

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»
по диссертации Хуснурияловой Алии Фанусовны
на соискание ученой степени кандидата химических наук**
(выписка из протокола №4 расширенного заседания кафедры физической химии
ФГАОУ ВО «КФУ» от 11 сентября 2020 г.)

Присутствовали: *Сотрудники кафедры физической химии ФГАОУ ВО «КФУ»:*
зав. кафедрой, д.х.н., профессор Соломонов Б.Н.; д.х.н., профессор Горбачук В.В.;
д.х.н., профессор Киселёв В.Д.; д.х.н., профессор Евтюгин Г.А.; д.х.н., профессор
РАН Яхваров Д.Г.; д.х.н., профессор Верещагина Я.А.; д.х.н., доцент Егорова С.Р.;
к.х.н., доцент Зиганшин М.А.; к.х.н., доцент Сироткин В.А.; к.х.н., доцент Лисицын
Ю.А.; к.х.н., доцент Ильясов И.Р.; к.х.н., доцент Герасимов А.В.; к.х.н., доцент Галу-
хин А.В.; к.х.н., ст.преп-ль Хачатрян А.А.; к.х.н., ст.преп-ль Сухов А.В.; к.х.н.,
ст.преп-ль Носов Р.В.; к.х.н., с.н.с. Бекмухамедов Г.Э.; к.х.н., инженер Бусыгина Н.В.;
к.х.н., инженер Загумёнов В.А.; ассистент Ягофаров М.И.; аспирант Кучкаев Айдар
М.; аспирант Кучкаев Айрат М.; аспирант Гафуров З.Н.

Повестка: Обсуждение диссертационной работы Хуснурияловой Алии Фану-
совны, представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Генерирование наноразмерных частиц кобальта и никеля в усло-
виях электрохимического восстановления» выполнена на кафедре физической химии
Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного авто-
номного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволж-
ский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Рос-
сийской Федерации.

В период подготовки диссертации Хуснуриялова А.Ф. с 2016 по 2020 гг. явля-
лась очным аспирантом кафедры физической химии ФГАОУ ВО «Казанский (При-
волжский) федеральный университет» и работала в должности младшего научного
сотрудника.

В 2016 г. окончила ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный уни-
верситет» по специальности «Химия».

Диплом об окончании аспирантуры выдан в 2020 г. ФГАОУ ВО «КФУ».
Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН Яхваров Дмитрий Григорьевич.

Слушали: Сообщение Хуснурияловой А.Ф., раскрывающее основное содержание и результаты диссертационного исследования.

Хуснурияловой А.Ф. были заданы следующие вопросы:

1) Д.х.н., профессор Евтюгин Г.А.: В настоящей работе Вы использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). При обсуждении ЦВА-кривых идёт рассмотрение катодной части, что Вы можете сказать про анодную часть? Влияет ли природа аниона на морфологию ЦВА-кривых? Почему окисление бромид-анионов протекает необратимо?

Соискатель: Электрохимическое восстановление ионов кобальта(II) и ионов никеля(II) исследовалось методом ЦВА. В основном рассматривались катодные процессы электрохимического восстановления ионов металлов, но для наблюдения полной картины развёртка потенциала проводилась и в анодную часть, где присутствуют характерные пики окисления присутствующих в растворе бромид-анионов A_2 и A_3 , механизм процесса окисления которых известен из литературы. Влияние природы аниона на морфологию ЦВА-кривых и на процесс электрохимического процесса специально не изучалось, однако некоторые ЦВА-кривые были сняты для хлоридов металла.

2) Д.х.н., профессор Евтюгин Г.А.: Изменится ли морфология ЦВА-кривых, если сканировать до нуля? Зачем надо было снимать ЦВА в анодной части? И совпадают ли условия препаративного генерирования с экспериментами, проведёнными методом ЭПР-спектроскопии электрохимии? Насколько разработанный метод масштабируем, т.к. по ЦВА-исследованиям мы получаем ничтожные количества продукта?

Соискатель: Морфология ЦВА-кривых при циклическом сканировании от нуля до минус двух и до нуля существенно не изменится. Условия экспериментов, проведённых препаративным электролизом и ЭПР-спектроскопией электрохимии совпадают, различия заключаются только в использовании меньших концентраций исходных реагентов в случае ЭПР-экспериментов, т.к. использовалась меньшая по размеру электрохимическая ячейка. Разработанный метод масштабируем, ЦВА-исследования проводились для изучения возможности образования наночастиц металлов. О масштабируемости настоящего метода можно судить исходя из данных препаративного электролиза путём проведения расчётов выхода продукта (наночастиц).

3) Д.х.н., профессор Горбачук В.В.: Вопрос по ЭПР-исследованиям. На слайде с ЭПР-спектрами показано, что со временем протекания электролиза происходит уширение линии. Что происходит с наночастицами при таком уширении линии?

Соискатель: Исходя из данных, полученных методом ЭПР-спектроскопии электрохимии, по уширению линии наночастиц, можно говорить об увеличении их размера, т.е. мы видим, что возрастает количество связей металл-металл.

4) Д.х.н., профессор Горбачук В.В.: Можно ли по ширине линии посчитать размер наночастиц?

Соискатель: По данному методу мы фиксировали образование наночастиц. По уширению линии размер посчитать нельзя. Для анализа размера и форм использовался метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР).

5) К.х.н., доцент Лисицын Ю.А.: Вопрос по слайду 6. Вы сказали, что на ЦВА-кривых регистрируете адсорбционный пик A_1 . Какие доказательства для этого можно привести? А пик C_1 является адсорбционным? И проводили ли дальнейшее сканирование в катодную область?

Соискатель: Исходя из данных, полученных методом ЦВА, следует, что электрохимическое восстановление ионов кобальта(II) протекает, как необратимый перенос двух электронов при потенциале пика S_1 , который является пиком восстановления, с образованием металлического кобальта, осаждающегося на рабочем электроде. Процесс адсорбции подтверждается наличием адсорбционного пика реокисления металлического кобальта A_1 , который по морфологии не имеет диффузного шлейфа, резко обрывается, что подтверждает его адсорбционную природу. Дальнейшее сканирование не проводилось, т.к. рабочей областью является область потенциалов от -2.0 до 1.5 В, при дальнейшем сканировании в катодную область мы никаких пиков не увидим.

б) К.х.н., доцент Лисицын Ю.А.: Слайд 11. Вы сказали, что проводили препаративный электролиз, токи были в микроампер. Каковы характеристики препаративного электролиза?

Соискатель: Для получения наночастиц кобальта и никеля проводился препаративный электролиз, т.е. рассматривались процессы в объеме раствора, а не только у приэлектродной части, как в случае чисто электрохимического синтеза. Токи были в миллиамперах, через рабочий раствор пропусклся ток 16 мА. Электрохимическое генерирование наночастиц проводилось при комнатной температуре в гальваностатических условиях при рабочем потенциале электрода от 1.20 до 1.40 В.

7) К.х.н., доцент Лисицын Ю.А.: В каком электродном режиме проводился процесс электролиза? Сколько электродов использовалось? Был использован электрод сравнения? Какой? Изучали ли зависимость результатов электролиза от потенциала? Можно регулировать размеры наночастиц от потенциала?

Соискатель: Электролиз проводился в трёхэлектродном режиме. Электродом сравнения служила система $Ag/0.01\text{ M AgNO}_3$ в ацетонитриле ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20\text{ V}$). Зависимость результатов электролиза и образования наночастиц от потенциала не изучалось. Однако, исходя из проведённых электрохимических исследований можно сказать, что зависимость образования наночастиц, их размера от приложенного потенциала есть. Также присутствует зависимость от времени электролиза и, естественно, от концентрации исходных реагентов.

8) Д.х.н., доцент Егорова С.Р.: Каковы области применения наночастиц кобальта и никеля?

Соискатель: Области применения наночастиц кобальта и никеля достаточно широки. Из обзора литературы можно заключить, что наночастицы используются в химической промышленности, нефтехимии, при производстве электронных и магнитных устройств записи. Например, наночастицы никеля были успешно исследованы в качестве катализаторов для производства водорода из углеводородов и биомассы, для реакции промышленного риформинга метана с водяным паром. По сравнению с традиционным никелем Ренея наноразмерный никель проявляет большую каталитическую активность, высокую стабильность и селективность. 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: реакции Фишера-Тропша, реакции сочетания. Также данные наночастицы широко применяются в биологии и медицине. Следует отметить, что кобальт является биологически-активным веществом, используются в качестве носителя лекарств для доставки к месту поражения, в магнитно-резонансной томографии.

9) Д.х.н., доцент Егорова С.Р.: При применении в катализе наночастиц кобальта и никеля в какой форме предполагается их применять? В растворе или выделяя?

Соискатель: При использовании электрохимического метода мы получаем наночастицы в растворе и дальнейшие исследования каталитических свойств будут за-

ключаться в использовании частиц в гомогенном состоянии, в гомогенном катализе. Однако, возможно их выделение, например, мы собирали их с помощью магнита. Возможно их осаждение на подложке и использование в гетерогенном катализе. Судя по литературным данным, форма их применения достаточно широка, они проявляют хорошую каталитическую активность и в гомогенном, и в гетерогенном состоянии.

10) К.х.н., доцент Галухин А.В.: Проводили ли Вы анализ частиц методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ) или сканирующей микроскопии (СЭМ)?

Соискатель: Анализ полученных наночастиц не проводился методом ПЭМ, т.к. в этом случае возникает трудность в подготовке образца для анализа: необходимо упаривание растворителя, что может сказаться на структуре и морфологии наночастиц, они могут окислиться. Мы работали с генерированием наночастиц в растворе и последующим его анализом в растворе методом МРР, что является хорошей альтернативой ПЭМ. Следует отметить достоинство метода МРР: при его использовании мы получаем информацию о размерах и форме наночастиц в объёме, а не только отдельную картинку и части наночастицы, как в случае ПЭМ. СЭМ анализ для наночастиц проводился после проведения электролиза, чтобы посмотреть и оценить процесс агрегации наночастиц со временем: через 4 часа частицы образуют агрегаты размером 18 мкм.

11) К.х.н., доцент Галухин А.В.: Окисление сказалось бы на форме и размерах наночастиц?

Соискатель: Да. В этом случае мы имели бы не чистые металлические наночастицы, а их окисленные структуры.

12) К.х.н., доцент Галухин А.В.: Ещё вопрос по ЭПР-исследованиям: что происходит с шириной линии в ЭПР-спектре при образовании микроразмерных частиц, т.е. при увеличении размеров?

Соискатель: Линия будет уширяться до определённых размеров, которые мы получили. Такое уширение характерно для наночастиц металлов, у которых наблюдается ферромагнитный резонанс. Однако со временем будут появляться и другие линии на спектре: как было показано: нам удалось зафиксировать все основные формы металла, в частности для кобальта, которые присутствуют в рабочем растворе: это наночастицы, металлический кобальт и моноядерные комплексы кобальта(0).

13) Д.х.н., профессор Евтюгин Г.А.: Системы комплексов кобальта и никеля с 2,2'-бипиридилем (bpy) известны давно, изучаются уже с пятидесятих годов прошлого века. Что нового в вашей работе по сравнению с описанной литературой?

Соискатель: Настоящие комплексы являются интересными с точки зрения изучения электрохимических свойств. В нашем случае впервые было показано, что электрохимическое генерирование наноразмерных частиц кобальта и никеля протекает на основе электрохимического восстановления координационно-ненасыщенных по bpy комплексов металла(II) (Co, Ni), именно в соотношении металл: bpy = 1:1, в результате реакции диспропорционирования образующихся в растворе моноядерных комплексов кобальта(I) $[Co^+(bpy)]$ и никеля(0) $[Ni^0(bpy)]$.

14) К.х.н., доцент Ильясов И.Р.: На 3 слайде Вы приводите недостатки используемых методов получения наночастиц, в частности химических. Также указываете одним из недостатков использование стабилизаторов. Вы ведь в своём разработанном методе тоже используете bpy в качестве стабилизатора – это сказывается на получении наночастиц в Вашем случае?

Соискатель: В нашем методе мы используем стабилизирующий лиганд, а не дополнительное вещество, стабилизирующий агент, как, например, триоктилфосфин, триоктилфосфиноксид, которые оказывают существенное влияние на процесс генерирования наночастиц кобальта и никеля, как было показано нами в работе. Поэтому мы

избегаем применения дополнительных агентов, чтобы получать чистые наночастицы, без загрязнения их поверхности.

15) К.х.н., доцент Ильясов И.Р.: А возможно ли использование таких наночастиц в катализе, если они стабилизированы лигандом? Не будет ли это создавать трудности их каталитической активности?

Соискатель: Да, их использование возможно, т.к. мы получаем чистые металлические наночастицы, вту только служит для их стабилизации, но не влияет на их поверхность, не дезактивирует её и не загрязняет.

16) К.х.н., доцент Лисицын Ю.А.: Проводился ли контроль потенциала во время электролиза? Менялся ли он в течение электролиза? Чем обусловлено выбранное время электролиза?

Соискатель: Во время электролиза потенциал практически не изменялся, его изменение было зафиксировано только в конце электролиза. Время электролиза было рассчитано исходя из количества электричества, необходимого для полной переработки исходных компонентов по электрохимической реакции, учитывая электронные процессы.

17) К.х.н., доцент Ильясов И.Р.: Вопрос по форме наночастиц. Вы получили цилиндрические наночастицы кобальта и сферические наночастицы никеля. Можно ли изменяя условия синтеза, влиять на размер и форму частиц?

Соискатель: В нашей работе специально не проводились такие исследования. Работа касалась разработки метода получения наночастиц, определения параметров и условий электрохимического синтеза. Однако в зависимости от приложенного постоянного тока, а также времени синтеза возможно варьирование размеров частиц, т.е. имеет место селективное получение наночастиц.

18) К.х.н., доцент Сироткин В.А.: Как называются с точки зрения терминологии коллоидной химии полученные частицы?

Соискатель: Ультрадисперсная система, наносистема, самоорганизованные коллоидные наноструктуры.

19) К.х.н., доцент Сироткин В.А.: А с точки зрения агрегатного состояния как называются ваши частицы?

Соискатель: Трёхмерные (объёмные) наночастицы, коллоидная система.

20) Д.х.н., профессор Киселёв В.Д.: Каков вклад зарубежных коллег в Ваших публикациях и данной работе?

Соискатель: Вклад зарубежных коллег заключается в помощи в проведении отдельных экспериментов по ЭПР-спектроскопии электрохимии и обработке результатов.

После ответов был заслушан отзыв рецензента на диссертационную работу.

К.х.н., доцент Зиганшин М.А. (рецензент). Диссертационная работа Хуснурияловой А.Ф. посвящена актуальной проблеме – разработке нового метода получения наноразмерных металлических наночастиц. Одним из наиболее активно развиваемых направлений современной науки, которое привлекает все большее внимание исследователей из различных областей химии, физики, биологии и медицины, является нанохимия материалов. Повышенный интерес к нанообъектам обусловлен наличием у них необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением так называемых «квантовых размерных эффектов». Особое место среди нанообъектов занимают наночастицы переходных металлов, среди которых можно выделить такие металлы, как кобальт и никель. Наночастицы на их основе обладают относительно высокой химической активностью и проявляют каталитические, магнитные, механические, оптические, электрические и биологические активные свойства. Синтез наночастиц является весьма сложной задачей. Большинство способов генерирования металлических

наночастиц, особенно физические, энергоёмки и требуют наличия специального оборудования. Наиболее простыми в использовании, удобными, доступными и эффективными методами получения наночастиц являются химические методы. Для которых, тем не менее, существует ряд довольно серьёзных ограничений. Так, например, при использовании окислительно-восстановительных реакций с применением различных восстанавливающих реагентов для получения металлических наночастиц образуются побочные соединения, загрязняющие продукт. При использовании химических методов образуются наночастицы кобальта и никеля с дефектами на поверхности. В свою очередь это приводит ухудшению их каталитических, магнитных и оптических свойств и накладывают ограничения на практическое использование таких наночастиц в различных каталитических процессах. Для решения описанных проблем необходимо развитие методов синтеза металлических наночастиц, лишённых недостатков химических методов. Перспективным направлением считается электрохимический способ получения наноразмерного металла, основными достоинствами которого являются экспериментальная доступность, возможность контроля и управления процессом получения наночастиц. В связи с этим, исследование, посвящённое разработке нового способа генерирования наноразмерных частиц кобальта и никеля путём электрохимического восстановления комплексов двухвалентного металла, является актуальной задачей.

Научная новизна и практическая значимость диссертационного исследования Хуснурияловой А.Ф. заключается в следующем: изучены электрохимические свойства ионов кобальта(II) и никеля(II) в присутствии возрастающих количеств стабилизирующего лиганда 2,2'-бипиридила при использовании метода циклической вольтамперометрии, исследована природа парамагнитных интермедиатов процесса электрохимического восстановления комплексов кобальта и никеля методом электронного парамагнитного резонанса при использовании метода *in situ* ЭПР-спектроскопии электрохимии, а также проведён анализ размеров и формы наночастиц кобальта и никеля, полученных в результате электрохимического процесса при использовании метода малоуглового рентгеновского рассеяния. Впервые разработан способ получения цилиндрических наночастиц кобальта (длина 30-32 нм, диаметр 9-10 нм) и сферических наночастиц никеля (диаметр 3-7 нм) на основе электрохимического восстановления координационно-ненасыщенных по 2,2'-бипиридилу комплексов кобальта(II) и никеля(II) в результате реакции диспропорционирования образующихся в растворе моноядерных комплексов кобальта(I) и никеля(0).

Для решения поставленной цели, задач, обоснования научных положений и выводов диссертантом проведены поиск, анализ и систематизация литературных данных, а также выполнен ряд экспериментальных работ. Хуснурияловой А.Ф. выполнен весь объём работ по проведению экспериментов методом циклической вольтамперометрии, электролизов, обработке экспериментальных данных, подготовке образцов и проведению анализа научных результатов, полученных методами *in situ* ЭПР-спектроскопии электрохимии, малоуглового рентгеновского рассеяния, масс-спектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации. Достоверность представленных исследований основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных результатов с данными других физико-химических исследований.

Диссертация изложена на 168 страницах, содержит 62 рисунка, 16 схем и 6 таблиц. Состоит из введения, 3 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 340 наименований.

В общей характеристике работы обоснованы актуальность исследования, цели и задачи работы. В первой главе представлен достаточно весомый обзор литературы по

получению и свойствам наночастиц кобальта и никеля. Вторая глава посвящена экспериментальной части работы, в ней описаны все методы исследования комплексных систем, условия проведения экспериментов и способы обработки полученных результатов. В третьей главе представлены результаты по исследованию препаративного синтеза, изучению электрохимических свойств комплексов на основе кобальта и никеля, параметров электрохимического процесса образования и природы наночастиц с помощью методов спектроскопии электрохимии и малоуглового рентгеновского рассеяния, изучению влияния стабилизирующих агентов на основе фосфорсодержащих производных при получении металлических наночастиц.

Научные положения и выводы диссертационной работы достоверны и обоснованы. Результаты исследований получены и обобщены лично автором и полностью отвечают содержанию опубликованных работ и заявленной специальности. По теме диссертационной работы опубликованы 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и тезисы 10 докладов в материалах международных и российских конференций.

Следует отметить, что Хуснуриялова А.Ф. проделала достаточно интересную экспериментальную и теоретическую работу. Задачи, поставленные в диссертации, успешно решены.

Тем не менее, по материалам диссертации имеются следующие вопросы и замечания. В тексте диссертации присутствуют опечатки и грамматические ошибки, а также ошибки, связанные с нумерацией рисунков, например, в работе два рисунка под номером 54. В описании экспериментальной части по электрохимическому получению наночастиц металла нет пояснений условий синтеза в плане выбранной величины силы тока, пропускаемого через рабочий раствор, и времени синтеза. В экспериментальной части приводится описание генерирования наночастиц в тетрагидрофуране, однако в обсуждении результатов автор описывает результаты проведения исследований и получения наночастиц кобальта и никеля в диметилформамиде. Следует также отметить, что при анализе размеров наночастиц ключевым методом исследования является просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, которая только вскользь указана в работе, в то время как хотелось бы увидеть данные таких методов для получаемых наночастиц. Кроме того, при обсуждении формы и размера полученных в работе наночастиц желательнее привести анализ формы и размера наночастиц, описанных в литературе. Это позволит приблизиться к пониманию влияния условий синтеза на параметры наночастиц.

В целом диссертационное исследование Хуснурияловой А.Ф. выполнено на достаточно высоком теоретическом и экспериментальном уровне и представляет собой законченную научно-исследовательскую квалификационную работу, результаты которой вносят вклад в теоретические и экспериментальные основы области химии, связанной с разработкой методов получения наноразмерных объектов, а отмеченные недостатки не оказывают существенного влияния и не могут повлиять на общую положительную оценку работы в целом.

Диссертация Хуснурияловой А.Ф. соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.04 – Физическая химия в пунктах: 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений; 9. Элементарные реакции с участием активных частиц; 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Генерирование наноразмерных частиц кобальта и никеля в условиях электрохимического восстановления» по уровню проведённых исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов удовлетворяет

требованиям, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и может быть рекомендована к дальнейшему прохождению, а её автор, Хуснуриялова Алия Фанусовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Д.х.н., профессор Соломонов Б.Н. Хотелось бы высказать свои замечания и пожелания докладчику. Следует расширить доклад, добавить недостающую информацию по части ЦВА и ЭПР-исследований, которые были озвучены в вопросах коллег и отзыве рецензента. Также необходимо добавить теоритическую часть по физической химии. По формальной части оформления диссертационной работы вопросов не возникает, однако дополнения по части доклада надо будет рассмотреть. После незначительной доработки работа может быть представлена на защиту в совет Д 022.004.02 по специальности 02.00.04 – Физическая химия при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Постановили:

По результатам рассмотрения диссертационной работы Хуснурияловой Алии Фанусовны «Генерирование наноразмерных частиц кобальта и никеля в условиях электрохимического восстановления» принять следующее **Заключение:**

1. Актуальность работы

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. Такие системы подчиняются принципам самоорганизации и позволяют формировать наноматериалы, которые применяются для создания элементов микроэлектронных, сенсорных и оптических устройств, синтеза новых материалов с заранее заданными свойствами.

Металлические наноразмерные частицы занимают особое место среди других наночастиц. В частности, следует отметить наночастицы переходных металлов, которые обладают такими свойствами, как каталитические, магнитные, механические, оптические, электрические и биологические, и представляют большой интерес в связи с их относительно высокой химической активностью. Из огромного массива металлических наночастиц особое место занимают наноразмерные частицы кобальта и никеля. Вызванный научный интерес к данным металлам обусловлен специфичностью их структуры, проявлением электронных и магнитных свойств как металлов и наночастиц, так и модифицированных ими материалов.

Получение наночастиц является сложной задачей. Известно, что большинство методов получения наночастиц, особенно физические, энергоёмки и требуют наличия специального оборудования. Ограничения методов связаны с трудностями контроля химического состава конечного продукта, загрязнением наночастиц исходными реагентами. Таким образом, развитие исследований в данной области требует разработки новых более эффективных и экологически приемлемых методов получения наночастиц. Перспективным направлением является электрохимический способ. Преимуществами такого подхода являются мягкие условия процесса, одностадийность, использование удобного и недорогого вида энергии – электричества. Стоит отметить, что электрохимический способ генерирования наночастиц возможен без использования

дополнительных стабилизаторов, протекает без образования побочных продуктов в условиях «зелёной химии» и позволяет получать чистые металлические наноразмерные частицы, сохраняющие свои свойства и структуру по всей поверхности и в объёме, в то время как многие известные методы получения наночастиц благородных металлов приводят к образованию структур с окисленной поверхностью.

2. Научная новизна работы

Впервые разработан способ получения цилиндрических наночастиц кобальта (диаметр 9-10 нм, длина 30-32 нм) и сферических наночастиц никеля (диаметр 3-7 нм) на основе электрохимического восстановления координационно-ненасыщенных по 2,2'-бипиридилу комплексов кобальта(II) и никеля(II) в результате реакции диспропорционирования образующихся в растворе моноядерных комплексов кобальта(I) и никеля(0). Впервые методом *in situ* ЭПР-спектроскопии проведён мониторинг процесса образования наночастиц кобальта и никеля в электрохимических 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). Установлено, что процесс стабилизации электрохимически восстановленных форм кобальта и никеля молекулами 2,2'-бипиридила включает реакции образования моноядерных комплексов и стабилизированных 2,2'-бипиридилем металлических наночастиц, что требует малых концентраций лиганда (10-50 мол. %).

Определено влияние фосфорсодержащих производных, используемых в качестве стабилизирующих агентов при получении наночастиц кобальта и никеля. Исследованы процессы взаимодействия комплексов никеля с арилфосфонистыми кислотами $ArP(O)(H)OH$, где $Ar =$ фенил (Ph), 2,4,6-триметилфенил (Mes), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp), методом масс-спектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации, результаты которых показали образование различных металлорганических интермедиатов, включая биядерные катионные комплексы, которые подтверждают формирование в растворе новых моно-, би- и полиядерных соединений, образующихся в результате сложных процессов лигандного обмена в координационной сфере металлов. Экспериментально установлено, что дифенилфосфиновая кислота $Ph_2P(O)OH$ оказывает существенное влияние на процесс электрохимического восстановления ионов металла(II) и является более сильным лигандом, чем монофенилфосфонистая кислота $PhP(O)(H)OH$, приводя к образованию новых моноядерных комплексов, образующихся в результате полного замещения молекулы 2,2'-бипиридила в координационной сфере металла.

Результаты настоящей работы вносят существенный вклад не только в фундаментальные знания в области физической химии и нанохимии, но и имеют ценность для дальнейшего развития возможностей практического применения электрохимического метода для получения металлических наночастиц.

3. Теоретическая и практическая значимость работы.

Одним из наиболее активно развиваемых направлений современной науки, которое привлекает все большее внимание учёных из различных областей химии, физики, биологии и медицины, является разработка новых методов получения наночастиц металлов с заранее заданными практически полезными свойствами. Данное направление связано с получением наночастиц и наноразмерных материалов, исследованием их уникальных свойств при использовании различных физических и физико-химических методов. Научный и прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств из-

вестных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние. Так, нанотехнология открывает новые возможности в создании материалов из структурных элементов нанометрового размера. Движущая сила быстрого развития нанотехнологий заключается в совершенно разных физико-химических свойствах наноразмерных частиц по сравнению с их массивными металлами. Наночастицы металлов выступают в роли высокоактивных центров, обладают высокой поверхностной энергией и большой поверхностью частиц, что обуславливает их применение в химической и нефтехимической промышленности, авиационной и космической технике, машиностроении, медицине.

Ключевой момент этой сферы – разработка высокоэффективных способов получения наноразмерных частиц. Изложенный в настоящей диссертационной работе принципиально новый подход к получению наноразмерных частиц кобальта и никеля при использовании электрохимических методов в условиях «зелёной химии» представляет большой интерес для развития физико-химической науки в области нанотехнологий. Применение электрохимии в препаративном синтезе открывает значительные перспективы в развитии химических технологий будущего, так как электрохимический подход является удобным, эффективным и недорогим методом генерирования наночастиц. С этой точки зрения электрохимический способ получения наноразмерных частиц, в частности предложенный метод, может быть с успехом использован для создания различных технологических процессов современной химической индустрии.

4. Достоверность результатов исследований

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

5. Основные результаты работы достаточно полно изложены в следующих публикациях:

1. **Хуснуриялова, А.Ф.** Электрохимические свойства ионов кобальта(II), никеля(II) и железа(II) в присутствии 2,2'-бипиридила / А.Ф. Хуснуриялова, А.В. Сухов, Г.Э. Бекмухамедов, Д.Г. Яхваров // Электрохимия. – 2020. – Т. 56. – №. 4. – С. 317-324.
2. **Khusnuriyalova, A.F.** Electrochemical generation and observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt nanoparticles / A.F. Khusnuriyalova, A. Petr, A.T. Gubaidullin, A.V. Sukhov, V.I. Morozov, B. Büchner, V. Kataev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Electrochim. Acta. – 2018. – V. 260. – P. 324-329.
3. **Khusnuriyalova, A.F.** Tracking of the formation of binuclear nickel complexes of $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{PR}^1\text{R}^2)_2(\text{bpy})_4]\text{Br}_2$ type by ESI and MALDI mass spectrometry / A.F. Khusnuriyalova, V.M. Babaev, I.K. Rizvanov, K.E. Metlushka, V.A. Alfonsov, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // Polyhedron. – 2017. – V. 127. – P. 302-306.
4. **Хуснуриялова, А.Ф.** Электрохимические свойства комплексов никеля(II) с 2,2'-бипиридилом в присутствии дифенилфосфиновой кислоты / А.Ф. Хуснуриялова, Л.Е. Калугин, А.Б. Добрынин, Д.Г. Яхваров // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 42. – №. 6. – С. 145-151.

5. Yakhvarov, D.G. Electrochemical synthesis and properties of organonickel σ -complexes / D.G. Yakhvarov, **A.F. Khusnuriyalova**, O.G. Sinyashin // Organometallics. – 2014. – V. 33. – P. 4574-4589.
6. **Khusnuriyalova A.F.**, Petr A., Gubaidullin A.T., Sukhov A.V., Morozov V.I., Büchner B., Kataev V., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. Electrochemical generation of catalytically active cobalt nanoparticles / Book of abstracts of the 2nd Congress of the Interdivisional Group on Chemistry for Renewable Energy of the Italian Chemical Society – SCI ENERCHEM – Padova, Italy, 12-14 February 2020 – P. 40.
7. **Khusnuriyalova A.F.**, Petr A., Gubaidullin A.T., Sukhov A.V., Morozov V.I., Büchner B., Kataev V., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. The observation by magnetic resonance of the electrochemically generated superparamagnetic cobalt nanoparticles / Book of abstracts of the International Conference “Magnetic Resonance – Current State and Future Perspectives” (EPR-75) Kazan, Russia, 23-27 September 2019 – P. 78.
8. **Хуснуриялова А.Ф.**, Сухов А.В., Бекмухамедов Г.Э., Губайдуллин А.Т., Яхваров Д.Г. Электрохимический метод получения каталитически активных наноразмерных частиц кобальта / Сборник тезисов Научной конференции грантодержателей РНФ «Современные тенденции в химии, биологии, медицине «От молекулы к лекарству» Казань, 26-28 ноября 2018 – С. 61.
9. **Khusnuriyalova A.F.**, Petr A., Gubaidullin A.T., Sukhov A.V., Morozov V.I., Büchner B., Kataev V., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. Electrochemical generation of cobalt nanoparticles / Сборник тезисов XIX Всероссийского совещания с международным участием «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2018, Новочеркасск, 3-6 октября 2018 – С. 107-108.
10. **Khusnuriyalova A.F.**, Petr A., Gubaidullin A.T., Sukhov A.V., Morozov V.I., Büchner B., Kataev V., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. Electrochemical generation of cobalt nanoparticles / Book of abstracts of the 10th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry (ISNSC 2018) Dresden, Germany, July 9-12, 2018 – P. 160.
11. **Khusnuriyalova A.F.**, Sukhov A.V., Yakhvarov D.G. The new types of nanoscale organometallic catalytic systems for petrochemistry / Book of abstracts of III International Symposium of Petrochemistry «SPE BlackGold» Ufa, Russia, May 10-12, 2017 – P. 84.
12. **Хуснуриялова А.Ф.**, Сухов А.В., Яхваров Д.Г. Наноразмерные металлоорганические ассоциаты для каталитических процессов полимеризации и олигомеризации этилена / Сборник тезисов VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи» г. Москва, 22-25 ноября 2016 – С. 580-581.
13. **Хуснуриялова А.Ф.** Новые металлоорганические катализаторы на основе наночастиц для химической и нефтехимической промышленности города Казани / Сборник тезисов Конференции студентов и аспирантов «Наука и инновации в решении актуальных проблем города-2016» Казань, 2016 – С. 73.
14. **Khusnuriyalova A.F.**, Sukhov A.V., Gorbachuk E.V., Vagizov R.I., Yakhvarov D.G. Electrochemical generation of transition metal nanoparticles (Fe, Co, Ni) for catalytic oligo- and polymerization / Book of abstracts Workshop «Career in Polymers VIII» Prague, 15 July 2016 – P. 24.
15. **Khusnuriyalova A.F.**, Sukhov A.V., Gorbachuk E.V., Vagizov R.I., Yakhvarov D.G. Electrochemical generation of transition metal nanoparticles (Fe, Co, Ni) for catalytic oligo- and polymerization / Book of abstracts 80th Prague meeting on mac-

romolecules “Self-assembly in the world of polymers” Prague, Czech Republic, July 10-14, 2016 – P. 108.

В диссертации автор ссылается на собственные опубликованные работы. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

6. Личный вклад автора в получении научных результатов

Личный вклад автора заключается в самостоятельном поиске, анализе и обобщении литературы по теме диссертации, непосредственном участии в постановке задач, планировании экспериментов, анализе полученных результатов и формулировке выводов, написании и оформлении научных статей. Соискателем выполнен весь объём работ по проведению экспериментов методом циклической вольтамперометрии, электролизом, обработке экспериментальных данных, подготовке образцов и проведению анализа научных результатов, полученных методами *in situ* спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, масс-спектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации. 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.

7. Апробация работы

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).

8. Соответствие специальности

Диссертация Хуснурияловой А.Ф. соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.04 – Физическая химия в пунктах: 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений; 9. Элементарные реакции с участием активных частиц; 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Диссертация Хуснурияловой Алии Фанусовны «Генерирование наноразмерных частиц кобальта и никеля в условиях электрохимического восстановления» рекомен-

дуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки).

Заключение принято на расширенном заседании кафедры физической химии ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». На заседании присутствовало 25 чел. Результаты голосования: «за» – 25 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 4 от 11 сентября 2020 г.

Председатель заседания, профессор
кафедры физической химии
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»
д.х.н., профессор

Соломонов Б.Н.

Секретарь заседания, инженер
кафедры физической химии
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»
к.х.н.

Бусыгина Н.В.