carbon.* – 1995. – V. 33(7). – P. 979-988.
144. Seshadri, R. Iron, cobalt and nickel nanoparticles encapsulated in carbon obtained by the arc evaporation of graphite with the metals / R. Seshadri, R. Sen, G.N. Subbanna, K.R. Kannan, C.N.R. Rao // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 231(2-3). – P. 308-313.
145. Aliofkhazraei, M. Handbook of nanoparticles / M. Aliofkhazraei. – New York: Springer Cham Heidelberg, 2015. – 1440 pp.
146. Naito, M. Nanoparticle technology handbook / M. Naito, T. Yokoyama, K. Hosokawa, K. Nogi. – Amsterdam: Elsevier, 2018. – 904 pp.
147. Richter, K. Stabilizer-free metal nanoparticles and metal–metal oxide nanocomposites with long-term stability prepared by physical vapor deposition into ionic liquids / K. Richter, A. Birkner, A.-V. Mudring // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 2431-2435.
148. Zhang, J. Pulsed laser ablation based synthesis of colloidal metal nanoparticles for catalytic applications / J. Zhang, M. Chaker, D. Mac // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 489. – P. 138-149.
149. Sakamoto, M. Light as a construction tool of metal nanoparticles: synthesis and mechanism / M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima // *J. Photochem. Photobiol.* – 2009. – V. 10. – P. 33-56.

150. Chung, B.-X. Synthesis of cobalt nanoparticles by DC magnetron sputtering and the effects of electron bombardment / B.-X. Chung, C.-P. Liu // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58. – P. 1437-1440.
151. Henglein, A. Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate / A. Henglein, M. Giersig // *J. Phys. Chem.* – 1999. – V. 103. – P. 9533-9539.
152. Yang, S. UV irradiation induced formation of Au nanoparticles at room temperature: The case of pH values / S. Yang, Y. Wang, Q. Wang, R. Zhang, B. Ding // *Colloids Surf.* – 2007. – V. 301. – P. 174-183.
153. Torreggiani, A. Fabrication of Ag nanoparticles by γ -irradiation: Application to surface-enhanced Raman spectroscopy of fungicides / A. Torreggiani, Z. Jurasekova, M. D'Angelantonio, M. Tamba, J.V. Garcia-Ramos, S. Sanchez-Cortes // *Colloids Surf.* – 2009. – V. 339. – P. 60-67.
154. Yu, D. Gamma-radiation synthesis, characterization and nonlinear optical properties of highly stable colloidal silver nanoparticles in suspensions / D. Yu, X. Sun, J. Bian, Z. Tong, Y. Qian // *Physica E.* – 2004. – V. 23. – P. 50-55.
155. Tsuda, T. Gold nanoparticles prepared with a room-temperature ionic liquid-radiation irradiation method / T. Tsuda, S. Seino, S. Kuwabata // *Chem. Commun.* – 2009. – V. 44. – P. 6792-6794.
156. Roy, K. In situ γ -radiation: one-step environmentally benign method to produce gold–palladium bimetallic nanoparticles / K. Roy, S. Lahiri // *Anal. Chem.* – 2008. – V. 80. – P. 7504-7507.
157. Mafune, F. Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution / F. Mafune, J.-Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 9111-9117.
158. Nichols, W.T. Bimodal nanoparticle size distributions produced by laser ablation of microparticles in aerosols / W.T. Nichols, G. Malyavanatham, D.E. Henneke, D.T. O'Brien, M.F. Becker, J.W. Keto // *J. Nanoparticle Res.* – 2002. – V. 4. – P. 423-432.

159. Kawabata, S. Designable formation of metal nanoparticle array with the deposition of negatively charged nanoparticles / S. Kawabata, Y. Naono, Y. Taguchi, S.H. Huh, A. Nakajima // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 6690-6696.
160. Ayyub, P. Synthesis of nanocrystalline material by sputtering and laser ablation at low temperatures / P. Ayyub, R. Chandra, P. Taneja, A.K. Sharma, R. Pinto // *Appl. Phys. A.* – 2001. – V. 73. – P. 67-73.
161. Karimzadeh, R. The effect of concentration on the thermo-optical properties of colloidal silver nanoparticles / R. Karimzadeh, N. Mansour // *Opt. Laser Technol.* – 2010. – V. 42. – P. 783-789.
162. Mafune, F. Formation of stable platinum nanoparticles by laser ablation in water / F. Mafune, J.-Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 4218-4223.
163. Burakov, V.S. Synthesis of nanoparticles using a pulsed electrical discharge in a liquid / V.S. Burakov, N.A. Savastenko, N.V. Tarasenko, E.A. Nevar // *J. Appl. Spectrosc.* – 2008. – V. 75(1). – P. 114-124.
164. Tabrizi, N.S. Generation of nanoparticles by spark discharge / N.S. Tabrizi, M. Ullmann, V.A. Vons, U. Lafont, A. Schmidt-Ott // *J. Nanoparticle Res.* – 2009. – V. 11. – P. 315-332.
165. Pfeiffer, T.V. New developments in spark production of nanoparticles / T.V. Pfeiffer, J. Feng, A. Schmidt-Ott // *Adv. Powder Technol.* – 2014. – V. 25. – P. 56-70.
166. Simakin, A.V. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment / A.V. Simakin, V.V. Voronov, N.A. Kirichenko, G.A. Shafeev // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 79. – P. 1127-1132.
167. Ganeev, R.A. Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids / R.A. Ganeev, M. Baba, A.I. Ryasnyansky, M. Suzuki, H. Kuroda // *Opt. Commun.* – 2004. – V. 240. – P. 437-448.

168. Woodard, A. On the non-thermal plasma synthesis of nickel nanoparticles / A. Woodard, L. Xu, A.A. Barragan, G. Nava, B.M. Wong, L. Mangolini // *Plasma Process Polym.* – 2018. – V. 15. – N. 1700104.
169. Modeling solvent influence on growth mechanism of nanoparticles (Au, Co) synthesized by surfactant free laser processes / P. Boyer, M. Meunier // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 8014-8019.
170. Агеев, Э.И. Двухимпульсная фемтосекундная лазерная абляция поверхности стали с варьируемой межимпульсной задержкой / Э.И. Агеев, В.Ю. Быченков, В.П. Вейко, А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, А.А. Петров, А.А. Самохвалов // *Письма в ЖЭТФ.* – 2016. – Т. 104. – № 6. – С. 435-439.
171. Robinson, I. Synthesis of Co nanoparticles by pulsed laser irradiation of cobalt carbonyl in organic solution / I. Robinson, M. Volk, L. D. Tung, G. Caruntu, N. Kay, N. TK Thanh // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 9497-9501.
172. Musaev, O.R. Ni nanoparticles fabricated by laser ablation in water / O.R. Musaev, J. Yan, V. Dusevich, J.M. Wrobel, M.B. Kruger // *Appl. Phys. A.* – 2014. – V. 116. – P. 735-739.
173. Yang, J.Y. Cobalt metal nanoparticles embedded in SiO₂ dielectric layer for the application of nonvolatile memory / J.Y. Yang, K.S. Yoon, W.J. Choi, Y.H. Do, J.H. Kim, C.O. Kim, J.P. Hong // *Curr. Appl. Phys.* – 2007. – V. 7. – P. 147-150.
174. Sergiienko , R. Formation and characterization of graphite-encapsulated cobalt nanoparticles synthesized by electric discharge in an ultrasonic cavitation field of liquid ethanol / R. Sergiienko, E. Shibata, A. Zentaro, D. Shindo, T. Nakamura, G. Qin // *Acta Mater.* – 2007. – V. 55. – P. 3671-3680.
175. El-Khatib, A.M. Structural and magnetic properties of nickel nanoparticles prepared by Arc discharge method using an ultrasonic nebulizer / A.M. El-Khatib, M.S. Badawi, G.D. Roston, R.M. Moussa, M.M. Mohamed // *J. Clust. Sci.* – 2018. – V. 29. – P. 1321-1327.
176. Swihart, M.T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles / M.T. Swihart // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 8. – P. 127-133.

177. Huttel, Y. Gas-phase synthesis of nanoparticles: present status and perspectives / Y. Huttel, L. Martinez, A. Mayoral, I. Fernandez // *MRS Commun.* – 2018. – V. 8. – P. 947-954.
178. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И Гусев. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
179. Martinez, L. Core@shell, Au@TiO_x nanoparticles by gas phase Synthesis / L. Martinez, A. Mayoral, M. Espineira, E. Roman, F.J. Palomaresa, Y. Huttel // *Nanoscale.* – 2017. – V. 9. – P. 6463-6470.
180. Singh, V. Heterogeneous gas-phase synthesis and molecular dynamics modeling of janus and core–satellite Si–Ag nanoparticles / V. Singh, C. Cassidy, P. Grammatikopoulos, F. Djurabekova, K. Nordlund, M. Sowwan // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 13869-13875.
181. Wegner, K. Gas-phase synthesis of nanoparticles: scale-up and design of flame reactors / K. Wegner, S.E. Pratsinis // *Powder Technol.* – 2005. – V. 150. – P. 117-122.
182. Ремпель, А.А. Материалы и методы нанотехнологий : учеб. пособие / А.А. Ремпель, А.А. Валева. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 136 с.
183. Бучаченко, А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л. Бучаченко // *Успехи химии.* – 2003. – V. 72. – № 5. – С. 419-437.
184. Гусев, А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / А.И. Гусев // *УФН.* – 1998. – V. 168. – № 1. – С. 55-83.
185. Andrews, L. Chemistry and physics of matrix-isolated species / L. Andrews, M. Moskovits. – Amsterdam: North-Holland, 1989. – 430 pp.
186. Grass, R.N. Gas phase synthesis of fcc-cobalt nanoparticles / R.N. Grass, W.J. Stark // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 1825-1830.
187. Kim, Y.-M. Size and morphology manipulation of nickel nanoparticle in inductively coupled thermal plasma synthesis / Y.-M. Kim, K.-H. Kim, B. Kim, H. Choi // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V. 658. – P. 824-831.

188. Jang, H.D. Preparation of cobalt nanoparticles by hydrogen reduction of cobalt chloride in the gas phase / H.D. Jang, D.W. Hwang, D.P. Kim, H.C. Kim, B.Y. Lee, I.B. Jeong // *Mater. Res. Bull.* – 2004. – V. 39. – P. 63-70.
189. Suh, Y.J. Kinetics of gas phase reduction of nickel chloride in preparation for nickel nanoparticles / Y.J. Suh, H.D. Jang, H.K. Chang, D.W. Hwang, H.C. Kim // *Mater. Res. Bull.* – 2005. – V. 40. – P. 2100-2109.
190. Chen, Y. Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines / Y. Chen, D.-L. Peng, D. Lin, X. Luo // *Nanotechnology.* – 2007. – V. 18. – N. 505703.
191. Luo, X. Preparation of hexagonal close-packed nickel nanoparticles via a thermal decomposition approach using nickel acetate tetrahydrate as a precursor / X. Luo, Y. Chena, G.-H. Yue, D.-L. Peng, X. Luo // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 476. – P. 864-868.
192. Yin, J.S. Preparation of self-assembled cobalt nanocrystal arrays / J.S. Yin, Z.L. Wang // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 845-852.
193. Johans, C. Control of particle size by pressure adjustment in cobalt nanoparticle synthesis / C. Johans, M. Pohjakallio, M. Ijas, Y. Geb, K. Kontturi // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2008. – V. 330. – P. 14-20.
194. Puentes, V.F. Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal ϵ -Co nanoparticles / V.F. Puentes, K.M. Krishnan, P. Alivisatos // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 2187-2191.
195. Puentes, V.F. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt / V.F. Puentes, K.M. Krishnan, A.P. Alivisatos // *Science.* – 2001. – V. 291. – P. 2115-2117.
196. Puentes, V.F. Synthesis of colloidal cobalt nanoparticles with controlled size and shapes / V.F. Puentes, K.M. Krishnan, A.P. Alivisatos // *Top. Catal.* – 2002. – V. 19. – P. 145-150.
197. Scariot, M. Cobalt nanocubes in ionic liquids: synthesis and properties / M. Scariot, D.O. Silva, J.D. Scholten, G. Machado, S.R. Teixeira, M.A. Novak, G. Ebeling, J. Dupont // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 9075-9078.

198. Silva, D.O. Catalytic gas-to-liquid processing using cobalt nanoparticles dispersed in imidazolium ionic liquids / D.O. Silva, J.D. Scholten, M.A. Gelesky, S.R. Teixeira, A.C.B.D. Santos, E.F. Souza-Aguiar, J. Dupont // *ChemSusChem*. – 2008. – V. 1. – P. 291-294.
199. Shviro, M. Nickel nanoparticles stabilized by luminescent labile ligands / M. Shviro, M. Eckshtain-Levi, L. Benisvy, D. Zitoun // *Top. Catal.* – 2013. – V. 56. – P. 1184-1191.
200. Wu, L. Stable cobalt nanoparticles and their monolayer array as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction / L. Wu, Q. Li, C. H. Wu, H. Zhu, A. Mendoza-Garcia, B. Shen, J. Guo, S. Sun // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 7071-7074.
201. Sanchez Casalongue, H.G. In situ observation of surface species on iridium oxide nanoparticles during the oxygen evolution reaction / H.G. Sanchez Casalongue, M.L. Ng, S. Kaya, D. Friebel, H. Ogasawara, A. Nilsson // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – P. 7169-7172.
202. Iablokov, V. Size-controlled model co nanoparticle catalysts for CO₂ hydrogenation: synthesis, characterization, and catalytic reactions / V. Iablokov, S.K. Beaumont, S. Alayoglu, V.V. Pushkarev, C. Specht, J. Gao, A.P. Alivisatos, N. Kruse, G.A. Somorjai // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 3091-3096.
203. Shao, H. Cobalt nanoparticles synthesis from Co(CH₃COO)₂ by thermal decomposition / H. Shao, Y. Huang, H. Lee, Y.J. Suh, C.O. Kim // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – V. 304. – P. 28-30.
204. Cui, X. Cobalt nanoparticles supported on N-doped mesoporous carbon as a highly efficient catalyst for the synthesis of aromatic amines / X. Cui, K. Liang, M. Tian, Y. Zhu, J. Ma, Z. Dong // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – V. 501. – P. 231-240.
205. Reina, A. Stable zero-valent nickel nanoparticles in glycerol: synthesis and applications in selective hydrogenations / A. Reina, I. Favier, C. Pradel, M. Gomeza // *Adv. Synth. Catal.* – 2018. – V. 360. – P. 3544-3552.

206. Morcos, B. Magnetic, structural, and chemical properties of cobalt nanoparticles synthesized in ionic liquids / B. Morcos, P. Lecante, R. Morel, P.-H. Haumesser, C.C. Santini // *Langmuir*. – 2018. – V. 34. – P. 7086-7095.
207. Pan, Y. Size-controlled synthesis of monodisperse nickel nanoparticles and investigation of their magnetic and catalytic properties / Y. Pan, R. Jia, J. Zhao, J. Liang, Y. Liu, C. Liu // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – V. 316. – P. 276-285.
208. Liu, J. Metallic cobalt nanoparticles imbedded into ordered mesoporous carbon: A non-precious metal catalyst with excellent hydrogenation performance / J. Liu, Z. Wang, X. Yan, P. Jian // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – V. 505. – P. 789-795.
209. Shin, N.C. Synthesis of cobalt nanoparticles in supercritical methanol / N.C. Shin, Y.-H. Lee, Y.H. Shin, J. Kim, Y.-W. Lee // *Mater.Chem.Phys.* – 2010. – V. 124. – P. 140-144.
210. Bouremana, A. Microstructure, morphology and magnetic properties of Ni nanoparticles synthesized by hydrothermal method / A. Bouremana, A. Guittoum, M. Hemmous, D. Martinez-Blanco, P. Gorria, J.A. Blanco, N. Benrekaa // *Mater.Chem.Phys.* – 2015. – V. 160. – P. 435-439.
211. Seong, G. The reductive supercritical hydrothermal process, a novel synthesis method for cobalt nanoparticles: synthesis and investigation on the reaction mechanism / G. Seong, T. Adschiri // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 10778-10786.
212. Gai, C. Highly dispersed nickel nanoparticles supported on hydrochar for hydrogenrich syngas production from catalytic reforming of biomass / C. Gai, N.Zhu, S.K. Hoekman, Z. Liu, W. Jiao, N. Peng // *Energy Convers. Manag.* – 2019. – V. 183. – P. 474-484.
213. Оленин, А.Ю. Металлические наночастицы в конденсированных средах / А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // *Успехи химии.* – 2011. – Т. 180. – № 7. – С. 635-662.
214. Huang, K.-C. Synthesis of iron nanoparticles via chemical reduction with palladium ion seeds / K.-C. Huang, S.H. Ehrman // *Langmuir*. – 2007. – V. 23. – P. 1419-1426.

215. Khan, Z. Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method / Z. Khan, S.A. Al-Thabaiti, A.Y. Obaid, A.O. Al-Youbi // *Colloids Surf. B Biointerfaces*. – 2011. – V. 82. – P. 513-517.
216. Sun, S. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices / S. Sun, C.B. Murray // *J. Appl.Phys.* – 1999. – V. 85. – P. 4325-4330.
217. Salman, S.A. Synthesis and characterization of cobalt nanoparticles using hydrazine and citric acid / S.A. Salman, T. Usami, K. Kuroda, M. Okido // *J. Nanotechnol.* – 2014. – V. 2014. – N. 525193.
218. Zhao, Y.-W. A simple method to prepare uniform Co nanoparticles / Y.-W. Zhao, R.K. Zheng, X.X. Zhang, J.Q. Xiao // *IEEE Trans. Magn.* – 2003. – V. 39. – P. 2764-2766.
219. Abel, F.M. New approach for direct chemical synthesis of hexagonal Co Nanoparticles / F.M. Abel, V. Tzitzios, G.C. Hadjipanayis // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 400. – P. 286-289.
220. Ishizaki, T. Effect of particle size on the magnetic properties of Ni nanoparticles synthesized with trioctylphosphine as the capping agent / T. Ishizaki, K. Yatsugi, K. Akedo // *Nanomaterials*. – 2016. – V. 6. – P. 172-185.
221. Hernandez-Perez, I. Self-organization of nickel nanoparticles dispersed in acetone: From separate nanoparticles to three-dimensional superstructures / I. Hernandez-Perez, L.D. Barriga-Arceo, V.G. Febles, R. Suarez-Parra, R.L. Paz, P. Santiago, L. Rendon, J.A. Jara, J.C.E. Tapia, L. Gonzalez-Reyes // *J. Saudi Chem. Soc.* – 2017. – V. 21. – P. 238-244.
222. Grzelczak, M. Pt-catalyzed growth of Ni nanoparticles in aqueous CTAB solution / M. Grzelczak, J. Perez-Juste, B. Rodriguez-Gonzalez, M. Spasova, I. Barsukov, M. Farle, L.M. Liz-Marzan // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 20. – P. 5399-5405.
223. Le, A.-T. Synthesis of oleic acid-stabilized silver nanoparticles and analysis of their antibacterial activity / A.-T. Le, L.T. Tam, P.D. Tam, P.T. Huy, T.Q. Huy, N.V. Hieu, A.A. Kudrinskiy, Y.A. Krutyakov // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2010. – V. 30. – P. 910-916.

224. Sau, T.K. Complex-shaped metal nanoparticles: Bottom-Up syntheses and applications / T.K. Sau, A.L. Rogach. – Wiley-VCH, 2012. – 582 pp.
225. Попов, Ю.В. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления / Ю.В. Попов, В.М. Мохов, Д.Н. Небыков, И.И. Будко // Известия ВолгГТУ. – 2014. – Т. 30. – № 134. – С. 5-44.
226. Reverberi, A.P. Systematical analysis of chemical methods in metal nanoparticles synthesis / A.P. Reverberi, N.T. Kuznetsov, V.P. Meshalkin, M. Salerno, B. Fabiano // Theor. Found. Chem. Eng. – 2016. – V. 50. – P. 59-66.
227. F.P.Mehr, M. Khanjani, P. Vatani // Orient. J. Chem. – 2015. – V. 31(3). – P. 1831-1833.
228. Garbarino, G. Cobalt-based nanoparticles as catalysts for low temperature hydrogen production by ethanol steam reforming / G. Garbarino, P. Riani, M.A. Lucchini, F. Canepa, S. Kawale, G. Busca // Int. J. Hydrog. Energy. – 2013. – V. 38. – P. 82-91.
229. Petit, C. Physical properties of self-assembled nanosized cobalt particles / C. Petit, M.P. Pileni // Appl. Surf. Sci. – 2000. – V. 162-163. – P. 519-528.
230. Mal'tseva, N.N. Borogidrid natriya: monografiya / N.N. Mal'tseva, V S. Khain. – М.: Himiya, 1985. – 207 pp.
231. Ершов, Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б.Г. Ершов // Рос. хим. журн. – 2001. – Т. XLV. – №. 3. – С. 20-30.
232. Mahadev, S. Some investigations on direct substrate attachment process for wideband instantaneous frequency measurement receiver development / M. Sarkar, V. Kumar, R. Sivakumar, S. Jhariya, B.R. Raghu, K.S. Sudheesh // IEEE Trans. Adv. Packag. – 2020. – V. 10(4). – P. 704-716.
233. Ершов, Б.Г. Ионы металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления в водных растворах: получение и свойства / Б.Г. Ершов // Усп. хим. – 1997. – Т. 66. – №. 2. – С. 103-116.

234. Mendoza, C. Clickable complexing agents: functional crown ethers for immobilisation onto polymers and magnetic nanoparticles / C. Mendoza, S. Jansat, R. Vilar, M.A. Pericas // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 87352-87363.
235. Fuller, R.O. A simple procedure for the production of large ferromagnetic cobalt nanoparticles / R.O. Fuller, B.-M. Goh, G.A. Koutsantonis, M.J. Loedolff, M. Saunders, R.C. Woodward // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45. – P. 11983-11989.
236. Kamal, T. Thin layer chitosan-coated cellulose filter paper as substrate for immobilization of catalytic cobalt nanoparticles / T. Kamal, S.B. Khan, S. Haider, Y.G. Alghamdi, A.M. Asiri // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2017. – V. 104. – P. 56-62.
237. Imadadulla, M. Solvent dependent dispersion behaviour of macrocycle stabilized cobalt nanoparticles and their applications / M. Imadadulla, M. Nemakal, L.K. Sannegowda // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – P. 11364-11372.
238. Gubin, S.P. Metalcontaining nano-particles within polymeric matrices: preparation, structure, and properties / S.P. Gubin // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2002. – V. 202. – P. 155-163.
239. Capek, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions / I. Capek // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 110. – P. 49-74.
240. Wu, B.-Z. Degradation of lindane and hexachlorobenzene in supercritical carbon dioxide using palladium nanoparticles stabilized in microcellular high-density polyethylene / B.-Z. Wu, G. Chen, H. Yak, W. Liao, K. Chiu, S.-M. Peng // *Chemosphere.* – 2016. – V. 152. – P. 345-352.
241. Petit, C. Cobalt nanosized particles organized in a 2D superlattice: synthesis, characterization, and magnetic properties / C. Petit, A. Tale, M.P. Pileni // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 1805-1810.
242. Lisiecki, I. Synthesis of well-defined and low size distribution cobalt nanocrystals: the limited influence of reverse micelles / I. Lisiecki, M.P. Pileni // *Langmuir.* – 2003. – V. 19. – P. 9486-9489.

243. Wang, N. Ultrasmall metal nanoparticles confined within crystalline nanoporous materials: a fascinating class of nanocatalysts / N. Wang, Q. Sun, J. Yu // *Adv. Mater.* – 2019. – V. 31. – N. 1803966.
244. Carvalho, A. Design of nanocomposites with cobalt encapsulated in the zeolite micropores for selective synthesis of isoparaffins in Fischer–Tropsch reaction / A. Carvalho, M. Marinova, N. Batalha, N.R. Marcilio, A.Y. Khodakov, V.V. Ordonsky // *Catal. Sci. Technol.* – 2017. – V. 7. – P. 5019-5027.
245. Sato-Berru, R. Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy / R. Sato-Berru, R. Redon, A. Vazquez-Olmos, J.M. Saniger // *J. Raman Spectrosc.* – 2009. – V. 40. – P. 376-380.
246. Su, C.-H. Sonochemical synthesis of well-dispersed gold nanoparticles at the ice temperature / C.-H. Su, P.-L. Wu, C.-S. Yeh // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 14240-14243.
247. Dong, X. Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction / X. Dong, X. Ji, H. Wu, L. Zhao, J. Li, W. Yang // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 6573-6576.
248. Wang, X. A new two-phase system for the preparation of nearly monodisperse silver nanoparticles / X. Wang, Y. Chen // *Mater. Lett.* – 2008. – V. 62. – P. 4366-4368.
249. Kim, S.H. Low temperature synthesis and growth mechanism of Ag nanowires / S.H. Kim, B.S. Choi, K. Kang, Y.-S. Choi, S.I. Yang // *J. Alloys Compd.* – 2007. – V. 433. – P. 261-264.
250. Singh, M. Structural and surface plasmon behavior of Cu nanoparticles using different stabilizers / M. Singh, I. Sinha, M. Premkumar, A.K. Singh, R.K. Mandal // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2010. – V. 359. – P. 88-94.
251. Gomez, S. Gold nanoparticles from self-assembled gold(I) amine precursors / S. Gomez, K. Philippot, V. Colliere, B. Chaudret, F. Senocq, P. Lecante // *Chem. Commun.* – 2000. – V. 19. – P. 1945-1946.

252. Elkomy, M. Innovative synthesis of nickel nanoparticles in polystyrene matrix with enhanced optical and magnetic properties / M. Elkomy, H. Abomostafa, A.A. Azab, M. M. Selim // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2019. – V. 29. – P. 1983-1994.
253. Ramirez-Meneses, E. Synthesis and electrochemical characterization of Ni nanoparticles by hydrazine reduction using hydroxyethyl cellulose as capping agent / E. Ramirez-Meneses, A.M. Torres-Huerta, M.A. Dominguez-Crespo, M.G. Ponce-Varela, M.A. Hernandez-Perez, I. Betancourt, E. Palacios-Gonzalez // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 127. – P. 228-238.
254. Guo, F. Synthesis of cobalt nanoparticles in ethanol hydrazine alkaline system (EHAS) at room temperature / F. Guo, H. Zheng, Z. Yang, Y. Qian // *Mater. Lett.* – 2002. – V. 56. – P. 906-909.
255. Musza, K. Mechanochemically modified hydrazine reduction method for the synthesis of nickel nanoparticles and their catalytic activities in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction / K. Musza, M. Szabados, A.A. Adam, Z. Konya, A. Kukovecz, P. Sipos, I. Palinka // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2019. – V. 126. – P. 857-868.
256. Perez, M.A. Hydroquinone synthesis of silver nanoparticles: a simple model reaction to understand the factors that determine their nucleation and growth / M.A. Perez, R. Moiraghi, E.A. Coronado, V.A. Macagno // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8(4). – P. 1377-1383.
257. Patakfalvi, R. Nucleation and growth of silver nanoparticles monitored by titration microcalorimetry : Thermal methods in characterising of nanoparticles / R. Patakfalvi, I. Dekany // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2005. – V. 79(3). – P. 587-594.
258. Wang, Y. A one-pot strategy for biomimetic synthesis and self-assembly of gold nanoparticles / Y. Wang, L.Q. Chen, Y.F. Li, X.J. Zhao, L. Peng, C.Z. Huang // *Nanotechnology.* – 2010. – V. 21. – N. 305601.

259. Hoppe, C.E. One-step synthesis of gold and silver hydrosols using poly(n-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent / C.E. Hoppe, M. Lazzari, I. Pardinias-Blanco, M.A. Lopez-Quintela // *Langmuir*. – 2006. – V. 22(16). – P. 7027-7034.
260. Wani, I.A. Silver nanoparticles: Large scale solvothermal synthesis and optical properties / I.A. Wani, S. Khatoon, A. Ganguly, J. Ahmed, A.K. Ganguli, T. Ahmad // *Mater. Res. Bull.* – 2010. – V. 45. – P. 1033-1038.
261. Niu, A. Synthesis of one-dimensional carbon nanomaterials wrapped by silver nanoparticles and their antibacterial behavior / A. Niu, Y. Han, J. Wu, N. Yu, Q. Xu // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – V. 114. – P. 12728-12735.
262. Alex, P. Synthesis of cobalt nano crystals in aqueous media and its characterization / P. Alex, S. Majumdar, J. Kishor, I.G. Sharma // *Mater. Sci. Appl.* – 2011. – V. 2. – P. 1307-1312.
263. Johnson, S.R. Influence of a terminal functionality on the physical properties of surfactant-stabilized gold nanoparticles / S.R. Johnson, S.D. Evans, R. Brydson // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – P. 6639-6647.
264. Glavee, G.N. Borohydride reduction of nickel and copper ions in aqueous and nonaqueous media. controllable chemistry leading to nanoscale metal and metal boride particles / G.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, G.C. Hadjipanayis // *Langmuir*. – 1994. – V. 10. – P. 4726-4730.
265. Dhas, N.A. In situ preparation of amorphous carbon-activated palladium nanoparticles / N.A. Dhas, H. Cohen, A. Gedanken // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – V. 101. – P. 6834-6838.
266. Park, B.K. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method / B.K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J.S. Kim // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 311. – P. 417-424.
267. Long, N.V. The synthesis and characterization of platinum nanoparticles: a method of controlling the size and morphology / N.V. Long, N.D. Chien, T. Hayakawa, H. Hirata, G. Lakshminarayana, M. Nogami // *Nanotechnology*. – 2010. – V. 21. – N. 035605.

268. Guo, J. Polyol-synthesized PtRu/C and PtRu black for direct methanol fuel cells / J. Guo, G. Sun, S. Sun, S. Yan, W. Yang, J. Qi, Y. Yan, Q. Xin // *J. Power Sources*. – 2007. – V. 168. – P. 299-306.
269. Li, L. Pt-Ru nanoparticles supported on carbon nanotubes as methanol fuel cell catalysts / L. Li, Y. Xing // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – V. 111. – P. 2803-2808.
270. Оленин, А.Ю. О механизмах формирования анизотропных наноструктур серебра в условиях полиольного синтеза / А.Ю. Оленин, Ю.А. Крутяков, Г.В. Лисичкин // *Рос. нанотехнол.* – 2010. – Т. 5. – №. 5-6. – С. 87-90.
271. Pastoriza-Santos, I. Reduction of silver nanoparticles in DMF. Formation of monolayers and stable colloids / I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzan // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – V. 72(1-2). – P. 83-90.
272. Zhang, Z. Synthesis and magnetic properties of nickel and cobalt nanoparticles obtained in DMF solution / Z. Zhang, X. Chen, X. Zhang, C. Shi // *Solid State Comm.* – 2006. – V. 139. – P. 403-405.
273. Paula, M.M.S. Synthesis, characterization and antibacterial activity studies of poly-{styrene-acrylic acid} with silver nanoparticles / M.M.S. Paula, C.V. Franco, M.C. Baldin, L. Rodrigues, T. Barichello, G.D. Savi, L.F. Bellato, M.A. Fiori, L. Silva // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2009. – V. 29. – P. 647-650.
274. Sharma, J. Tuning the aspect ratio of silver nanostructures: the effect of solvent mole fraction and 4-aminothiophenol concentration / J. Sharma, N.K. Chaki, S. Mahima, R.G. Gonnade, I.S. Mulla, K. Vijayamohanan // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 970-975.
275. Oliveira, M.M. Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles / M.M. Oliveira, D. Ugarte, D. Zanchet, A.J.G. Zarbin // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 292. – P. 429-435.
276. Warner, M.G. Small, water-soluble, ligand-stabilized gold nanoparticles synthesized by interfacial ligand exchange reactions / M.G. Warner, S.M. Reed, J.E. Hutchison // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12(11). – P. 3316-3320.
277. Zhang, W. Formation of silver nanoparticles in SDS inverse microemulsions / W. Zhang, X. Qiao, J. Chen // *Mater. Chem. Phys.* – 2008. – V. 109. – P. 411-416.

278. Wikander, K. Size control and growth process of alkylamine-stabilized platinum nanocrystals: a comparison between the phase transfer and reverse micelles methods / K. Wikander, C. Petit, K. Holmberg, M.-P. Pileni // *Langmuir*. – 2006. – V. 22. – P. 4863-4868.
279. Xu, J. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles stabilized by gemini surfactant / J. Xu, X. Han, H. Liu, Y. Hu // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2006. – V. 273. – P. 179-183.
280. Wu, N. Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles / N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K.C. Wong, V.P. Dravid // *Nano Lett.* – 2004. – V. 4. – P. 383-386.
281. Kamal, S.S.K. Synthesis of cobalt nanoparticles by a modified polyol process using cobalt hydrazine complex / S.S.K. Kamal, P.K. Sahoo, M. Premkumar, N.V.R. Rao, T.J. Kumar, B. Sreedhar, A.K. Singh, S. Ram, K.C. Sekhar // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 474. – P. 214-218.
282. Chakroune, N. Cobalt-based anisotropic particles prepared by the polyol process / N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fievet-Vincent, F. Fievet // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13. – P. 312-318.
283. Hemalatha, M. Nanoscale synthesis and optical features of nickel nanoparticles / M. Hemalatha, N. Suriyanarayanan, S. Prabakar // *Optik*. – 2014. – V. 125. – P. 1962-1966.
284. Joseyphus, R.J. Designed synthesis of cobalt and its alloys by polyol process / R.J. Joseyphus, T. Matsumoto, H. Takahashi, D. Kodama, K. Tohji, B. Jeyadevan // *J. Solid State Chem.* – 2007. – V. 180. – P. 3008-3018.
285. Cheng, W.-T. Synthesis and characterization of cobalt nano-particles through microwave polyol process / W.-T. Cheng, H.W. Cheng // *AIChE J.* – 2009. – V. 55(6). – P. 1383-1389.
286. Demidova, Y. Size-controlled synthesis of Ni and Co metal nanoparticles by the modified polyol method / Y. Demidova, I. Simakova, I. Prosvirin // *Int. J. Nanotechnol.* – 2016. – V. 13. – P. 3-14.

287. Neiva, E.G.C. Nickel nanoparticles with hcp structure: Preparation, deposition as thin films and application as electrochemical sensor / E.G.C. Neiva, M.M. Oliveira, L.H. Marcolino, A.J.G. Zarbin // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – V. 468. – P. 34-41.
288. Balela, M.D.L. Protective agent-free synthesis of colloidal cobalt nanoparticles / M.D.L. Balela, Z. Lockman, A. Azizan, E. Matsubara, A.V. Amorsolo // *J. Phys. Sci.* – 2008. – V. 19(1). – P. 1-11.
289. Logutenko, O.A. Synthesis of nickel nanoparticles by the reduction of its salts using the modified polyol method in the presence of sodium polyacrylates with various molecular weights / O.A. Logutenko, A.I. Titkov, A.M. Vorob'ev, I.K. Shundrina, Y.M. Yukhin, N.Z. Lyakhov // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2018. – V. 88(2). – P. 288-294.
290. Takahashi, K. Towards a designed synthesis of metallic nanoparticles in polyols – elucidation of the redox scheme in a cobalt-ethylene glycol system / K. Takahashi, S. Yokoyama, T. Matsumoto, J.L.C. Huaman, H. Kaneko, J.-Y. Piquemal, H. Miyamura, J. Balachandran // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – P. 8632-8642.
291. Mrad, K. Control of the crystal habit and magnetic properties of Co nanoparticles through the stirring rate / K. Mrad, F. Schoenstein, H.T.T. Nong, E. Anagnostopoulou, A. Viola, L. Mouton, S. Mercone, C. Ricolleau, N. Jouini, M. Abderraba, L.-M. Lacroix, G. Viau, J.-Y. Piquemal // *CrystEngComm.* – 2017. – V. 19. – P. 3476-3484.
292. 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.
293. Oja, S.M. Nanoscale electrochemistry revisited / S.M. Oja, Y. Fan, C.M. Armstrong, P. Defnet, B. Zhang // *Anal. Chem.* – 2016. – V. 88. – P. 414-430.
294. Saito, G. Nanomaterial synthesis using plasma generation in liquid / G. Saito, T. Akiyama // *J. Nanomater.* – 2015. – V. 2015. – N. 123696.
295. Valov, I. Nanoscale electrochemistry using dielectric thin films as solid electrolytes / I. Valov, W.D. Lu // *Nanoscale.* – 2016. – V. 8. – P. 13828-13837.

296. Chia, X. Electrochemistry of nanostructured layered transition-metal chalcogenides / X. Chia, A.Y.S. Eng, A. Ambrosi, S.M. Tan, M. Pumera // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – P. 11941-11966.
297. Gonzalez, I. TEM characterization of cobalt nanoparticles synthesized by electrochemical methods / I. Gonzalez, D. Martinez, G. Jorge, C. Rojas, C. Urbina // *Microsc. Microanal.* – 2004. – V. 10. – P. 494-495.
298. J. Aldana-Gonzalez, J. On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent / J. Aldana-Gonzalez, M. Romero-Romo, J. Robles-Peralta, P. Morales-Gil, E. Palacios-Gonzalez, M.T. Ramirez-Silva, J. Mostany, M. Palomar-Pardav // *Electrochim. Acta.* – 2018. – V. 276. – P. 417-423.
299. Ledo-Suarez, A. Electrochemical synthesis and stabilization of cobalt nanoparticles / A. Ledo-Suarez, L. Rodriguez-Sanchez, M.C. Blanco, M.A. Lopez-Quintela // *Phys. Status Solidi A.* – 2006. – V. 203. – P. 1234-1240.
300. Karami, H. Pulsed current electrochemical synthesis of nickel nanoclusters and application as catalyst for hydrogen and oxygen evolution / H. Karami, S. Mohammadi // *J. Clust. Sci.* – 2010. – V. 21. – P. 739-752.
301. Schiavi, P.G. Synthesis of cobalt nanoparticles by electrodeposition onto aluminium foils / P.G. Schiavi, P. Altimari, F. Pagnanelli, E. Moscardini, L. Toro // *Chem. Eng. Trans.* – 2015. – V. 43. – P. 673-678.
302. Schiavi, P.G. Electrodeposition of cobalt nanowires into alumina templates generated by one-step anodization / P.G. Schiavi, P. Altimari, A. Rubino, F. Pagnanelli // *Electrochim. Acta.* – 2018. – V. 259. – P. 711-722.
303. Schiavi, P.G. Two electrodeposition strategies for the morphology-controlled synthesis of cobalt nanostructures / P.G. Schiavi, A. Rubino, P. Altimari, F. Pagnanelli // *AIP Conf. Proc.* – 2018. – V. 1990. – N. 020005.
304. Yanilkin, V.V. Anthracene mediated electrochemical synthesis of metallic cobalt nanoparticles in solution / V.V. Yanilkin, G.R. Nasretdinova, Y.N. Osin, V.V. Salnikov // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 168. – P. 82-88.

305. Zhou, M. Electrochemical synthesis of monodisperse nickel with predominant {111} orientation and high electro-oxidation activity for methanol / M. Zhou, P. Xiao, W. Guo, J. Deng, F. Liu, Y. Zhanga // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – V. 161. – P. 133-137.
306. Nilges, T. A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals / T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeifer // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – P. 1707-1711.
307. Troupel, M. Electrochemistry of 2,2'-bipyridine – nickel complexes dissolved in N-methylpyrrolidone. Application to the activation of carbon-halogen ligand / M. Troupel, Y. Rollin, O. Sock, G. Meyer, J. Perichon // *Nov. J. Chim.* – 1986. – V. 10. – P. 593-599.
308. Dunsch, L. In situ ESR-Untersuchungen an elektrochemischen Systemen, *Ber. Bunsenges* / L. Dunsch, A. Petr // *Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 436-439.
309. Small Angle X-ray Scattering, Software Reference Manual, Version 4.0., Bruker AXS Inc, 2000. M86-E00005-0600.
310. 309. UMD, UTK, NIST, ORNL, ISIS, ESS and ILL., 2009-2013.
311. Konarev, P.V. PRIMUS: a Windows PC-based system for small-angle scattering data analysis / P.V. Konarev, V.V. Volkov, A.V. Sokolova, M.H.J. Koch, D.I. Svergun // *J. Appl. Crystallogr.* – 2003. – V. 36. – P. 1277-1282.
312. Sheldrick G.M. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, USA, 1997.
313. Altomare, A. E-map improvement in direct procedures / A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, D. Viterbo // *Acta Crystallogr. A* – 1991. – V. 47. – P. 744-748.
314. Sheldrick G.M. SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). University of Göttingen, Vols. 1, 2, 1997.
315. Farrugia, L.J. WinGX suite for smallmolecule single-crystal / L.J. Farrugia // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – V. 32. – P. 837-838.

316. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A), Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
317. Delgado, J.A. Correlation between hydrocarbon product distribution and solvent composition in the Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by colloidal cobalt nanoparticles / J.A. Delgado, C. Claver, S.Castillon, D. Curulla-Ferre, C. Godard // ACS Catal. – 2015. – V. 5. – P. 4568-4578.
318. 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.
319. Iwasita, T. Kinetics of the bromine-tribromide redox processes on platinum electrodes in acetonitrile solutions / T. Iwasita, M.C. Giordano // Electrochim. Acta. – 1969. – V. 14. – P. 1045-1059.
320. Popov, A.I. Studies on the chemistry of halogen and of polyhalides. XVI. Voltammetry of bromine and interhalogen species in acetonitrile / A.I. Popov, D.H. Geske // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – V. 80. – P. 5346-5349.
321. Будникова, Ю.Г. Электрохимическое восстановление комплексов никеля с 2,2'-бипиридилом / Ю.Г. Будникова, Д.Г. Яхваров, В.И. Морозов, Ю.М. Каргин, А.В. Ильясов, Ю.Н. Вяхирева, О.Г. Синяшин // ЖОХ. – 2002. – Т. 72. – С. 184-188.
322. Carenco, S. Controlled Design of size-tunable monodisperse nickel nanoparticles / S. Carenco, C. Boissiere, L. Nicole, C. Sanchez, P.L. Floch, N. Mezailles // Chem. Mater. – 2010. – V. 22. – P. 1340-1349.
323. Okram, G.S. Trioctylphosphine as self-assembly inducer / G.S. Okram, J. Singh, N. Kaurav, N.P. Lalla // Faraday Discuss. – 2015. – V. 181. – P. 211-223.
324. Samia, A.C.S. Effect of ligand-metal interactions on the growth of transition-metal and alloy nanoparticles / A.C.S. Samia, J.A. Schlueter, J.S. Jiang, S.D. Bader, C.-J. Qin, X.-M. Lin // Chem. Mater. – 2006. – V. 18(22). – P. 5203-5212.

325. 330. Silva, R.M. A new role for surfactants in the formation of cobalt nanoparticles / R.M. Silva, V. Palshin, K.M.N. Silva, L.L. Henryс, C.S.S.R. Kumar // J. Mater. Chem. – 2008. – V. 18. – P. 738-747.
326. Kriz, J. Interaction of hydrated protons with trioctylphosphine oxide: nmr and theoretical study / J. Kriz, J. Dybal, E. Makrlík, J. Budka, P. Vanura // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113. – P. 5896-5905.
327. Ndolomingo, M.J. Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts / M.J. Ndolomingo, N. Bingwa, R. Meijboom // J. Mater. Sci. – 2020. – V. 55. – P. 6195-6241.
328. Хуснуриялова, А.Ф. Электрохимические свойства комплексов никеля(II) с 2,2'-бипиридиллом 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.
329. Bets, P. Polymeric and monomeric forms of metalphosphinates / P. Bets, A. Bino // Inorg.Chem. – 1988. – V. 147. – P. 109-113.
330. Yakhvarov, D. New dinuclear Nickel(II) complexes: synthesis, structure, electrochemical, and magnetic properties / D. Yakhvarov, E. Trofimova, O. Sinyashin, O. Kataeva, Y. Budnikova, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A. Petr, Y. Krupskaya, V. Kataev, R. Klingeler, B. Büchner // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50. – P. 4553-4558.
331. Trofimova, E.A. Synthesis, X-Ray crystal structure and quantum-chemical study of new dinuclear cobalt complex $[\text{Co}_2(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{H})\text{Mes})_2(\text{bpy})_4]\text{Br}_2$ (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine) / E.A.Trofimova, A.B. Dobrynin, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, O. G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Mendeleev Commun. – 2013. – V. 23. – P. 135-136.
332. Yakhvarov, D.G. First neutral dinuclear cobalt complex formed by bridging $[\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{H})\text{R}]$ -ligands: synthesis, X-ray crystal structure and quantum-chemical study / D.G. Yakhvarov, E.A. Trofimova, A.B. Dobrynin, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, O.G. Sinyashin // Mendeleev Commun. – 2015. – V. 25. – P. 27-28.

333. 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. Alfonsov, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Polyhedron*. – 2017. – V. 127. – P. 302-306.
334. Gilbert, B. *GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie, Achte Auflage, KOBALT Teil B* / B. Gilbert. – Ergänzungsband, Lieferung 1, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstasse, 1963. – 58 pp.
335. Jenkins, D.M. Elucidation of a low spin cobalt(II) system in a distorted tetrahedral geometry / D.M. Jenkins, A.J. Di Bilio, M.J. Allen, T.A. Betley, J.C. Peters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 15336-15350.
336. Raikher, Y.L. Ferromagnetic resonance in a suspension of singledomain particles / Y.L. Raikher, V.I. Stepanov // *Phys. Rev.* – 1994. – V. 50. – P. 6250-6259.
337. 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 // *Electrochim. Acta*. – 2018. – V. 260. – P. 324-329.
338. Willett, B.C. Electrochemistry and adsorption of bis 2,2'-bipyridinecobalt(I) and bis 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridinecobalt(I) in acetonitrile / B.C. Willett, F.C. Anson // *Phys. Rev.* – 1982. – V. 129. – P. 1260-1266.
339. Schwarz, H.A. Cobalt(I) polypyridine complexes. Redox and substitutional kinetics and thermodynamics in the aqueous 2,2'-bipyridine and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine series studied by the pulse-radiolysis technique / H.A. Schwarz, C. Creutz, N. Sutin // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24(3). – P. 433-439.
340. Feigin, L.A. *Structure analysis by small-angle X-ray and Neutron Scattering* / L.A. Feigin, D.I. Svergun. – Plenum Press, 1987. – 335 pp.
341. Guinier, A. *Small-angle scattering of X-rays* / A. Guinier, G. Fournet. – New York : Wiley, 1955. – 276 pp.
342. Glatter, O. *Small-angle X-ray scattering* / O. Glatter, O. Kratky. – London : Academic Press, 1982. – 515 pp.

343. Putnam, C.D. X-ray solution scattering (SAXS) combined with crystallography and computation: defining accurate macromolecular structures, conformations and assemblies in solution / C.D. Putnam, M. Hammel, G.L. Hura, J.A. Tainer // Q. Rev. Biophys. – 2007. – V. 40. – P. 191-285.
344. Свергун, Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. – М.: Наука, 1987. – 280 с.
345. Гинье, А. Рентгенография кристаллов / Гинье, А. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 604 с.