

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

На правах рукописи

НАСРЕТДИНОВА ГУЛЬНАЗ РАШИТОВНА

**МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И
ИХ НАНОКОМПОЗИТОВ В ОБЪЕМЕ РАСТВОРА**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант:

доктор химических наук

Янилкин Виталий Васильевич

Казань – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ (Литературный обзор)	16
1.1. Методы получения наночастиц металлов.....	18
1.1.1. Физические методы получения наночастиц металлов.....	18
1.1.2. Химические методы получения наночастиц металлов	21
1.1.3. Биологические методы получения наночастиц металлов	33
1.1.4. Электрохимические методы получения наночастиц металлов	35
1.2. Стабилизация наночастиц металлов.....	49
1.3. Характеризация наночастиц металлов	51
1.3.1. УФ-видимая спектроскопия.....	51
1.3.2. Зондовая и электронная микроскопия	54
1.3.3. Порошковая рентгеновская дифракция	60
1.3.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	61
1.3.5. Метод динамического светорассеяния	63
1.4. Наночастицы металлов в катализе	66
1.4.1. Восстановление <i>n</i> -нитрофенола.....	66
1.4.2. Кросс-сочетание Сузуки-Мияуры	69
ГЛАВА 2. МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ НАНОКОМПОЗИТОВ В ОБЪЕМЕ РАСТВОРА (Обсуждение результатов)	71
2.1. Общие принципы и особенности медиаторного электросинтеза наночастиц металлов ...	71
2.1.1. Требования к медиаторам	72
2.1.2. ЦВА-детектирование медиаторного редокс процесса	73
2.1.3. Препаративный медиаторный электросинтез наночастиц металлов.....	75
2.1.4. Стабилизация наночастиц металлов в условиях медиаторного электросинтеза	78
2.1.5. Факторы, влияющие на форму и размер наночастиц металлов	78

2.2. Медиаторы. Электросинтез монометаллических наночастиц.....	80
2.2.1. Виологенсодержащие соединения.....	80
2.2.2. Антрацен.....	117
2.2.3. Кислород.....	121
2.2.4. Фуллерены.....	125
2.2.5. Металлокомплексные соединения.....	132
2.2.6. Бензимидазо[1',2';1.2]хинолино[4.3-b][1.2.5]оксодазоло[3.4-f]хиноксалин.....	137
2.3 Характеристики полученных монометаллических наночастиц и электрохимические свойства их предшественников.....	140
2.3.1. Палладий.....	140
2.3.2. Серебро.....	145
2.3.3. Золото.....	150
2.3.4. Платина.....	155
2.3.5. Родий.....	157
2.3.6. Кобальт.....	160
2.3.7. Медь.....	162
2.4. Электросинтез биметаллических наночастиц.....	164
2.4.1. Pd-Ag.....	164
2.4.2. Pd-Rh.....	175
2.4.3. Pd-Au.....	180
2.5. Стабилизаторы и носители наночастиц металлов. Получение нанокомпозитов наночастиц металлов.....	189
2.5.1. Влияние длины цепи и концентрации ПВП на характеристики наночастиц металлов.....	191
2.5.2. Силикатные наночастицы.....	192
2.5.3. Наноцеллюлоза.....	194
2.5.4. Оксиды и оксидо-гидроксиды металлов.....	198
2.6. Электросинтез в двухфазных системах.....	215
ГЛАВА 3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ.....	222

3.1. Восстановление <i>n</i> -нитрофенола боргидридом натрия	222
3.1.1. Сравнение каталитической активности моно- и биметаллических наночастиц различных металлов	229
3.1.2. Выбор медиатора для получения каталитически активных наночастиц металлов	231
3.1.3. Влияние стабилизаторов на каталитическую активность наночастиц металлов ...	231
3.1.4. Влияние носителя на каталитическую активность наночастиц металлов.....	232
3.2. Катализ реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияуры.....	233
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	236
4.1. Реагенты	236
4.2. Методы и приборы.....	237
4.2.1. Циклическая вольтамперометрия.....	238
4.2.2. Метод динамического светорассеяния	238
4.2.3. Метод спектроскопии УФ и видимой области.....	238
4.2.4. Метод порошковой рентгеновской дифракции.....	239
4.2.5. Атомно-силовая микроскопия	239
4.2.6. Электронно-микроскопический анализ	240
4.2.7. Рентгенофлуоресцентный анализ	240
4.2.8. Теоретические расчеты.....	241
4.2.9. ЯМР-спектроскопия.....	241
4.2.10. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	241
4.2.11. ИК-спектроскопия.....	241
4.3. Электросинтезы наночастиц	241
4.3.1. Получение монометаллических наночастиц	243
4.3.2. Двухстадийное получение нанокомпозитов наночастиц металлов с оксидами и оксидо-гидроксидами металлов.....	249
4.3.3. Получение биметаллических наночастиц и монометаллических наночастиц в качестве предшественников	251
4.4. Выделение частиц	252
4.5. Тестирование каталитической активности частиц	253

4.5.1. Реакция восстановления п-нитрофенола борогидридом натрия	253
4.5.2. Реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияуры	253
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	254
СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	258
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	260
ПРИЛОЖЕНИЕ	315

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Интерес научного сообщества к нанотехнологиям, наиболее ярко проявившийся в конце XX века, продолжает расти и по сей день. Уникальные свойства наноразмерных частиц (НЧ) и широкая возможность их приложения в различных областях стали причинами популярности данного направления. Важность и перспективность исследований в этой области была отмечена правительствами многих стран включением нанотехнологий в перечень приоритетных направлений развития науки.

Одними из наиболее привлекательных объектов исследования нанотехнологий с точки зрения реального практического применения являются наночастицы металлов (НЧ-М). Получению, исследованию структуры, свойств и потенциального применения этих частиц посвящено огромное количество литературы. Исследователями показана возможность использования НЧ-М в химической промышленности в качестве катализаторов, в энергетике в качестве электрокаталитического материала для различных устройств, в медицине в качестве контрастных агентов или антисептиков, для адресной доставки лекарств, в электронике для создания высокопроизводительных датчиков и оптоэлектронных устройств, в аналитической химии в качестве реагентов для спектрофотометрии и т.д. Возможности использования НЧ-М многообразны и многочисленны. Однако внедрение НЧ-М в экономику часто ограничивается несовершенством методов их получения.

На сегодняшний день имеется большое количество разнообразных способов получения НЧ-М. Наибольшей популярностью среди исследователей пользуются методы, основанные на химическом восстановлении ионов металла в растворе. Данный способ, как правило, эффективен, прост в исполнении, не требует использования сложного дорогостоящего оборудования, и поэтому доступен для большинства синтетиков. Основным недостатком данного способа является необходимость использования избыточного количества восстанавливающих веществ, часто обладающих токсичными свойствами. Поэтому неизбежно образование большого количества побочных продуктов. Это может привести к следующим нежелательным последствиям: 1) продукты окисления восстановителей могут адсорбироваться на поверхности НЧ-М, тем самым загрязняя ее и ухудшая свойства конечного продукта; 2) необходимо решать проблему утилизации образующихся отходов.

Получение НЧ-М в результате электрохимического восстановления ионов металлов позволяет уменьшить количество вредных отходов или даже полностью исключить их образование. Однако такой процесс сопровождается осаждением металла на поверхности электрода, что затрудняет получение НЧ-М в объеме раствора. Поэтому разработка

электрохимических способов получения НЧ-М, в которых будет эффективно и просто решена проблема электроосаждения металла, является одним из перспективных направлений современной нанотехнологии.

НЧ-М на сегодняшний день являются одними из наиболее изученных нанообъектов, имеется широкое представление о вариантах их возможного использования и разработано множество способов их получения. Однако имеющиеся на сегодняшний день методы получения НЧ-М не лишены недостатков. Поэтому разработка новых эффективных, экономически и экологически привлекательных способов получения НЧ-М продолжает оставаться актуальной и практически значимой задачей, направленной на повышение доступности НЧ-М для дальнейшего их внедрения в экономику.

Степень разработанности темы исследования

В литературе представлено множество работ по электрохимическому получению НЧ-М. Основная масса из них посвящена получению НЧ-М на поверхности электрода в результате электрохимического восстановления ионов или комплексов металла. Известно, что данный процесс приводит к электроосаждению генерируемого металла на поверхности электрода. На этом основаны промышленные процессы получения металлов, металлической черни, гальванопокрытий, а также и рафинирования металлов. Поэтому для образования НЧ-М на поверхности электрода создаются специальные условия, ограничивающие рост зародышей металла до нанометрового размера. Получение НЧ-М, иммобилизованных на поверхности твердых проводящих носителей, представляет интерес для ограниченного числа направлений, преобладающим из которых является создание электрокаталитических систем для различного назначения.

Гораздо меньше работ по электрохимическому получению НЧ-М в более востребованном состоянии – в виде коллоидных растворов. Один из первых способов электросинтеза НЧ-М в объеме раствора был предложен более 100 лет назад Ф. Габером. Его способ заключается в диспергировании массивного металлического электрода при воздействии высоких потенциалов в режиме постоянного или переменного тока. Данный метод нашел продолжение в работах современных исследователей, в частности проф. Н.В. Смирновой. К настоящему времени описано применение этого метода для получения наночастиц лишь платины и некоторых ее сплавов. Попытки получения НЧ других металлов (Ti, Cu, Ni и Sn) не увенчались успехом и привели к оксидам металлов. К тому же, процесс сопровождается выделением водорода, и в методе не предусмотрена возможность управления размерами НЧ металлов.

Как оказалось, более продуктивными являются методы, основанные на электрохимическом восстановлении ионов металлов. Использование данного процесса для

получения НЧ-М в объеме раствора стало возможным, поскольку были найдены различные подходы, способствующие переносу металла с поверхности электрода в объем раствора. Одним из вариантов решения проблемы осаждения металла на поверхности электрода стало использование стабилизаторов НЧ-М. Однако реализация данного подхода привела только к уменьшению доли осажденного металла. Осуществление электровосстановления ионов металлов в ионных жидкостях, сочетающих в себе свойства растворителя, фонового электролита и стабилизатора НЧ-М, также сопровождалось адсорбцией металла на электроде.

Другим вариантом решения проблемы стало использование ультразвукового воздействия. Данное воздействие может оказываться на всю электрохимическую ячейку полностью или только на катод. В последнем случае используется специальный электрод – сонотрод, на котором происходит чередование генерации НЧ-М в ходе кратковременного импульсного электролиза и отделения этих частиц от поверхности в момент соникации электрода.

Свой вариант электросинтеза предложил Ритц М.Т. Его метод заключался в электрохимическом восстановлении ионов металлов, генерированных в результате анодного растворения массивного металла, на поверхности платинового катода в апротонной среде в присутствии солей с поверхностно-активными катионами тетраалкиламмония R_4N^+ или фосфония R_4P^+ в качестве фонового электролита. Предполагается, что поверхностно-активные катионы аммония и фосфония сольбизируют НЧ-М и переносят их с поверхности электрода в объем раствора. Несмотря на простоту данного метода, его применение ограничено использованием апротонных сред и поверхностно-активных катионов. К тому же нередким является упоминание в работах дополнительной ультразвуковой обработки электродов. Нерассмотренными остаются и вопросы об эффективности процессов.

Перечисленные методы позволили получить широкий ряд монометаллических (Na, Li, Ga, Al, Pd, Au, Ag, Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Ti и др.) и полиметаллических (Co-Ni, Fe-Ni, Fe-Co и Fe-Co-Ni и т.д.) НЧ в растворе благодаря реализации переноса НЧ, образующихся на поверхности электрода, в объем раствора. Мы же предлагаем совершенно иной подход для решения проблемы осаждения. В основе нашего метода лежит генерация НЧ-М непосредственно в объеме раствора и ограничение контакта иона металла с поверхностью электрода.

Цель и задачи исследования

Цель диссертационной работы: разработка научных основ нового эффективного, экологически привлекательного, удобного и простого способа количественного получения наночастиц металлов и их нанокомпозитов в объеме раствора.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) Использование для синтеза НЧ-М электрохимических процессов, представляющихся экологически более привлекательными химических способов получения. Процессы восстановления и окисления в электрохимических процессах разделены в пространстве, что позволяет также предотвратить контакт синтезируемых НЧ-М с побочными продуктами реакции и вероятное загрязнение НЧ-М этими продуктами;

2) Решение проблемы осаждения металла на поверхности электрода в ходе электрохимического восстановления ионов и комплексов металла. Для этого было предложено использовать медиаторы;

3) Поиск соединений, способных выполнять функцию медиатора; исследование их химических и электрохимических свойств;

4) Подбор оптимальных условий проведения электросинтеза для получения НЧ-М с заданными характеристиками;

5) Демонстрация универсальности разрабатываемого метода для получения НЧ широкого ряда металлов с заданными характеристиками в разнообразных условиях;

6) Контроль над эффективностью процесса;

7) Характеризация полученных частиц;

8) Исследование полезных свойств полученных частиц, как один из вариантов – тестирование каталитических свойств.

Научная новизна

Разработаны научные основы нового метода электрохимического получения НЧ-М и их нанокompозитов в растворе. Представленные в диссертационной работе результаты по медиаторному электросинтезу НЧ таких металлов как Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Co, Cu, а также биметаллических (Pd+Ag, Pd+Rh, Pd+Au) НЧ, демонстрируют эффективность и экологическую привлекательность метода. Использование медиатора позволило практически исключить адсорбцию металла на электроде или довести ее до незначительного уровня; НЧ-М полностью образуются в объеме раствора. Об эффективности процесса свидетельствуют выходы по току (ВТ), равные, а в некоторых случаях превышающие 100%. В качестве прекурсоров НЧ-М могут быть использованы соли или комплексы металлов, при этом не имеет значение их растворимость и способность восстанавливаться на электроде. Использование медиаторов позволяет осуществить электрохимическое восстановление малорастворимых солей металлов, прекурсоров металлов, инкапсулированных в мицеллах или иммобилизованных на неподвижных носителях и т.д. Ионы металлов также могут поставляться *in situ* в ходе электролиза за счет растворения металлического анода. Такой вариант электросинтеза представляет собой безотходный способ получения НЧ-М и поэтому соответствует принципам зеленой химии.

В результате выполнения работ **впервые**:

- методом медиаторного электрохимического синтеза в объеме раствора получены стабилизированные НЧ Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Co, Cu, биметаллические (Pd+Ag, Pd+Rh, Pd+Au) НЧ, а также наноконпозиты монометаллических и биметаллических НЧ с алкиламино-модифицированными силикатными НЧ, с тетравиологеновыми каликс[4]резорцинами, циклобис(паракват-*n*-фениленом), полимерной НЧ – сополимером тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом, наноцеллюлозой, фуллеренами, оксидами Cu и оксидо-гидроксидами Fe, Zn, Ti, Co, Al.

- в качестве медиатора при электросинтезе НЧ металлов восстановлением ионов использованы соединения, способные к обратимому одно- и многоэлектронному переносу: метилвиологен (MV^{2+}), тетравиологеновые каликсрезорцины ($MVCA-C_n^{8+}$), полимерная НЧ, представляющая собой сополимер тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом $p(MVCA^{8+}-co-St)$, циклобис(паракват-*n*-фенилен) ($CBPQT^{4+}$), молекулярный кислород, антрацен, фуллерены (C_{60} , C_{70} , 61-бис(аллил)-61(карбонил)метано[60]фуллерен (MF), N-метил-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)фуллерено- C_{60} -[1,2-с]пирролидин (FP)), металлокомплексы ($[Co(bipy)_3]^{3+}$, $[Co(sep)_3]^{3+}$ и $[Cr(bipy)_3]^{3+}$) и бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-b][1,2,5]оксодиазоло[3,4-f]хиноксалин;

- разработана безотходная технология получения НЧ Pd, Ag, Co, Cu и их наноконпозитов, основанная на медиаторном восстановлении ионов соответствующих металлов, генерированных *in situ* в результате анодного растворения массивного металла в условиях бездиафрагменного электролиза

- разработан двухстадийный электросинтез наноконпозитов НЧ-М с оксидами и оксидо-гидроксидами металлов;

- реализован медиаторный электросинтез НЧ-Ag в двухфазных системах жидкость-жидкость;

- проведены теоретические расчеты псевдоротаганового комплекса циклобис(паракват-*n*-фенилена) с частицами Pd, Ag или Au;

- охарактеризованы и исследованы каталитические свойства НЧ-М и их наноконпозитов, полученных методом медиаторного электрохимического синтеза, в реакциях восстановления *n*-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры;

Теоретическая и практическая значимость работы

В диссертационной работе разработаны и предложены научные основы нового эффективного, простого, экологически привлекательного метода получения НЧ-М и их наноконпозитов. Процесс осуществляется с использованием минимального количества

стандартного электрохимического и химического оборудования при комнатной температуре. Скорость процесса достаточно высокая (стандартный электролиз раствора объемом 15 мл с концентрацией ионов металлов 1.5 мМ в лабораторных условиях в среднем занимает не более 30 мин). В качестве реагентов могут быть использованы коммерчески доступные относительно недорогие реагенты. Такие компоненты системы, как медиатор, фоновый электролит при любом варианте проведения электролиза в ходе процесса не расходуются и могут быть использованы многократно. Медиаторный электросинтез в условиях бездиафрагменного электролиза с *in situ* генерированием ионов металла за счет анодного растворения металла является безотходным способом получения НЧ-М. При разработке технологий контроля концентрации стабилизатора в электролизной смеси и выведения полученных НЧ из ячейки, может быть найден способ непрерывного синтеза НЧ-М, завершение которого будет определяться только полным растворением металлического анода. Использование электрохимических процессов исключает нежелательное загрязнение НЧ-М побочными продуктами синтеза, что возможно в случае получения НЧ-М с использованием химических восстановителей. Поэтому отпадает необходимость дополнительной очистки НЧ-М от них. Выделение НЧ-М из электролизной смеси осуществляется достаточно просто; разработанная в ходе работ процедура очистки продукта от медиатора, фонового электролита и избытка стабилизирующего агента позволяет практически без потерь выделить НЧ-М с минимальным воздействием на их характеристики. Все вышеизложенное позволяет рассматривать предложенный метод медиаторного электрохимического синтеза как эффективный, экономически и экологически привлекательный способ получения НЧ-М и их нанокомпозитов в растворе, потенциально реализуемый для масштабного производства металлсодержащих наноструктур.

Кроме этого, медиаторный электросинтез предоставляет возможность получить нанокомпозиты НЧ-М, образование которых с использованием других методов затруднительно или невозможно. В частности, при создании нанокомпозитов, в качестве стабилизатора или носителя НЧ-М, в которых предполагается использование самого медиатора. Максимальная близость медиатора к атомам металла в момент их возникновения приводит к эффективному взаимодействию медиатора с НЧ-М. Это позволило, например, получить нанокомпозиты, в которых НЧ-М стабилизированы в нанокapsулах полимерной НЧ $p(MVCA^{8+}\text{-co-St})$, в то время как при использовании химического восстановителя металл стабилизируется в основном на ее поверхности, или получить органо-неорганические нанокомпозиты псевдоротаксанового строения, в которых частицы металла связаны внутри полости макроциклического соединения (СВРQT⁴⁺).

НЧ-М и их композиты с различными носителями, полученные медиаторным электрохимическим синтезом, могут быть использованы в качестве высокоэффективных

катализаторов в реакциях восстановления *n*-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры, проводимых в водных средах и при комнатной температуре.

Методология и методы исследования

Диссертационная работа посвящена созданию нового метода получения НЧ-М, поэтому методологию исследования разрабатывали самостоятельно и совершенствовали по мере продвижения работ. Постепенно увеличивалось количество используемых методов, или методы заменялись другими более информативными инструментами исследования. В конечном итоге была выработана следующая стратегия проведения работ: 1) Исследование возможности осуществления медиаторного электросинтеза. Для этого проводились исследования методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) растворов компонентов по отдельности и при их совместном присутствии. В зависимости от природы системы и их электрохимических свойств для каждой отдельной системы подбирались специальные режимы записи ЦВА, позволяющие доказать осуществление медиаторного восстановления ионов металлов. Была разработана методика оценки количества адсорбированных на электроде продуктов восстановления, основанная на анализе ЦВА-кривых, записанных в режиме микроэлектролиза. На основе анализа полученных данных осуществлялся выбор способа проведения и условия электросинтеза; 2) Электросинтез наноструктур осуществлялся в двух вариантах. Первый вариант – диафрагменный электролиз с использованием солей и комплексов металлов в качестве прекурсоров НЧ-М, второй – бездиафрагменный электросинтез с *in situ* генерированием ионов металлов за счет анодного растворения металла; 3) Выделение и очистка полученных НЧ; 4) Для определения химического состава и структуры продуктов на разных этапах выполнения работ по теме диссертации применялись методы спектроскопии УФ и видимой области (УФ-Вид), динамического светорассеяния (ДСР), порошковой рентгеновской дифракция (ПРД), различные виды микроскопии, в числе которых атомно-силовая (АСМ) и различные варианты электронной микроскопии (сканирующая (СЭМ), сканирующая трансмиссионная (СТЭМ) и просвечивающая (ПЭМ)), методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Для прогнозирования структуры полученных комплексов обращались к теоретическим расчетам; 5) Полученные частицы тестировали в качестве катализаторов в реакциях восстановления *n*-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры. Контроль над кинетикой реакции восстановления *n*-нитрофенола осуществляли с помощью УФ-Вид, для определения степени конверсии реагентов в реакции кросс сочетания использовали метод ^1H ЯМР.

Положения выносимые на защиту

- Разработка научных основ нового эффективного и экологически привлекательного способа получения НЧ-М в растворе, заключающегося в медиаторном электрохимическом восстановлении ионов и комплексов металла.

- Получение методом медиаторного электрохимического синтеза в объеме раствора стабилизированных НЧ Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Co, Cu, биметаллических (Pd+Ag, Pd+Rh, Pd+Au) НЧ, а также нанокompозитов монометаллических и биметаллических НЧ с алкиламино-модифицированными силикатными НЧ, с тетравиологеновыми каликс[4]резорцинами, циклобис(паракват-*n*-фениленом), полимерной НЧ – сополимером тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом, наноцеллюлозой, фуллеренами, оксидами Cu и оксидо-гидроксидами Fe, Zn, Ti, Co, Al.

- Исследование соединений, способных к обратимому одно- и многоэлектронному переносу: метилвиологена (MV^{2+}), тетравиологенового каликсрезорцина ($MVCA-C_n^{8+}$), полимерной НЧ, представляющей собой сополимер тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом $p(MVCA^{8+}-co-St)$, циклобис(паракват-*n*-фенилена) ($CBPQT^{4+}$), молекулярного кислорода, антрацена, фуллеренов (C_{60} , C_{70} , 61-бис(аллил)-61(карбонил)метано[60]фуллерена (MF), N-метил-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)фуллерено- C_{60} -[1,2-с]пирролидина (FP)), металлокомплексов ($[Co(bipy)_3]^{3+}$, $[Co(sep)_3]^{3+}$ и $[Cr(bipy)_3]^{3+}$) и бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*b*][1,2,5]оксодиазоло[3,4-*f*]хиноксалина в качестве медиатора электрохимического восстановления ионов металлов в электросинтезе НЧ-М.

- Разработка безотходной технологии получения НЧ Pd, Ag, Co, Cu и их нанокompозитов, основанной на медиаторном восстановлении ионов соответствующих металлов, генерированных *in situ* в результате анодного растворения массивного металла в условиях бездиафрагменного электролиза.

- Разработка двухстадийного электросинтеза нанокompозитов НЧ-М с оксидами и оксидо-гидроксидами металлов.

- Разработка 2 вариантов медиаторного электросинтезов НЧ-Ag в двухфазных системах жидкость-жидкость. В первом из вариантов медиаторный электросинтез осуществляется в воде, полученные НЧ-М стабилизируются и переходят в органическую среду. Во втором варианте – медиаторное электровосстановление происходит на границе раздела фаз вода/ органический растворитель.

- Исследование характеристик и каталитических свойств НЧ-М и их нанокompозитов, полученных методом медиаторного электрохимического синтеза, в реакциях восстановления *n*-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры;

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом проведенных исследований с применением современных экспериментальных методов, воспроизводимостью и согласованностью данных, широкой апробацией. По теме диссертации опубликовано 43 статьи в профильных и междисциплинарных рецензируемых журналах, рекомендованных для публикации ВАК. Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных докладов на конференциях различного уровня, среди которых X Международный Фрумкинский симпозиум по электрохимии (Москва, 2015), XX Всероссийское Собрание «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2022 (Новочеркасск, 2022), I Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, 2023), XV Плесская Международная научная конференция «Современные проблемы теоретической и прикладной электрохимии» (Плес, 2024). Работы, выполненные по теме диссертационной работы, были поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№ 16-33-00420, 17-03-00280, 20-03-00007) и Российского научного фонда (№ 22-23-00122).

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 336 страницах, содержит 23 таблицы, 165 рисунков, 11 схем и 642 библиографических ссылки. Работа состоит из введения, литературного обзора, двух глав обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка условных сокращений, списка литературы и приложения. В литературном обзоре представлены основные методы получения НЧ-М с уделением наибольшего внимания существующим на сегодняшний день электрохимическим способам получения; рассмотрены современные методы характеристики НЧ-М, позволяющие получать наиболее достоверную информацию о составе и структуре таких частиц; а также проанализирована возможность использования каталитических свойств НЧ-М в различных реакциях с акцентом на реакции восстановления п-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры. Вторая глава является центральной частью работы, содержащей всю информацию по медиаторному электрохимическому синтезу. Глава начинается с обсуждения общих принципов и особенностей медиаторного электросинтеза. В следующих разделах представлены результаты выполненных на сегодняшний день экспериментальных работ, демонстрирующие возможности разработанного метода. Во втором разделе рассмотрены все соединения, использованные в качестве медиаторов электрохимического восстановления прекурсоров НЧ-М, и описаны эксперименты по ЦВА–исследованию медиаторного процесса и электросинтезу монометаллических НЧ. В ходе выполнения исследований было проведено множество исследований электрохимических свойств различных солей и комплексов металлов в

разнообразных условиях. Эти результаты, а также характеристики полученных монометаллических частиц представлены для каждого металла по отдельности в разделе 3. Отдельно рассмотрены возможности медиаторного электросинтеза в получении биметаллических НЧ, нанокомпозитов НЧ-М с различными наноразмерными носителями, а также в получении НЧ-М в двухфазных системах двух несмешивающихся жидкостей. Результаты исследования каталитических свойств полученных в реакции восстановления *n*-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры полученных металлсодержащих наноструктур представлены в отдельной Главе 3.

Благодарность

Автор выражает безмерную благодарность и признательность д.х.н. Янилкину Виталию Васильевичу за переданные опыт и знания. Автор искренне признателен к.х.н. Фазлеевой Резеде Ринатовне и к.х.н. Настаповой Наталье Владимировне за неоценимую помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы. Особую благодарность автор выражает д.х.н. Губайдуллину А.Р. и к.х.н. Самигуллиной А.И. за исследование образцов методами рентгеновской дифракции и глубокий анализ полученных результатов. Автор благодарен нынешним и бывшим сотрудникам лабораторий химии каликсаренов д.х.н. Зиганшиной А.Ю. к.х.н. Султановой Э.Д., Мухитовой Р.К., Мансуровой Э.Э., физико-химии супрамолекулярных систем д.х.н. Мустафиной А.Р. и к.х.н. Федоренко С.В., функциональных материалов к.х.н. Фазлеевой Г.М. и к.х.н. Исламовой Л.Н., химии гетероциклических соединений д.х.н. Мамедову В.А. и д.х.н. Жуковой Н.А. за синтез соединений, необходимых для выполнения диссертационной работы. Автор признателен Осину Ю.Н., к.б.н. Евтюгину В.Г. и другим сотрудникам Междисциплинарного центра «Аналитическая микроскопия» К(П)ФУ, а также д.х.н. Кадинову М.К., к.х.н. Низамееву И.Р. и д.б.н. Сальникову В.В. за исследование образцов на атомно-силовом и электронных микроскопах. Также автор благодарен к.ф.-м.н Янилкину А.В. за выполнение теоретических расчетов и к.т.н. Янилкину И.В. за проведение исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

ГЛАВА 1. НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

(Литературный обзор)

На сегодняшний день ни у кого уже не вызывает сомнения важность и значимость научных разработок в области нанотехнологий. Об интересе всего мирового сообщества к нанообъектам свидетельствует все увеличивающееся количество числа публикаций в данной отрасли, а также отнесение правительством многих стран нанотехнологий к числу приоритетных направлений развития науки. Среди нанообъектов, пожалуй, наибольшей популярностью пользуются НЧ-М. Бесконечно нарастающий объем литературы по разработке новых способов синтеза, изучению свойств и возможного практического применения металлсодержащих наноструктур является подтверждением этого. Интерес исследователей к НЧ-М прежде всего связан с проявлением ими свойств, необычных для объемного металла. Причиной уникальных механических, термических, электрических, оптических, магнитных, химических и др. свойств НЧ-М является так называемый «размерный эффект». Для проявления «размерного эффекта» один из параметров структурных элементов объекта хотя бы по одному направлению должен быть соизмерим (или меньше) с корреляционным радиусом того или иного физического или химического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размерами магнитного домена или зародыша новой фазы и т.д.) [1]. Это условие может быть соблюдено для частиц, чьи размеры не превышают 100 нм. Исследования зависимости свойств от размера частиц подробно представлены в монографиях [2-4]. Также одним из критериев проявления особых свойств частицами является равенство количества поверхностных и объемных атомов. В зависимости от формы НЧ этому критерию соответствуют 103-105 атомов [2]. Системы, состоящие из таких частиц, обладают чрезвычайно развитой удельной поверхностью, и соответственно более высокой поверхностной энергией и реакционной способностью по сравнению с макроматериалами. Проявляемые частицами свойства также находятся в сильной зависимости от формы и окружения НЧ-М.

В настоящее время уже имеется ряд примеров успешного применения НЧ-М и другой продукции наноиндустрии [5-9]. У многих стран существуют специальные реестры потребительских товаров, содержащих наноматериалы или произведенных с использованием их. Ежегодно эти списки стремительно пополняются все новыми наименованиями. На сегодняшний день, например, такой реестр в США (The Nanotechnology Consumer Products Inventory), насчитывает более 1800 единиц товаров, произведенных 622 компаниями из 32 стран. Согласно данному реестру наиболее востребованными нанообъектами являются НЧ-Ag; наибольшее количество товаров с наноконпонентами относятся к категории «Здоровье и фитнес».

Использование НЧ-Ag часто сводится к пропитке текстильных материалов коллоидным раствором частиц или покрытию рабочих поверхностей медицинских или косметологических инструментов таким раствором для придания им антисептических свойств. НЧ-Pd, например, используются в качестве катализаторов в системе очистки выхлопных газов автомобилей японской компании Daihatsu. При более детальном анализе реестров становится очевидным, что приставка «нано» приписывается к названию значительного числа товаров чисто в коммерческих целях, не имея под собой никаких реальных оснований. Тем не менее, ежегодное увеличение списка реестров свидетельствует об увеличении интереса компаний в применении полезных свойств нанообъектов.

Ожидается, что в будущем результаты разработок в области синтеза НЧ-М помогут решить множество новых задач или приведут к улучшению уже имеющихся на сегодняшний день технологий и материалов, расширяться возможности использования НЧ-М в таких областях, как катализ, электрокатализ, медицина и биология, электроника, сенсорика, фотоника и многих других.

Способ и условия получения НЧ-М в первую очередь определяют их структуру, форму и диапазон размеров. Поэтому, используя ту или иную технологию для получения НЧ-М, можно влиять на физико-химические свойства частиц и получать в конечном итоге материалы с заданными свойствами. Для более быстрого и успешного внедрения НЧ-М в экономику необходимо чтобы разрабатываемые методы были эффективными, простыми и удобными в исполнении, экономически и экологически привлекательными. Поэтому одной из основных задач ученых в области нанотехнологий является разработка новых методов получения НЧ-М, соответствующих требованиям современных технологий.

В данной главе будет представлена обобщенная информация, дающая представление о способах получения НЧ-М с акцентом на их преимущества и недостатки. Охватить все методы получения НЧ-М представляется неосуществимой задачей, поэтому в обзоре представлены некоторые, наиболее известные и распространенные из них. При этом в соответствии с темой диссертационной работы особое внимание уделяется электрохимическим методам. Развитие в области разработок способов получения НЧ-М было бы не возможно без знаний особенностей методов исследования характеристик и свойств НЧ-М, поэтому в обзоре размещен небольшой экскурс в методы исследования состава и структуры НЧ-М, а также представлена информация об использовании НЧ-М в качестве катализаторов химических реакций, в частности в реакции восстановления п-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры.

1.1. Методы получения наночастиц металлов

По одной из классификаций методы получения НЧ-М, как и других нанобъектов, делят на две большие группы, которые принято называть технологиями «сверху-вниз» и «снизу-вверх» [10-14]. Принципиальное отличие между двумя группами заключается в исходном материале. Если в первом случае в качестве исходного материала используется массивный металл и НЧ получаются в результате физического, химического или механического воздействия на него, то во втором способе НЧ-М собираются из отдельных атомов металлов.

В основе другой классификации лежит природа процесса, в результате которого получается НЧ. Согласно ей, методы получения НЧ-М условно можно разделить на физические, химические и биологические (Рисунок 1.1). Объединение методов согласно данной классификации предоставляет возможность для удобного и наглядного сравнения эффективности, преимуществ и недостатков этих методов.



Рис. 1.1. Классификация методов получения НЧ-М по природе воздействия [15]

1.1.1. Физические методы получения наночастиц металлов

Среди физических способов получения НЧ-М можно выделить три основные группы (Рисунок 1.2). Методы, объединенные в первую группу «Физическое осаждение из парового состояния» [16], заключаются в испарении металла под воздействием высокоинтенсивного источника энергии и в последующей его конденсации в виде НЧ. Различие между представителями данной группы заключается в способе испарения металла. Метод термического испарения является наиболее популярным способом получения металлических нанопорошков

[17-21]. Существует несколько вариантов осуществления нагрева металла: лазерный, плазменный, электронно-лучевой, индукционный и др. Для тугоплавких и химически активных металлов, например таких как никель, тантал, ниобий, молибден, более эффективным является испарение методом электровзрыва [22, 23]. К исходному материалу прикладывается огромный импульс энергии, вызывающий мгновенное испарение этого вещества в результате взрыва, и вследствие резкой конденсации из-за быстрого увеличения объема взрывного пространства происходит образование НЧ. Левитационно-струйный метод [24, 25] заключается в испарении металла в результате высокочастотного нагрева металлической проволоки в сильном магнитном поле (Рисунок 1.3). Охлаждение пара потоком инертного газа приводит к образованию НЧ, скорость потока определяет размер образующихся частиц.



Рис. 1.2. Физические методы получения нанопорошков металлов [26]

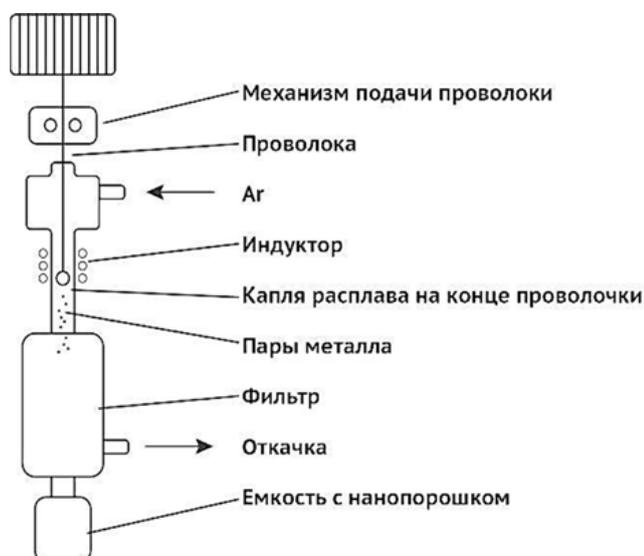


Рис. 1.3. Схема получения нанопорошков металлов левитационно-струйным методом [26]

Вторая группа методов связано с получением мелкодисперсных частиц металла из их расплавов [27]. НЧ-М образуются при быстром охлаждении расплава, которое осуществляется с использованием водоохлаждаемых вращающихся барабанов или ударных лопаток. Также в данную группу методов входит электрогидродинамическое распыление расплава. Использование методов распыления расплава, как правило, приводит к образованию частиц металла микрометрового размера, поэтому полученные порошки подвергают дополнительному механическому измельчению.

Для измельчения металла до нанопорошков используют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы, а также аттриторы и симолойеры (Рисунок 1.4) [28, 29]. Такие устройства позволяют получить металлы с размерами частиц в диапазоне 5 – 120 нм. При использовании такого метода высока вероятность загрязнения продукта частицами материала мелющего оборудования. В методе противоточного размола в псевдооживленном слое механическое измельчение частиц происходит в результате многократного столкновения частиц друг о друга (Рисунок 1.5) [30, 31]. Псевдооживление – это перевод сыпучей массы твердых частиц в псевдосостояние, подобное состоянию жидкой массы в результате движения газа (или жидкости) через зернистый материал. При прохождении газа частицы с меньшим размером поднимаются вниз и выводятся через коллектор, частицы с большими размерами падают вниз и снова участвуют в процессе измельчения.

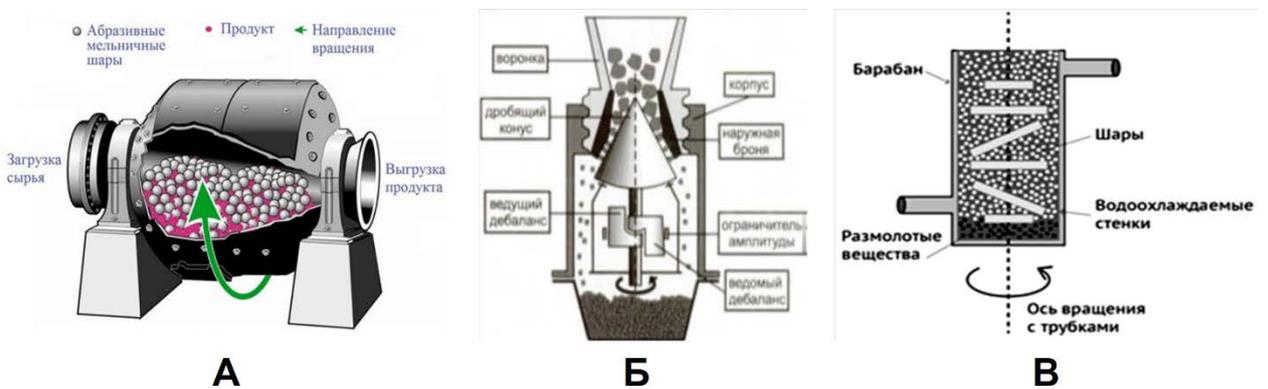


Рис. 1.4. Схемы А) шаровой мельницы, Б) вибрационной мельницы и В) аттритора [26]

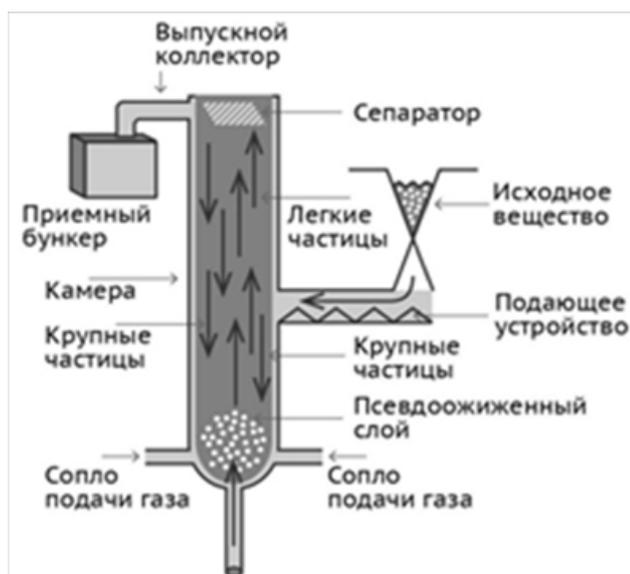


Рис. 1.5. Схема реализации противоточного размола в псевдооживленном слое [26]

Использование физических методов чаще приводит к образованию порошков металлов, размер частиц которых чаще находится в микрометровом диапазоне. Нанопорошки металлов, сплавов и различных соединений металлов находят применение главным образом в технике. Для получения мелкодисперсного металла используется дорогостоящее сложное оборудование и необходимо затрачивать большое количество энергетических ресурсов, что сильно повышает стоимость продукта и понижает их доступность. Поэтому данная группа методов обоснованно не стала самой востребованной для синтеза НЧ-М, лидирующее же положение заняли химические методы.

1.1.2. Химические методы получения наночастиц металлов

Существует большое разнообразие методов получения НЧ-М в результате химических реакций. В основе большинства из них лежит восстановление иона металла или металлосодержащего соединения до атомов, последующая агрегация атомов до кластеров и НЧ. В качестве восстановителя могут быть использованы [32] 1) восстанавливающие агенты органической или неорганической природы; 2) сольватированный электрон, генерируемый ионизирующим облучением; 3) фотоэлектроны, возникающие под действие УФ или лазерного излучения или 4) электроны, генерируемые на катоде. Соответственно, в группу химических методов получения НЧ-М входят химический, радиационно-химический, фотохимический и электрохимический синтез (Рисунок 1.6). Биохимические методы в настоящее время обособлены в отдельную группу.

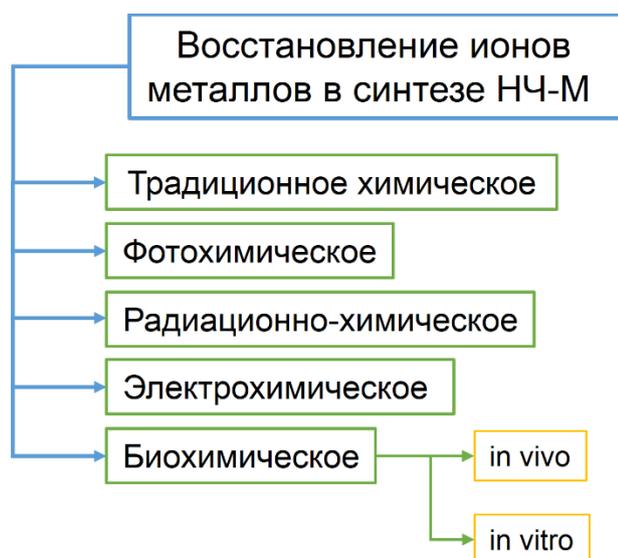


Рис. 1.6. Виды методов восстановления ионов металлов, используемые для синтеза НЧ-М

Отсутствие необходимости использования специализированного оборудования, большой выбор химических восстановителей и возможность широкого варьирования условий получения вывели химический синтез в лидеры среди существующих методов получения НЧ-М. Данный способ впервые был использован еще в 1857 г. М. Фарадеем для получения гидрозолей золота и других металлов [33]. Данная работа положила начало по определению условий для получения золей металлов и исследованию их свойств.

В качестве восстанавливающих агентов синтетики часто используют классические соединения, используемые для этих целей. Среди неорганических веществ – это гидразин, борогидрид натрия, водород гипофосфит, щелочи и др., среди восстановителей органической природы можно выделить в качестве наиболее распространенных аскорбиновую кислоту, цитраты, формальдегиды, глюкозу, гидрохинон, многоатомные спирты и полисахариды. Выбор восстановителя в первую очередь основывается на природе металла и металлического прекурсора. Возможность протекания окислительно-восстановительной реакции между ионом металла и восстанавливающим агентом определяется из значений окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих редокс-пар. Стандартные электрохимические потенциалы ионов металлов, получению НЧ которых посвящена основная масса работ, а также соединений, наиболее часто используемые в качестве химических восстановителей при синтезе НЧ-М, представлена в Таблице 1.1. Рассмотрим преимущества и недостатки использования некоторых из них.

Таблица 1.1. Стандартные электрохимические потенциалы благородных металлов и триады железа и восстановителей, используемых для синтеза НЧ упомянутых металлов. Потенциалы указаны относительно стандартного водородного электрода [34]

Металлы			
Металл	Полуреакция	E^0 , В	Ссылка
Железо	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0$	-0.447	[35]
Кобальт	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co^0$	-0.28	[35]
Никель	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni^0$	-0.257	[35]
Медь	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$	+0.3419	[35]
Рутений	$Ru^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ru^0$	+0.455	[35]
Осмий	$Os^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Os^0$	+0.7	[36]
Родий	$Rh^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Rh^0$	+0.758	[35]
Серебро	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0$	+0.7996	[35]
Палладий	$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd^0$	+0.951	[35]
Платина	$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt^0$	+1.18	[35]
Иридий	$Ir^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ir^0$	+1.156	[35]
Золото	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au^0$	+1.50	[35]
	$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au^0$	+1.69	
Восстановители			
Восстановитель	Полуреакция	E^0 , В	Ссылка
Гипофосфористая кислота	$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2PO_2^- + 3OH^-$	-1.65	[35]
Борогидрид	$H_2BO_3^- + 5H_2O + 8e^- \rightleftharpoons BH_4^- + 8OH^-$	-1.24	[35]
Гидразин	$N_2 + 4H_2O + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_4 + 4OH^-$	-1.15	[36]
Гидроксиламин	$N_2O_2^- + 6H_2O + 5e^- \rightleftharpoons 2NH_2OH + 6OH^-$	-0.73	[36]
Муравьиная кислота	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCOOH$	-0.14	[36]
Пероксид водорода	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$	-0.076	[36]
Аскорбиновая кислота	$C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_8O_6$	-0.054 (pH = 7)	[36]
Формальдегид	$HCOOH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCHO + H_2O$	-0.02	[36]
Водород	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.000	[36]
Олово(II)	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.15	[36]
<i>n</i> -аминофенол	$OC_6H_4NH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HOC_6H_4NH_2$	+0.599	[37]
Гидрохинон	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	+0.699	[36]

Лимонная кислота	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	+1.1	[38]
Глюкоза	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{OH}^-$	$\approx +0.65$ (pH = 12.8)	[39]
Галактоза	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{OH}^-$	+0.7 (pH = 12.8)	[39]

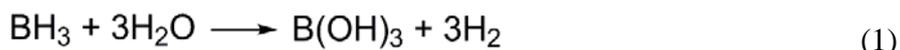
Гидразин гидрат – сильный восстановитель, широко используется для получения НЧ переходных и благородных металлов в водных, водно-органических растворителях и двухфазных системах. Редокс потенциал этого соединения в водной среде в зависимости от pH среды может варьироваться от -0.4 до -1.26 В [1], при этом чем более щелочная среда, тем выше восстанавливающая способность. Эффективное восстановление ионов металла происходит при pH выше 5 и часто при небольшом нагреве до 50-90°C. С использованием N₂H₄ были получены НЧ Ag, Au, Cu, Pd, Pt, Rh, Co, Ni [1, 40-45].

Основным достоинством гидразина считается получение химически чистых частиц металла, поскольку гидразин окисляется до азота и водорода. Кроме этого сравнительно высокая скорость процесса и способность восстанавливать широкий ряд ионов металлов в водных растворах в присутствии кислорода стали причинами востребованности данного соединения для синтеза НЧ-М. Вместе с тем нельзя не заметить и явные недостатки данного метода получения, которые могут стать препятствием для масштабного получения НЧ. Во первых, это высокая токсичность реагента. Учитывая, что в реакции обычно используется большой избыток восстанавливающего агента, это становится серьезной проблемой, особенно при получения НЧ-М для биологических или медицинских целей. Во вторых, метод характеризуется относительно низкими выходами НЧ-М [32].

Борогидрид натрия впервые был использован в качестве восстанавливающего агента для получения НЧ-Ag в 80-ых годах прошлого века Крейтоном и соавторами [46], позднее был использован в синтезе НЧ переходных и тяжелых металлов, среди которых Fe, Cd, Hg, Pb [1, 47]. Данный реагент способен восстановить ионы металлов, чьи стандартные редокс-потенциалы находятся в диапазоне -0.5 ÷ -1.0 В. Поэтому для синтеза НЧ-М могут быть использованы в случае металлов платиновой группы - прекурсоры со степенью окисления не выше 4, а для указанных выше четырех металлов – двухзарядные ионы.

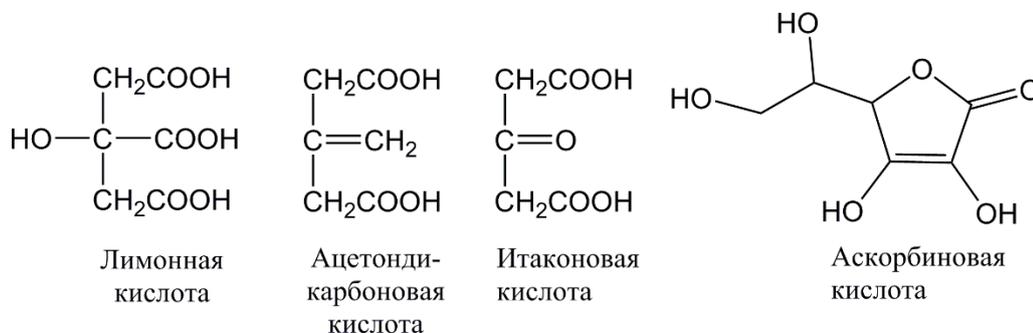
Использование сильных восстановителей часто приводит к ухудшению воспроизводимости результатов и увеличению полидисперсности частиц. Для устранения этих нежелательных последствий в некоторых случаях реакцию смесь помещают в охлаждающую ванну [48].

В отличие от гидразина NaBH_4 оставляет после себя окисленный продукт, которым является боран. BH_3 в дальнейшем может трансформироваться в гидроокись бора в результате гидролиза (1) или в элементарный бор в результате каталитической реакции на поверхности НЧ-М (2). Проблема использования NaBH_4 в качестве восстановителя заключается в том, что бор остается на поверхности НЧ-М, даже после выделения их из реакционной смеси. До 28-37 ат. % бора было обнаружено при изучении состава полученных данным методом НЧ-М с размером 5-20 нм [1].



Наличие постороннего элемента в составе НЧ-М негативно влияет на проявляемыми ими свойствами, например, понижается каталитическая активность.

Цитраты. Использование солей лимонной кислоты легли в основу цитратного метода получения НЧ-М. Данный способ также называют методом Туркевича. В отличие от предыдущих восстановителей цитрат ион наряду с восстановлением, участвует и в стабилизации НЧ-М [49-50]. При этом стабилизирует как исходный реагент, так и продукты его окисления – соли ацетондикарбоновой и итаконовой кислоты.



Цитрат является относительно слабым восстановителем и в основном используется для получения НЧ-Au [49, 51-55] и Ag [10, 50, 51, 56-59]. К тому же реакция протекает только при нагревании реакционной смеси до 100°C . Такой метод позволяет получать НЧ-Au в достаточно узком диапазоне pH, поскольку при $\text{pH} < 5$ в результате протонирования карбоксильных групп утрачивается стабилизирующая способность указанных кислот и происходит агрегация НЧ-М [60], а при pH выше 9 происходит образование трудно восстанавливаемого NaAuO_2 , что негативно сказывается на выходе НЧ-Au [61].

В силу слабых восстановительных способностей использование цитратов в качестве восстанавливающего агента для получения НЧ других металлов невозможно. Но их часто

применяют в сочетании с более эффективными восстановителями, рассматривая цитрат только в качестве стабилизатора.

Похожим восстанавливающим агентом является аскорбиновая кислота (витамин С) – доступный и экологически привлекательный реагент. По восстанавливающим способностям он превосходит цитрат. Аскорбиновая кислота применяется в основном для получения НЧ Au, Ag, Cu [62-64]. Также встречаются работы, в которых демонстрируется возможность получения НЧ металлов с более отрицательным значением редокс потенциала, таких как Pd, Pt [65-68]. Например, использование аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя позволило легко получить частицы типа ядро (Fe, Cu) – оболочка (Au, Pt, Pd и Ag) различной структуры и формы [69]. Отмечается, что в синтезах с абсорбированной кислотой изменением соотношения иона металла, стабилизатора, восстановителя и дополнительных добавок можно более точно управлять размером и формой образующихся частиц. Таким образом в работе [64] были получены НЧ Au, имеющие форму палочек, треугольников, квадратов, частицы гексагональной, кубической формы в виде смеси или избирательно в одной форме (Рисунок 1.7). Аскорбиновая кислота при не кислых значениях рН также участвует в стабилизации частиц. При окислении образуется дегидроаскорбиновая кислота, которая в меньшей степени проявляет стабилизирующие свойства, и поэтому появляется необходимость дополнительного введения стабилизирующего агента.

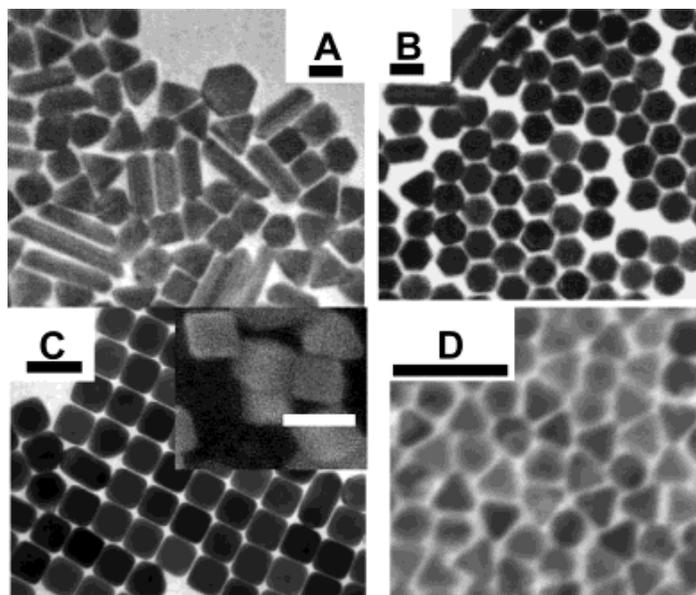


Рис. 1.7. ПЭМ-изображения (во вставке СЭМ) НЧ Au, синтезированные при различных условиях: с (А) по (D) увеличивается концентрация аскорбиновой кислоты, с (С) по (D) увеличивали концентрацию частиц Au в качестве затравки. Масштабный отрезок равен 100 нм [64]

Использование в качестве восстанавливающего агента многоатомных спиртов привело к формированию отдельной группы методов получения НЧ-М под названием полиольного синтеза. Кроме этого спирты одновременно выполняют и роль растворителя. Впервые данный способ был использован в 1888 г. Фигларзом (Figlarz) и соавторами [70]: при кипячении раствора солей металлов в этиленгликоле в присутствии серной кислоты были получены НЧ Co, Ni, Cu высокой однородности. При этом было замечено, что увеличение содержания прекурсора металла и уменьшение температуры синтеза приводит к увеличению размера частиц. В дальнейшем метод широко использовался синтетиками для получения НЧ всевозможных металлов (Ag, Au, Cu, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Ru, Pb, Cd, Bi) разнообразной структуры, формы, размера и кристалличности [71-78] (Рисунок 1.8). Этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль и 1,5-пентандиол являются наиболее популярными реагентами для полиольного синтеза. Наиболее предпочтительным стабилизатором для данного метода является поли(N-винилпирролидон) (ПВП) [70-77]. Отмечается, что ПВП с молекулярной массой равной или более 55 000 является наиболее оптимальным для стабилизации, контроля размера и формы частиц.

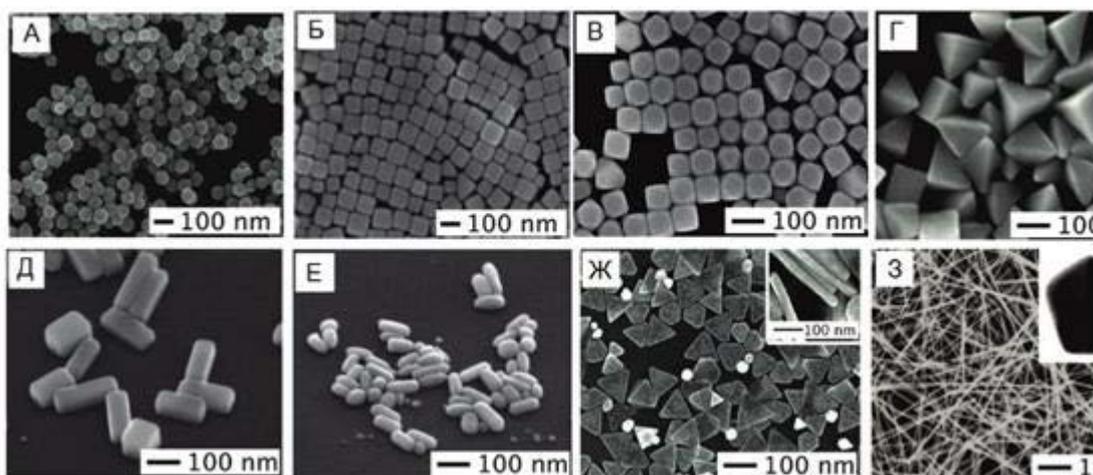


Рис. 1.8. Разнообразные формы НЧ серебра, образующиеся в условиях полиольного синтеза: (А) сферы; (Б) кубы; (В) кубы со скошенными гранями; (Г) тетраэдры; (Д) брусочки; (Е) стержни; (Ж) треугольники; (З) нанопроволоки [71]

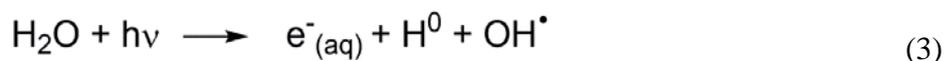
Метод полиольного синтеза объединяет в себе все варианты химического синтеза НЧ-М, в которых одно и то же вещество (не обязательно многоатомный спирт) выступает в реакции в качестве растворителя и восстановителя. Например, таким веществом может быть диметилформамид (ДМФА), с использованием которого известно получение НЧ Ag и Au [79-81].

Фото-и радиационно-химический синтез.

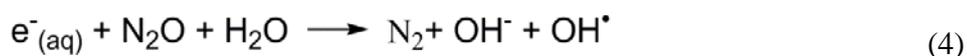
Использование химических реагентов для восстановления ионов металла считается наиболее простым способом получения НЧ-М. Однако, ионы металла также могут быть восстановлены с использованием УФ или лазерного излучения, а также ионизирующего

излучения различной природы. Роль восстановителей в этих процессах выполняют сольватированные ионы, атомы или радикалы, генерированные в системе в результате высокоэнергетического воздействия (до 10^4 эВ). Осуществление такого рода реакций предполагает использование сложного и дорогостоящего оборудования. Несмотря на это, такие методы успешно используются в лабораторной практике для получения химически чистых НЧ-М в различных средах, например в пленках и полимерных матрицах [1, 82].

Синтезы проводятся в водных, водно-спиртовых или органических растворителях. Воздействие высокоэнергетического излучения на водный раствор приводит к разложению воды на гидратированный электрон, атом водорода и гидроксильный радикал (3) [1, 82, 83].



Если гидратированный электрон и атом водорода являются сильными восстановителями, то гидроксильный радикал – это сильный окислитель. Стандартные потенциалы соответствующих редокс-пар составляют $E^0(\text{H}_2\text{O}/e^-_{(\text{aq})}) = -2.87$ В, $E^0(\text{H}^+/\text{H}^0) = -2.3$ В, $E^0(\text{OH}^\bullet/\text{OH}^-) = +1.9$ В [84]. Для связывания гидроксил-радикала в систему дополнительно вводят спирты, кетоны или соли органических кислот. Они также связывают и атомы водорода. В результате в системе остаются гидратированный электрон и органический радикал, оба из которых участвуют в дальнейшем восстановлении ионов металлов. Время жизни органических радикалов выше, чем для гидратированного электрона, поэтому для более эффективного синтеза раствор насыщают закисью азота, который вступает в реакцию с гидратированным электроном (4) [83]. Образование в результате гидроксильного радикала приводит к увеличению концентрации органических радикалов.



Одним из основных инструментов управления морфологией частиц является продолжительность облучения [85]. Для растворов НЧ-М, независимо от метода получения, наблюдается фотостимулированная агрегация [86, 87]. При длительном воздействии излучения может происходить разрушение и изменение свойств как самих НЧ, так и дисперсионной среды, приводящее к увеличению скорости коагуляции. С другой стороны, имеются примеры уменьшения размера частиц с увеличением времени облучения. При облучении раствора AgClO_4 ртутной лампой первоначально образовывались полидисперсные частицы Ag с размерами 10-400 нм, после дальнейшего облучения в течение нескольких десятков минут размер частиц уменьшился до 10-20 нм [1]. В данном случае было предположено, что с увеличением времени облучения в растворе увеличивается концентрация органических радикалов, которые адсорбируются на поверхности образованных частиц металла и сообщают им отрицательный

заряд. Накопление отрицательного заряда провоцирует разделение крупных частиц на более мелкие.

Фотохимическим синтезом в основном были получены НЧ благородных металлов [88], возможности радиационно-химического синтеза гораздо шире [1, 82]. Метод импульсного радиолиза позволяет получить кластеры металлов и изучить механизм превращения ионов металла в НЧ [89]. Данный метод широко используется для получения биметаллических частиц, в том числе со структурой ядро/оболочка [90-92].

В перечисленных химических методах для целенаправленного синтеза НЧ-М с заданными характеристиками имеется множество факторов, в числе которых природа растворителя, восстановителя, стабилизатора, прекурсора металла, соотношения этих компонентов и способа их введения в систему, рН и температура реакционной среды, в случае фото- и радиационно-химического синтеза - энергия, доза и время облучения. Но тем не менее, исследователи разрабатывают все новые схемы проведения синтезов, позволяющих более тонко управлять морфологией частиц.

Большую популярность среди синтетиков завоевал «двухфазный метод остановки роста», более известный по именам авторов, как метод Бруста – Шиффрина (Brust–Schiffrin). Первый синтез был реализован в 1994 году и заключался в восстановлении комплексного аниона $[\text{AuCl}_4]^-$ борогидридом натрия в присутствии додекантиола и тетраоктиламмония бромида в двухфазной системе вода/ толуол (Рисунок 1.9) [93]. В результате были получены монодисперсные НЧ-Au размером 2 нм. Основными этапами процесса являются 1) растворение прекурсора металла в воде; 2) перенос иона металла из воды в органическую фазу с помощью солей тетраалкиламмония, для сокращения времени переноса реакционную смесь интенсивно встряхивают; 3) растворение алкантиола в органической фазе; 4) введение восстановителя, обычно в десятикратном избытке по отношению к прекуратору металла, отмечается что введение должно быть медленным, а при перемешивании реакционной смеси граница разделения фаз не должна нарушаться. Площадь границы фаз и интенсивность переноса через нее реагентов лимитирует скорость восстановления прекурсора металла. В оригинальном эксперименте Бруста синтез осуществлялся в течение 12 ч., в модифицированных вариантах это время было сокращено до 4 ч. Синтез обычно проводится на воздухе.

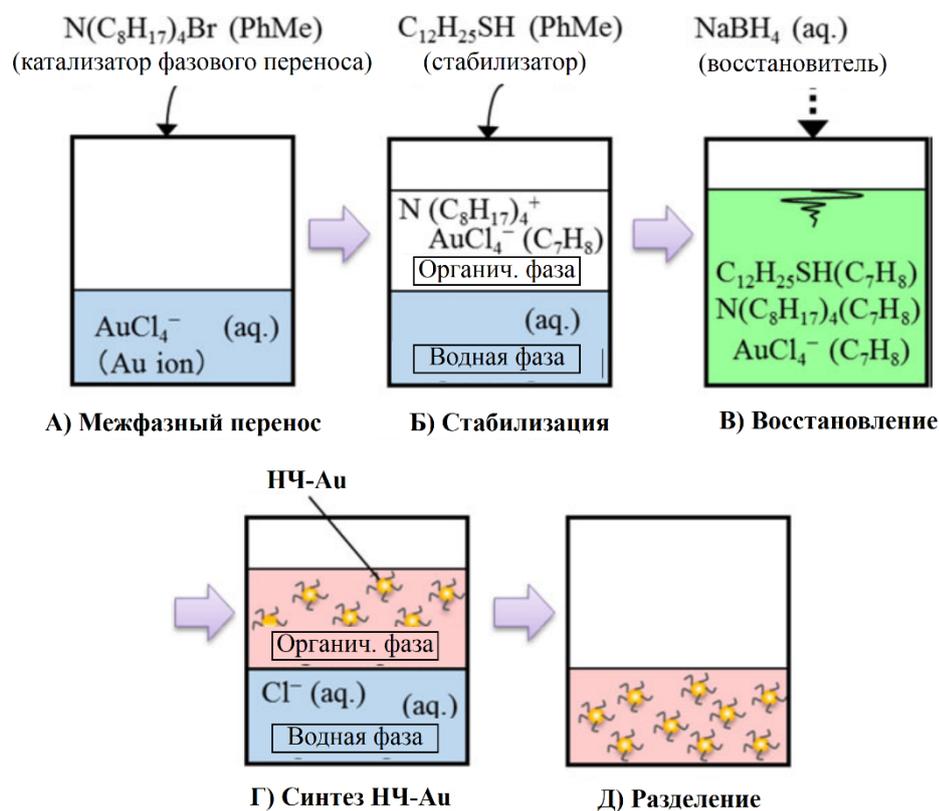


Рис. 1.9. Схема синтеза НЧ-Au по методу Бруста-Шифрина [94]

Метод в основном используется для получения НЧ Ag, Au, Cu [95-103]. В качестве органической фазы, помимо толуола, используют предельные углеводороды или хлороформ. В качестве восстановителя применяется главным образом $NaBH_4$. Для стабилизации НЧ-М совместно с анкантиолами в органическую фазу могут быть введены ненасыщенные жирные кислоты, например лауриновая или олеиновая. Достоинством метода является малая величина и высокая однородность размеров получаемых НЧ-М. Средний размер НЧ-М обычно находится на уровне 7 нм, а разброс составляет 0.3-07 нм. Метод настолько вызвал интерес, что даже сегодня продолжают исследования, направленные на выяснения его механизма [103]. Однако метод имеет и некоторые особенности, не позволяющие рассматривать его как способ для массового получения НЧ-М. Основные из них: выполнение синтеза достаточно трудоемкое и мало подходит для промышленного производства; характеристики частиц находятся в сильной зависимости от условий синтеза, поэтому малейшее их изменение может привести к невоспроизводимости свойств продукта; в синтезе используется большое количество токсичных веществ; использование борогидрида натрия оставляет вопрос о возможности загрязнения НЧ-М продуктами его окисления.

Другим вариантом улучшения характеристик получаемых НЧ-М является синтез в обратных мицеллах (или микроэмульсиях) [32, 104-111]. Идея применения данного подхода предполагала получение НЧ-М с заданными геометрическими характеристиками благодаря

формированию пространственно-ограниченных реакционных зон. Размер и форма мицелл определяется геометрией молекулы ПАВ, соотношением концентраций воды и ПАВа. Соответственно, изменением этих параметров можно влиять на размер и форму НЧ-М. Подбор компонентов позволяет создавать системы, в которых водный пул не превышает 4-5 нм [32]. В качестве полярного растворителя обычно выступает вода, но возможно использование и других растворителей, например спиртов. В качестве дисперсионной среды, как правило, выбирают жидкие предельные углеводороды или алифатические спирты. Типичные структуры молекул ПАВ представлены в таблице 1.2 [104]. Как видно из таблицы, могут быть использованы ПАВы различного типа: катионные, анионные и неионогенные. В качестве восстановителей в основном используют гидразин и борогидрид.

Таблица 1.2. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), наиболее часто используемые при синтезе НЧ-М в обратных эмульсиях [104]

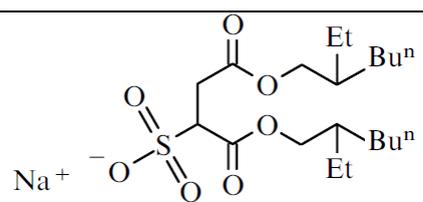
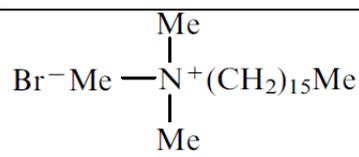
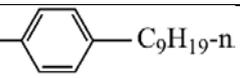
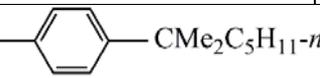
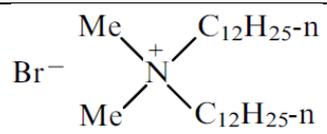
Формула ПАВ	Полное название	Аббревиатура
	Бис(2-этилгексил)сульфо- сукцинат натрия	АОТ
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_j(\text{CH}_2)_{(i-1)}\text{Me}$	Моно- <i>n</i> -алкиловый эфир полиэтиленгликоля	C_iE_j
	Бромидцетилтриметил- аммоний	СТАВ
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ 	Моно-нонилфениловый эфир полиэтиленгликоля	NP
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  среднее значение $n = 9.5$	Моно- <i>n</i> -(1,1,3,3,-тетра- метилбутил)фениловый эфир полиэтиленгликоля	TX-100
	Бромид дидодецилди- метиламмония	DDAB
$\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{25-n}$	Додецилсульфат натрия	SDS

Схема проведения синтеза более простая, чем в методе двухфазного синтеза. Готовится раствор ПАВ в неполярном растворителе. В часть этого раствора добавляется водный раствор прекурсора металла, а в другую часть – водный раствор восстановителя. Затем эти два мицеллярных раствора смешиваются (Рисунок 1.10). Кинетика реакции складывается из скоростей двух процессов: восстановления и межмицеллярного обмена. Второй процесс является определяющим. Скорость процесса восстановления высока потому, что, с одной стороны, используются сильные восстановители, с другой стороны, происходит концентрация реагентов в мицелле. В связи со способностью ускорять химические реакции, такие системы были названы «нанореакторами» [112, 113]. Полученные данным методом частицы часто более устойчивы к агрегации и окислению на воздухе по отношению к частицам, полученным в обычных растворах.

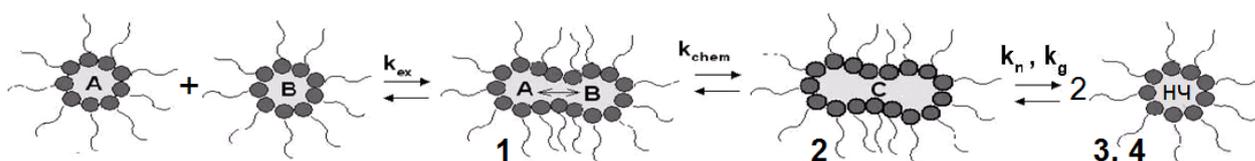


Рис. 1.10. Механизм формирования НЧ в обратных мицеллах [114]

По идее, использование данного метода должно было привести к получению исключительно монодисперсных частиц. Однако имеются некоторые обстоятельства, препятствующие этому. Во первых, сами мицеллы не монодисперсны: полидисперсность водного пула находится в пределе 8-12 % [115]. Вторым фактором является агрегация НЧ-М в результате слияния мицелл [116]. В качестве недостатков метода также можно отметить использование большого избытка восстанавливающих веществ, что повышает риск загрязнения НЧ-М посторонними соединениями, а также небольшие концентрации НЧ-М в полученных растворах.

Синтики продолжают вносить улучшения в имеющиеся методы получения НЧ-М, и иногда их новация приводит к возникновению новой группы методов. Например, для восстановления ионов металла стали применять вещества, получаемые из биологического сырья. Такие соединения, как правило, не токсичны, водорастворимы, а поэтому и более привлекательны с точки зрения экологии и возможности применения НЧ-М в медицине и биологии. Как следствие образовалась целая группа биологических методов получения НЧ-М, бурное развитие которого мы наблюдаем сегодня.

1.1.3. Биологические методы получения наночастиц металлов

Методы, в основе которых лежит использование природных биологических объектов для синтеза НЧ-М, можно условно разделить на 2 основные группы. К первой относятся методы, в которых для синтеза НЧ-М используются биологические активные вещества, экстрагированные из растительного сырья или живых организмов. В методах, относящихся ко второй группе, синтез НЧ-М осуществляют сами живые организмы. Такие методы синтеза часто встречаются в литературе под названиями «зеленый синтез» [117-120]. Однако необходимо различать биохимический синтез и методы «зеленой химии», поскольку эти понятия не всегда синонимичны.

Синтезировать НЧ-М способны растения и различные виды водорослей [121-123], грибы [124-127], дрожжи [128], бактерии [129-131], морские организмы [132, 133], черви [134] и даже клетка человека [135]. Уже давно было замечено, что разные части растений могут восстанавливать ионы металлов. На этом основан процесс извлечения ценных металлов из земель, называемый фитодобычей. При этом металлы биоаккумулируются в виде НЧ. Было обнаружено, что выращенные на AgNO_3 в качестве субстрата *Medicago sativa* (люцерна посевная) или *Brassica juncea* (листовая горчица) могут накапливать в себе НЧ-Ag размером до 50 нм, масса металла может достигать до 13.6% от веса растения (Рисунок 1.11) [136]. С использованием растений были получены икосаэдры золота размером 4 нм [137] (Рисунок 1.12) и НЧ-Cu полусферической формы размером 2 нм [138].

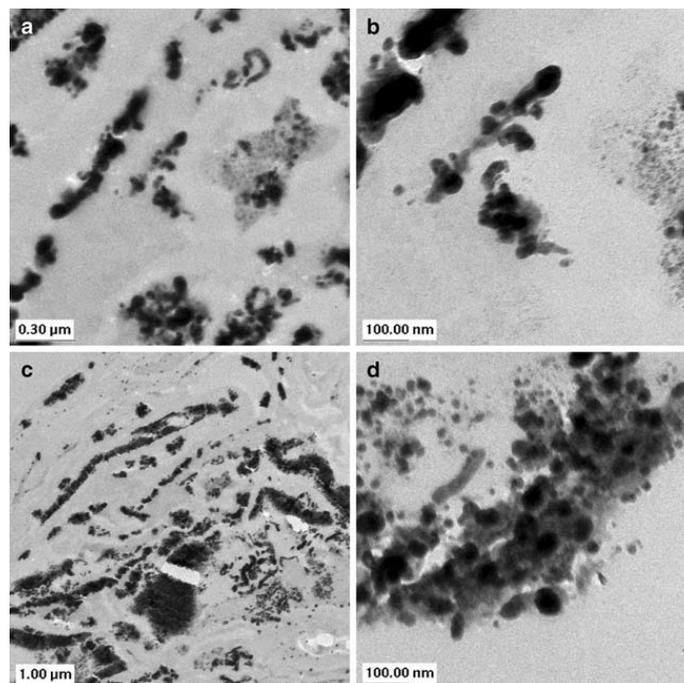


Рис. 1.11. ПЭМ-изображение клеточной структуры *Medicago sativa*, содержащей НЧ-Ag, образованные после 72-часового воздействия 1% водного раствора AgNO_3 [136]

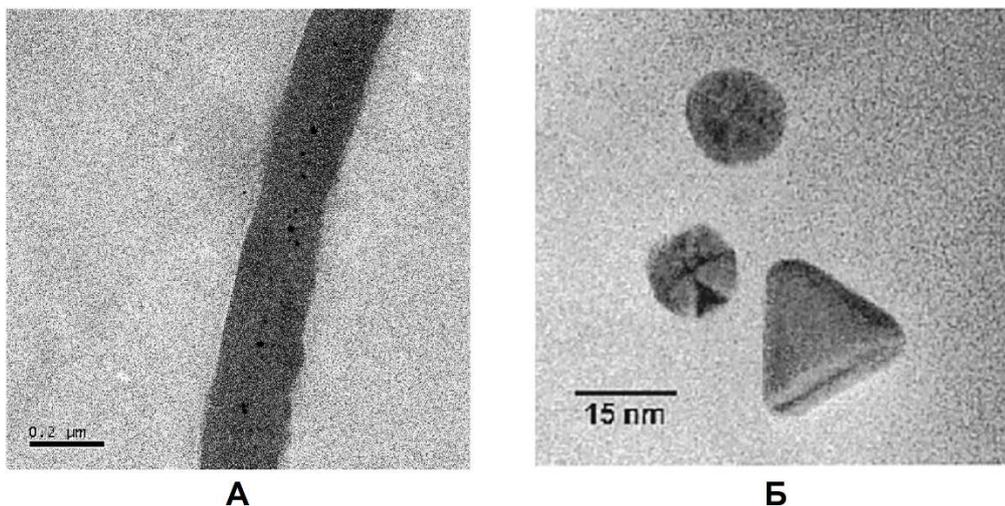


Рис. 1.12. ПЭМ- изображение (А) побега люцерны, на которых видно присутствие агрегатов НЧ-Au в тканях растения, (Б) выделенных НЧ-Au [137]

Несмотря на оригинальность данного способа, он имеет множество недостатков, ограничивающих его масштабирование: длительность процесса, зависимость характеристик частиц от места их локализации в растении, проблемы эффективного извлечения НЧ из растительного материала. Поэтому более привлекательным для биохимиков представляются *in vitro* подходы, заключающиеся в использовании экстрактов, полученных из растений и других живых организмов, для восстановления ионов металлов. Обычно восстанавливающую функцию в экстрактах выполняют такие метаболиты, как сахара, терпеноиды, флавоноиды, полифенолы, алкалоиды, белки и др. Данные соединения также участвуют в стабилизации образовавшихся частиц металлов. Различие в составе и концентрации биологически активных веществ в разных экстрактах позволяет получить НЧ-М с большим разнообразием форм и размеров [139].

Привлекательность использования растительных экстрактов в качестве восстановителей для синтеза НЧ-М заключается в отсутствие токсического влияния на людей и окружающую среду, относительно низкой стоимости получения восстановителя и проведения синтеза, минимальном количестве побочных продуктов, относительно высокой скорости восстановления. Тем не менее, зависимость состава экстракта от сортов растений, используемых в качестве сырья, от времени и места сбора растений становятся причинами невоспроизводимости формы и размеров синтезируемых частиц металлов. К тому же, сложность выделения, очистки и идентификации компонентов экстракта ограничивают рост популярности данного метода у синтетиков [140].

На сегодняшний день биологические способы синтеза нашли применение в получении НЧ таких металлов как Ag и Au в медицинских и биологических целях [32].

Теперь перейдем к рассмотрению электрохимических методов получения НЧ-М. Прежде необходимо пояснить, что такой экстенсивный подход к обзору остальных методов позволил оценить возможности существующих на сегодняшний день способов, проанализировать их достоинства и недостатки, выявить те задачи, для решения которых электрохимия может предоставить более выгодные условия. Кроме этого, в ходе ознакомления с работами из других областей, были найдены подходы, реализуемые в электрохимическом синтезе и способствующие улучшения свойств получаемого в ходе электросинтеза продукта.

1.1.4. Электрохимические методы получения наночастиц металлов

Электрохимический синтез во многих источниках приводится как одна из разновидностей химических способов получения НЧ-М. Действительно, перенос электрона индуцирует химическую реакцию, в данном случае восстановление прекурсора металла до M^0 . Однако, электрохимические способы получения имеют существенные отличия от остальных методов, входящих в группу химических методов. Во первых, нет необходимости в использовании токсичных веществ в качестве восстановителей; во-вторых, возможность разделения в пространстве процессов восстановления и окисления уменьшает вероятность загрязнения НЧ-М побочными продуктами реакции, более того, электрохимия может предоставить возможность для безотходного синтеза продукта; в-третьих, электрохимически можно восстановить практически любой прекурсор металла; в четвертых, реакция полностью управляема, есть возможность для контроля скорости реакции, процесс может быть остановлен и заново запущен на любой стадии. Необходимо также отметить, что при использовании химических методов для эффективного восстановления прекурсора НЧ-М и контроля над скоростью этого процесса часто бывает необходимо осуществлять нагрев или охлаждение реакционной смеси, что повышает энергозатраты метода. В электрохимических же методах скорость процесса достаточно просто регулируется изменением потенциала или плотности тока.

Электровосстановление ионов металлов — это одно из основных направлений электрохимии, имеющее важнейшую практическую значимость. Процесс лег в основу промышленного получения металлов, металлической черни, гальванопокрытий и рафинирования металлов [141]. Одним из ключевых этапов технологического цикла является осаждение металла на поверхности электрода. Существует множество фундаментальных работ, в которых описывается теоретические основы электрокристаллизации металлов [142-149]. Электроскристаллизация — один из наиболее сложных видов реакций, приводящих к образованию новой фазы. Поэтому процесс рассматривают, разделив его на две составляющие:

электролиз и кристаллизацию. Основными стадиями электролиза являются диффузия ионов к катоду и разряд ионов на катоде, к стадиям кристаллизации относятся зарождение (нуклеация), рост, срастание кристаллов и развитие сплошного осадка [150]. На процессы кристаллизации металла большое влияние оказывают природа металла, природа и характеристики электрода, состав электролита и режим электролиза. Задачей электрохимиков, ставящих перед собой цель получения НЧ-М, заключается в создании условий, ограничивающих рост кристаллов металла до нанометрового размера и препятствующих дальнейшему их срастанию. В обзоре Петрия О.А. [151] собрано множество примеров, демонстрирующих электрохимическое получение НЧ-М на поверхности электрода.

На сегодняшний день описано получение методом электроосаждения НЧ широкого ряда металлов (Mo, Cu, Ni, Au, Pd, Pt, Ag, Au Cd, Zn и т.д.). Отмечается, что для того, чтобы наиболее близко приблизиться к результатам химических методов нужно нивелировать влияние природы носителя, и соответственно уменьшить его взаимодействие с металлом. Для этого в качестве катодов используются материалы с наименьшей поверхностной энергией. Такими свойствами обладают углеродные материалы, поэтому в качестве электродов были использованы: высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), стеклоуглерод (СУ), спектрально чистый графит, алмаз, сибунит, углеродные наноструктуры, в числе которых нити, нанотрубки, графен (Рисунок 1.13) [152-154]. Также используются электроды, изготовленные из кремния [155-157]. Для увеличения возможностей исследования полученных частиц в качестве катода часто применяют стекло с покрытием из оксида индия-олово (ITO) [158-162]. Помимо превосходных электрохимических свойств, такой материал характеризуется высокой оптической прозрачностью, что создает условие для визуального контроля и изучения НЧ методами спектрофотометрии.

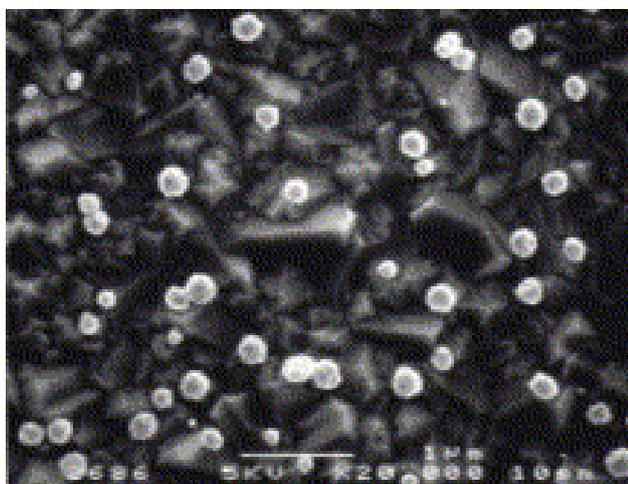


Рис. 1.13. СЭМ изображение поверхности синтетического алмаза с высокой степенью легирования бором с частицами Pt, электроосажденных в ходе 1000 циклов в 0.5 М H₂SO₄ [153]

Для получения НЧ-М исследователи преимущественно выбирают импульсный режим проведения электролиза с программируемым импульсом потенциала или тока. Параметры электросинтеза подбираются так, чтобы выполнялись условия мгновенной нуклеации и диффузионного контроля роста, обеспечивающих получение НЧ-М с узким распределением по размерам [163, 164]. Однако выполнение этих условий не гарантирует высокую степень монодисперсности полученных частиц, обычно размеры частиц отклоняются на 20-50% [155, 165-172]. В качестве основных причин невозможности получения НЧ с узким распределением по размерам указываются неоднородность поверхности носителя: на них имеются террасы и ступени, на границе которых образование НЧ облегчено; перекрывание диффузионных зон соседних НЧ. Для увеличения степени монодисперсности была разработана двухимпульсная потенциостатическая методика электроосаждения (Рисунок 1.14) [165, 173-175]. Согласно ей, на электрод сначала подается короткий импульс высокого напряжения, в ходе которого происходит образование зародышей, а затем длительный импульс меньшей энергии, который обеспечивает их рост. Исследователями разработано множество вариаций режимов проведения электролизов, приводящих к образованию НЧ-М заданных размеров и форм. Например, одна из методик заключается в наложении на электрохимическую ячейку пульсации тока высокой плотности [176-179]. Величины плотности тока и продолжительность размыкания цепи определяют размер зародышей металла. Получение НЧ-М возможно и при проведении электролизов в потенциостатическом или гальваностатическом режимах. Таким образом были получены нанопорошки меди на медном электроде [180].



Рис. 1.14. Схема импульсов потенциала, применяемая с целью увеличения монодисперсности электролитических осадков. ПРЦ - потенциал разомкнутой цепи, $E_{ст}$ – критический потенциал нуклеации, E_0 – потенциал после завершения осаждения, E_1 – потенциал образования зародыша, E_2 – потенциал роста зародыша [151]

Электрохимические параметры электролиза имеют ключевое влияние на форму и размер получаемых частиц наравне с составом электролизата. Данный факт был наглядно продемонстрирован на примере получения НЧ-Fe (Рисунок 1.15) [181].

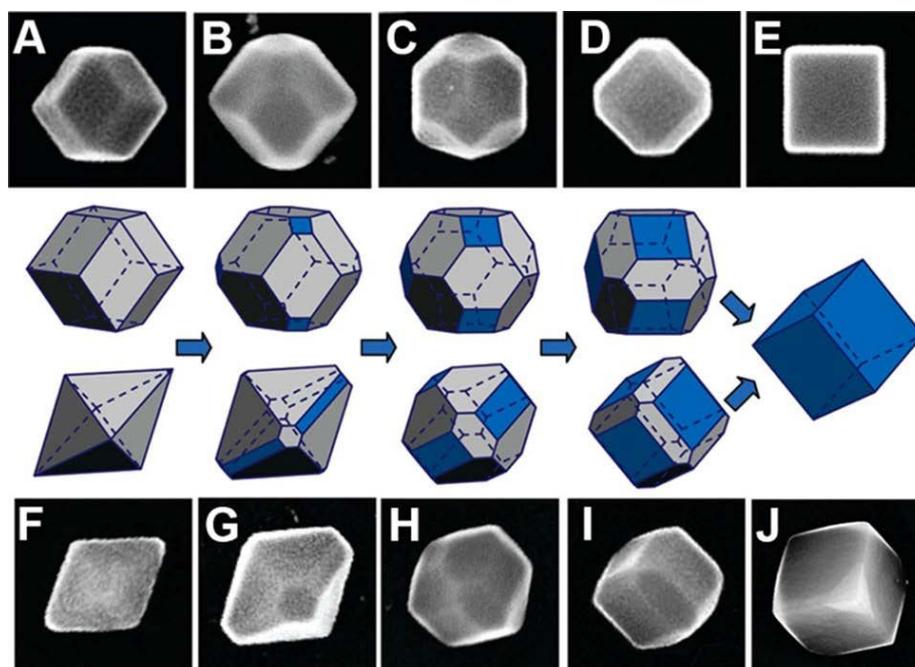


Рис. 1.15. Влияние потенциала восстановления на образование НЧ-Fe. СЭМ-изображения и геометрические модели (в центре) синтезированных частиц в растворах (А–Е) 0.002 М FeSO₄ и (F–J) 0.02 М FeSO₄ с изменением потенциала от 1,03 до 1,07 В относительно нас.к.э. соответственно (слева направо) [181]

Еще одним приемом, используемым для управления формой осажденных на электроде НЧ-М, является использование шаблонов. В частности, данный подход используется для формирования металлических нанопроволок. Наноструктуры такой формы были получены с использованием в качестве шаблонов поликарбонатные или полиэфирные матрицы, пористые пленки слюды или диоксида кремния [182-188]. В качестве шаблонов могут быть использованы и электрохимически полученные «анодный» оксид алюминия (Рисунок 1.16) [189-194], а также TiO₂-трубки [195-198]. Для получения НЧ-М иных форм были использованы цеолиты, полимеры, силикатные НЧ, жидкие кристаллы и др. [199-207].

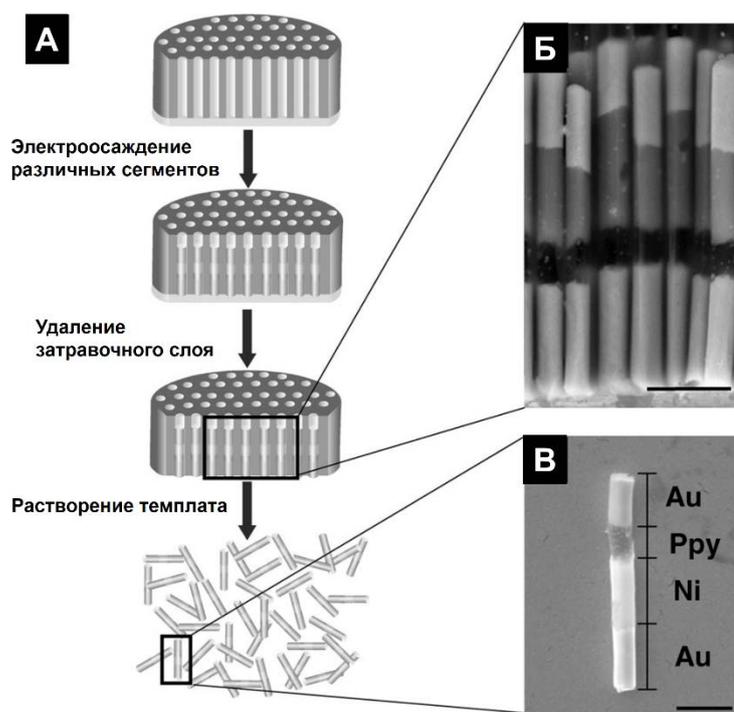


Рис. 1.16. (А) Схема синтеза суспензии мультисегментных (Au – полипиррол (Ppy) – Ni – Au) нанопроволок методом электроосаждения в темплатах («анодный» оксид алюминия). (Б) СЭМ-изображение поперечного сечения четырехсегментных нанопроволок внутри шаблона из оксида алюминия. (В) СЭМ-изображение единичной нанопроволоки в суспензии (Масштабная линейка соответствует 1 мкм) [191]

Оригинальным подходом электрохимического получения НЧ-М является электроосаждение из ионных жидкостей. Ионные жидкости представляют собой соли, состоящие из органического катиона (это могут быть замещенные имидазолиевые, пиперидиниевые или тетраалкиламмониевые катионы) и объемных анионов различной природы (например BF_4^- , $(\text{CF}_3(\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, AlCl_4^-). Благодаря деклокализации или экранирования заряда в ионах температура плавления этих соединений не превышает 100°C . Для электрохимиков интерес к ионным жидкостям возник благодаря широкому интервалу электрохимического окна ($> 6 \text{ В}$), хорошей электропроводности, они могут выполнять одновременно функцию растворителя, фонового электролита и стабилизатора НЧ-М. Использование ионных жидкостей позволяет избежать параллельного выделения водорода. Водород способен растворяться в осадках, что может отрицательно сказаться на свойствах НЧ-М. Ионные жидкости расширяют возможности электрохимического синтеза и предоставляют возможность для получения НЧ тех металлов, которые осадить из водных или органических растворов невозможно (Al, Tl, Ti и др.) (Рисунок 1.17) [208-211]. Были получены нанопленки даже таких элементов как Si и Ge электрохимическим восстановлением SiCl_4 , GeCl_4 в 1-*n*-бутил-1-метилпирролидинийбис(трифторметилсульфонил)амиде [212]. Было выявлено, что размер частиц определяется природой катиона ионной жидкости и температурой синтеза.

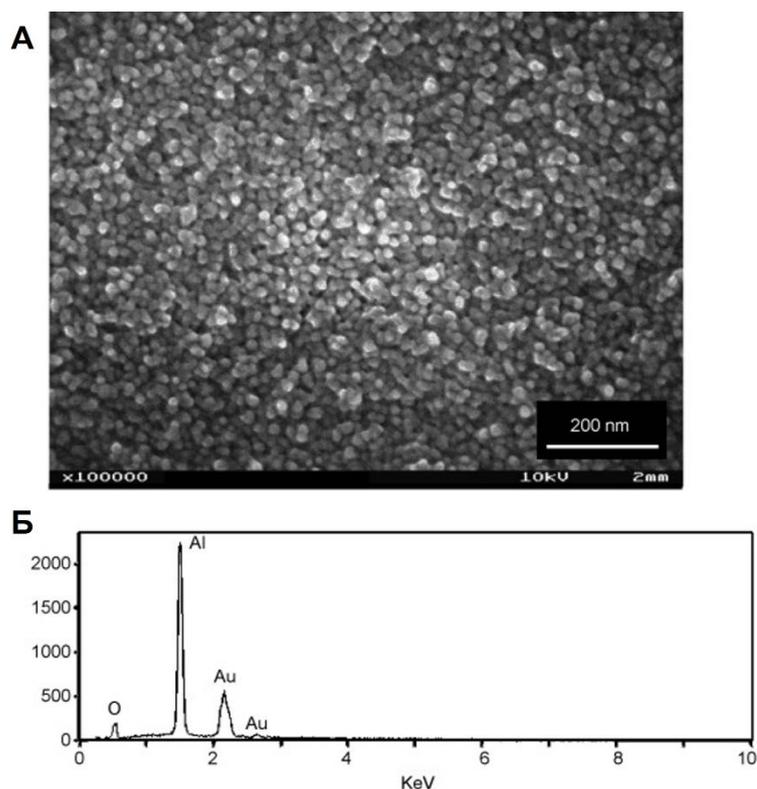


Рис. 1.17. (А) СЭМ-изображение электроосажденного на золоте Al в потенциостатическом режиме при $E = -1.1$ В ($j = 0.3$ мА/см²) в течение часа в ионной жидкости тригексил-тетрадецил-фосфонийбис(трифторметил-сульфонил) имидае, содержащем 4 М AlCl₃, при 25 °С. (Б) EDAX-спектр образца [208]

Электроосаждение является достаточно трудоемким методом получения НЧ-М, поскольку для контроля над характеристиками получаемых частиц необходимо учитывать множество факторов. Особенно необходимо тщательно следить за состоянием поверхности носителя, любые ее дефекты неотвратимо проявятся на свойствах продукта. При этом количество получаемых НЧ-М ограничивается площадью поверхности электрода. НЧ-М, осажденные на поверхности твердого носителя, представляют главным образом интерес с точки зрения электрокатализа, в то время как в других сферах наличие носителя является серьезным препятствием для применения НЧ-М. Для расширения возможностей использования НЧ-М и увеличения их выхода было необходимо найти способы отделения НЧ-М от электрода в ходе электролиза.

Отделение металла от электрода будет происходить, если процесс восстановления будет сопровождаться выделением газообразного продукта. Наиболее распространенный вариант – выделение молекулярного водорода [180, 213-215]. С одной стороны, газовые пузыри, закрывая собой часть поверхности, выполняют роль темплатирующего агента, с другой стороны, отрываясь от поверхности электрода, способствуют переходу частиц металла в объем раствора. В результате получают металл наноструктурированной пены. Для электрохимического получения наноструктур, основанного на образовании газообразного продукта, известно

применение реакции восстановления оксида азота до молекулярного азота [216]. Реализация такого способа очевидно будет приводить к большим затратам электроэнергии.

Одним из вариантов решения проблемы перевода НЧ-М с поверхности электрода в объем раствора стало использование УЗ воздействия. Кратковременный импульс тока, приводящий к образованию ультрамалых НЧ-М на поверхности электрода, чередуется с кратковременным импульсом УЗ, промотирующим отделение НЧ от электрода. Типичная конструкция для соноэлектрохимического синтеза представлена на Рисунке 1.18А [217]. Особенной частью данной схемы является так называемый сонотрод (Рисунок 1.18Б), который одновременно является и рабочим электродом и УЗ генератором. Поскольку нельзя допускать разрушение электрода в ходе подачи УЗ импульса, в качестве материала сонотрода обычно используется прочный титан, обычно сплав Ti:Al:V с соотношением 90:6:4 компонентов [217]. Известно, что на воздухе поверхность чистого титана покрывается оксидной пленкой, состоящей из смеси TiO_2 , Ti_2O_3 и адсорбированного кислорода. Такая изолирующая пленка может пассивировать электрод, ее удаляют химической полировкой в смеси HF-HNO₃. Данная конструкция была разработана Рейссе с соавт. [218-222] и в последствии была использована другими исследователями [223-227]. С использованием данного способа были получены НЧ Cu, Zn, Co, Ni, Cr, Ag, Pd, Pt, сплавов Co-Ni, Fe-Ni, Fe-Co и Fe-Co-Ni. Средние размеры частиц варьировались от 10 нм и до 1 мкм.

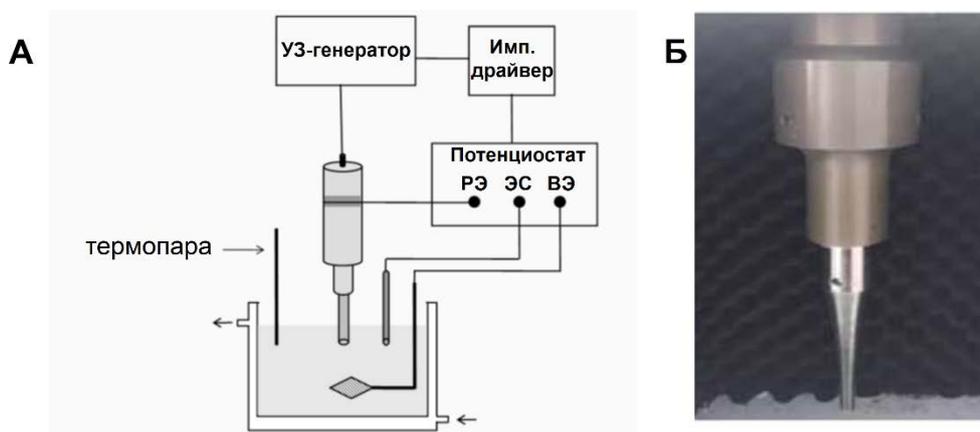


Рис. 1.18. (А) Соноэлектрохимическая установка, используемая при производстве нанопорошков (РЭ - рабочий, ЭС - электрод сравнения и ВЭ - вспомогательный электрод). (Б) Фотография сонотрода [217]

Достоинством данного метода является возможность контроля размера и формы частиц варьированием мощности УЗ, плотности тока, потенциала осаждения, соотношения продолжительности импульса тока и импульса УЗ. Исследователями был сделан вывод, что в основном, понижение температуры, сокращение продолжительности импульса, высокое значение плотности тока и более мощный импульс УЗ способствуют формированию кристаллитов металла меньшего размера.

Соноэлектрохимический метод стал популярным способом получения нанопорошков различных металлов, сплавов, оксидов и селенидов металла. Но в работах редко обсуждается эффективность процесса. Лишь в одной из них удалось найти величину ВТ, которая составила 67% [221]. Возможно, низкий выход связан с тем, что все электросинтезы проводятся в неразделенной ячейке. Всё внимание исследователей направлено на процессы, происходящие на катоде. Но поскольку катодное и анодное пространства не разделены диафрагмой, то весьма вероятно, что на аноде будет происходить обратное окисление НЧ-М. Поэтому и низкие ВТ. К тому же необходимость использования специализированного оборудования для проведения синтеза понижает доступность метода.

Ритц М.Т. (Reetz M.T.) [228-233] и соавторы предложили свой способ перевода осажденных на электроде НЧ-М в объем раствора. Метод основан на солубилизации НЧ-М поверхностно-активными солями тетраалкиламмония или фосфония, используемыми в качестве фонового электролита. Особенностью данного метода также является использование «жертвенного» анода для поставки ионов металла в систему. Самый первый электросинтез был проведен в двухэлектродной неразделенной ячейке в среде ацетонитрил/ тетрагидрофуран (4:1)/ 0.1 М тетраоктиламмония бромид [228]. Материалом катода была платина, а жертвенный анод был изготовлен из Pd, который в ходе электролиза растворялся и обеспечивал необходимую концентрацию Pd²⁺ в растворе. Ионы металла постепенно генерируются и диффундируют к поверхности катода, где происходит их восстановление до M⁰ с последующим агрегированием до НЧ и стабилизацией катионами фонового электролита (Рисунок 1.19). В результате такие частицы осаждаются на дне ячейки в виде порошка со средним размером частиц металла до 5 нм. Метод был успешно применен для получения ультрамалых НЧ Pd, Co, Ni, Ag, Cu, Au, Ti и др [228-241]. Авторы адаптировали метод и для получения биметаллических Pd-Pt Ni-Pd, Fe-Co, Fe-Ni частиц [233], синтез которых стал возможен в результате подключения двух «жертвенных» анодов к двум источникам тока. Метод действительно завоевал популярность среди исследователей благодаря простоте. Среди недостатков можно отметить ограничение метода использованием только апротонных сред и относительно токсичных фоновых солей. Выходы НЧ-М в среднем составляют до 60%. Уменьшение эффективности процесса может происходить вследствие нескольких факторов. Во-первых, при анодном генерировании ионов металла в начальный момент на катоде, вероятнее всего, происходит процесс разряда катионов фонового электролита. Некоторое количество электричества затрачивается на этот процесс до момента достижения необходимой концентрации ионов металла. К тому же, по этой же причине после завершения электролиза некоторое количество ионов металла остается в растворе невосстановленным. Во-вторых, все же остается вероятность осаждения металла на электроде.

Видимо поэтому некоторые авторы помещают электрохимическую ячейку в УЗ ванну, хотя и не рассматривают влияние соникации на результаты электросинтеза [233-237].

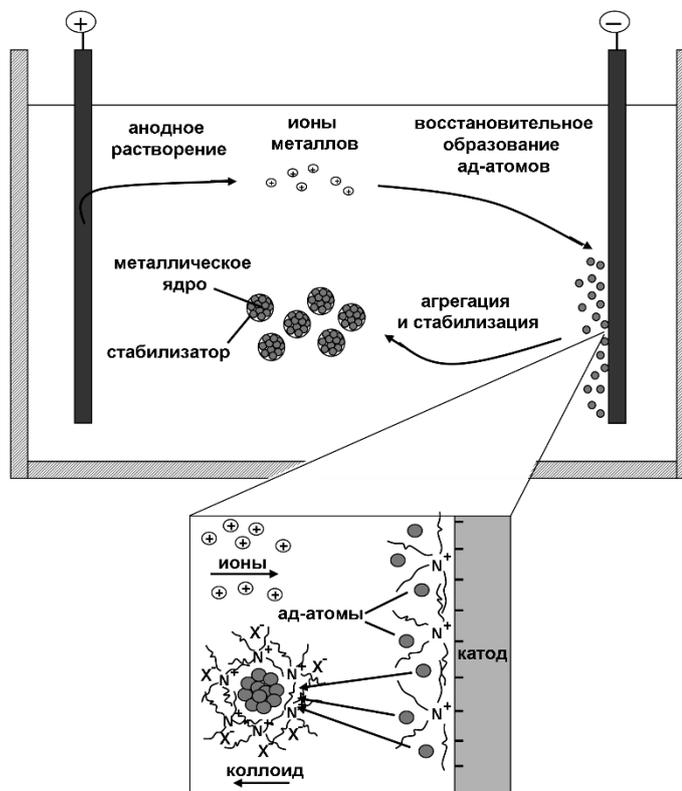
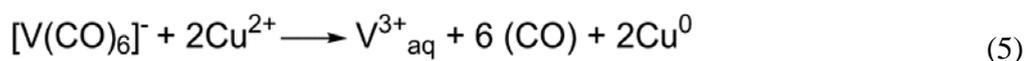


Рис. 1.19. Получение коллоидов НЧ-М по методу М.Т. Ритца [228]

Еще одним витком в развитии электрохимических способов получения НЧ-М стал электросинтез в двухфазных системах жидкость-жидкость. По сути – это электрохимический вариант метода Бруста – Шиффрина. Впервые возможность электрохимического восстановления ионов металла на границе двух несмешивающихся жидкостей было обнаружено в 1975 г, когда в результате электросинтеза в системе 1,2 дихлорэтан – $\text{Bu}_4\text{N}[\text{V}(\text{CO})_6]$ / вода – CuSO_4 на границе фаз образовалась медная пленка [242]. Предположительно осуществляется следующая реакция:



Авторы предполагают, что спонтанное осуществление данной реакции невозможно из-за запрещенного гетерогенного переноса электрона между двумя фазами. Только под действием постоянного электрического тока происходило формирование медной фольги на границе раздела фаз. Впоследствии метод был доработан для создания условий формирования НЧ [243]. Одним из вариантов модернизации является модификация поверхности раздела темплатирующими агентами, такими как молекулярные ансамбли, мезопористые частицы или мембраны [244-251].

Такого рода электросинтезы проводятся в специализированных электрохимических в основном U образных ячейках с использованием четырехэлектродных потенциостатов для корректного контроля межфазного потенциала (Рисунок 1.20) [252]. С использованием данного метода были получены НЧ Pd, Pt, Au, Ag и других металлов [244-251, 253-255].

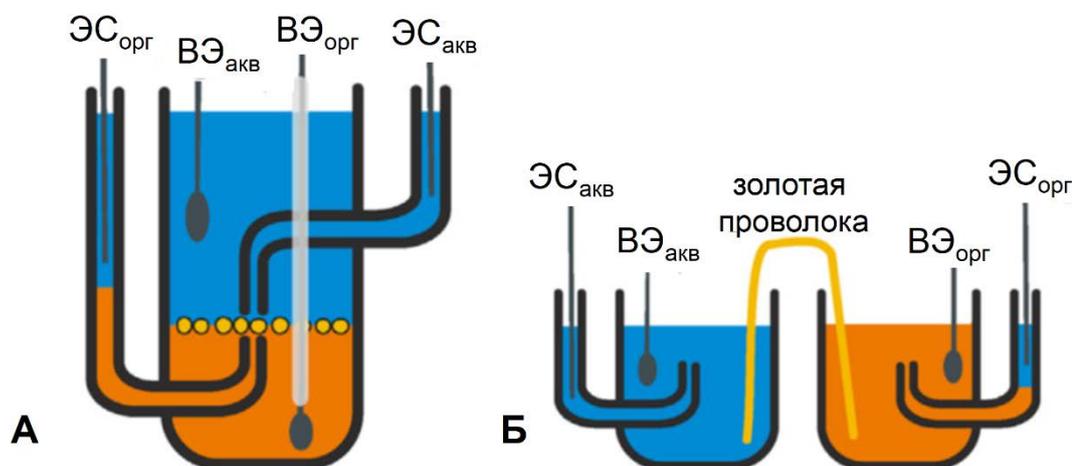


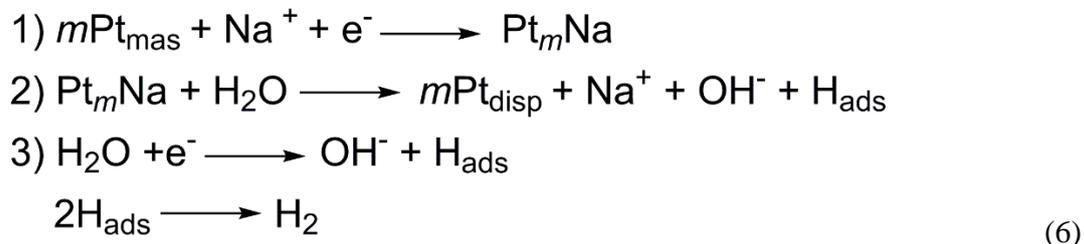
Рис. 1.20. Четырехэлектродные электрохимические ячейки, используемые для (А) электрохимических экспериментов жидкость-жидкость, (Б) биполярных экспериментов. ВЭ – вспомогательный электрода, ЭС – электрод сравнения [255]

Идея электрохимического получения НЧ-М на границе раздела фаз в дальнейшем получило развитие в работах по электросинтезу в микрокаплях, закрепленных на поверхности электрода, имитирующих эмульсионную среду [256-258].

Отдельное внимание стоит уделить методу электрохимического диспергирования. Если все ранее описанные способы электрохимического получения НЧ-М относятся к технологии «снизу вверх» (за исключением способов, где ионы металла генерируются в результате анодного растворения металла), и НЧ-М образуются в результате электровосстановления прекурсоров, то в данном способе образование НЧ-М происходит по технологии «сверху вниз» в результате коррозии массивного металла.

Диспергирование массивных электродных материалов впервые было использовано для получения коллоидных растворов металлов Фрицом Габером (Fritz Haber) более 100 лет назад [259]. Интерес исследователей к данному методу изменялся волнообразно и сегодня, можно сказать, находится на своем пике. Диспергирование металла осуществляют наложением высоких катодных потенциалов (или плотностей тока) в режиме как переменного, так и постоянного тока, как правило в щелочной среде. Вероятный механизм процесса состоит из нескольких стадий [260-263]. Рассмотрим на примере получения НЧ-Pt в результате электродиспергирования платинового катода в присутствии NaOH (6). Первая стадия – разряд Na^+ и внедрение щелочного металла в кристаллическую решетку Pt с образованием интерметаллида Pt_mNa . На второй стадии

интерметаллид взаимодействует с водой, в результате чего распадается с выделением водорода. Параллельно первой стадии на платине также происходит восстановление воды. Образующиеся атомы водорода способны внедряться в структуру платины, тем самым внося вклад в процесс диспергирования металла.



Платина имеет плотноупакованную структуру, и внедрение частиц в решетку возможно только при наличии в ней дефектов. Использование переменного тока способствует увеличению концентрации дефектов за счет интеркаляции кислорода в ходе анодной поляризации. Поэтому применение тока переменной полярности является более целесообразным для ускорения и облегчения процесса диспергирования.

Получение НЧ Bi, Pb, Sn в результате сильной катодной поляризации происходит благодаря последовательному образованию и разложению гидридов этих металлов [248, 264].

Использование данного способа позволило получить НЧ также Rh, Au, Cu, Ag, Ni, Nb, Ru [265-268] и биметаллических частиц Pt-Rh, Pt-Ru, Pt-Ni, Au-Co, Au-Cu, Fe-Co [269] с размерами от 3 до 30 нм. Однако не всегда электродиспергирование приводит к образованию НЧ-М, в некоторых случаях (например, в случае Ti, Cu, Ni или Sn) преимущественно образуются НЧ оксидов металлов. Несмотря на значительную энергозатратность, вызванную необходимостью достижения высоких значений потенциалов и параллельным протеканием электрохимического восстановления воды, на сегодняшний день метод успешно развивается для целенаправленного синтеза эффективных катализаторов, главным образом, на основе НЧ-Pt и ее сплавов с различными носителями (оксиды металлов, графит, графен и т.д.) (Рисунок 1.21) [270-276].

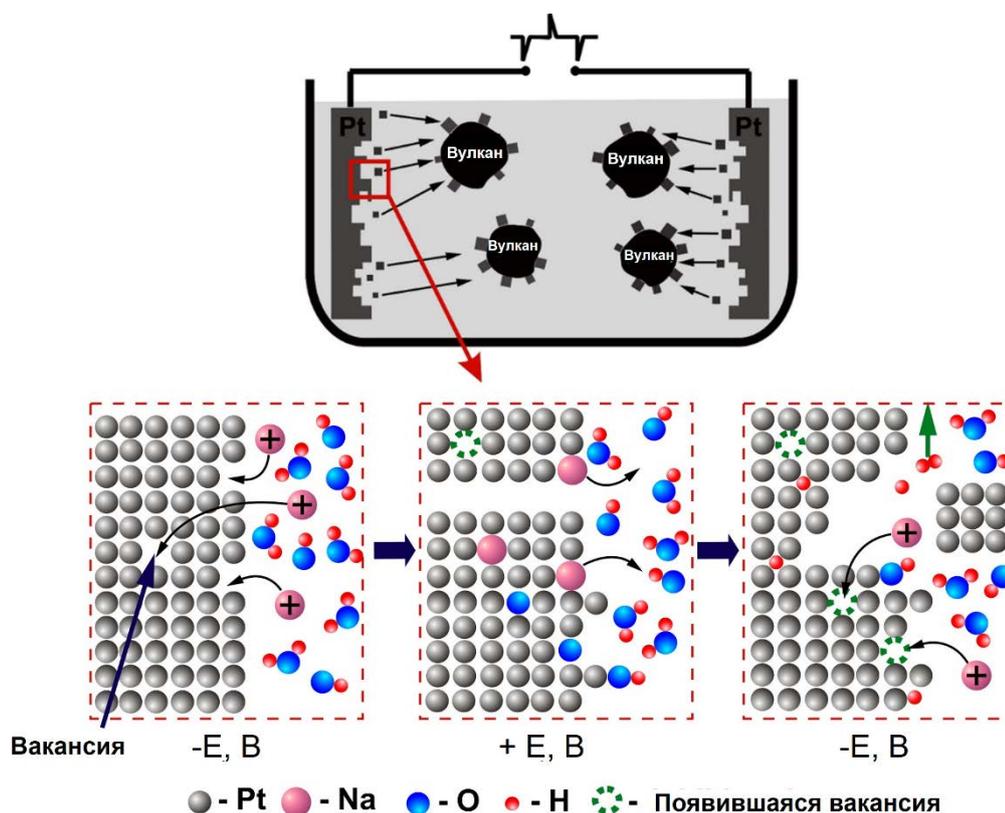


Рис. 1.21. Схема электрохимического синтеза Pt/C катализатора.
Углерод марки Вулкан X C72 [271]

Способы электрохимического получения НЧ-М не ограничиваются представленными примерами. В качестве электрохимического получения металлических наноструктур рассматривается также метод химического осаждения или гальванического замещения [151, 277-279], реализация которых напрямую не связана с использованием электрического тока. Относительно новым методом является плазменный электросинтез [280-284]. Хотя процессы переноса заряда на границе раздела плазма – жидкий электролит начали изучаться более 100 лет назад [285], только после разработки источника микроплазмы (нетепловая плазма атмосферного давления [286]) появилась возможность экспериментального исполнения плазменного электросинтеза. В синтезе НЧ-М микроплазма используется в качестве газообразного катода. В отличие от стандартного электросинтеза с твердым электродом, где для получения НЧ-М в растворе необходимо решать проблему осаждения металла, в плазменном электросинтеза такая проблема отсутствует, и НЧ-М гомогенно зарождаются в растворе [Рисунок 1.22А]. Была выдвинута гипотеза механизма образования НЧ [278, 288], включающая следующие стадии: 1) миграция ионов металлов к поверхности раздела плазма-жидкость; 2) зарождение зародыша и его рост в зоне реакции; 3) диффузия НЧ в объем раствора. С использованием данного метода были получены в основном НЧ благородных металлов [280-284]. Все преимущества использования микроплазмы в качестве электрода перечеркиваются одним большим

недостатком – низкой эффективностью электросинтеза. На примере системы феррицианид $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ / ферроцианид $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ было показано, что только 10% электронов плазмы участвуют в процессе восстановления (рисунок 1.22Б) [289]. Причиной этого, как полагают исследователи, является сложное распределение энергии электронов в плазме. Только небольшая доля электронов обладает энергией, необходимой для восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Было доказано что перенос тока через границу раздела плазма-жидкость не нарушен, поэтому было сделано предположение, что остальные электроны участвуют в других процессах переноса заряда. Однозначного понимания механизма процесса на сегодняшний день еще нет.

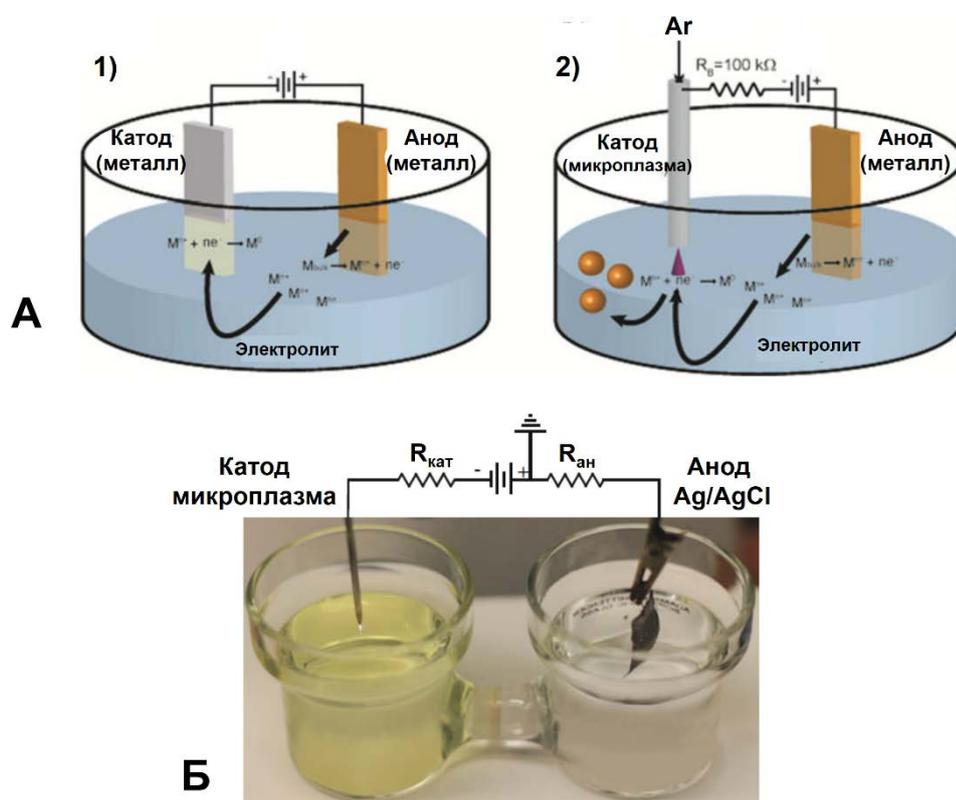


Рис. 1.22. (А) Схема 1) стандартной электрохимической ячейки с металлическими электродами и 2) плазменно-жидкостной электрохимической ячейки с микроплазмой атмосферного давления в качестве катода. В стандартной электрохимической ячейке металл осаждается на катоде. В плазменно-жидкостной электрохимической ячейке НЧ металла образуются в растворе. (Б)

Схема электрохимической установки плазма-жидкость с использованием разделенной стеклянной ячейки для фундаментальных исследований реакций переноса электронов. Микроплазма атмосферного давления образуется в потоке газа Ar между капиллярной трубкой из нержавеющей стали и поверхностью раствора. Противоелектрод Ag/AgCl. Католит - 15 мл водный раствор 0.2 мМ феррицианида калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 0.1 М KCl, анолит - водный раствор фонового электролита (0.1 М KCl такого же объема) [280]

В результате непрерывных исследований в области электрохимического получения НЧ-М периодически появляются инновационные методы. Однако основная масса современных работ [227, 290-296] базируется на использовании перечисленных в обзоре методов, идеи которых

зародились несколько десятилетий и даже столетие назад. Новаторство заключается в совершенствовании условий проведения электросинтезов и в нахождении новых прикладных задач для НЧ, синтезированных уже по известным методикам.

Представленные примеры иллюстрируют многообразие и возможности электрохимических методов получения НЧ-М, доказывают перспективность и целесообразность использования этих методов наравне с другими. Электрохимический синтез однозначно превосходит другие способы в получении электрокатализаторов в виде НЧ-М, осажденных на твердых проводящих носителях. В то же время он способен конкурировать в получении НЧ-М и в объеме раствора. Однако, большинству из известных на сегодняшний день электрохимических методов свойственна низкая эффективность, что не может быть приемлемым в случае масштабирования синтеза. Электрохимическое получение НЧ-М в объеме раствора часто: 1) сопровождается УЗ воздействием, что усложняет осуществление процесса, 2) требует больших энергозатрат, необходимых для обеспечения высоких электродных потенциалов и/или связанных с параллельным выделением водорода; 3) связаны с использованием нестандартных электрохимических ячеек и дополнительного оборудования.

«Возможности электросинтеза наноструктур еще далеко не исчерпаны» [297]. В то же время имеется множество задач, решение которых необходимо для улучшения результатов электросинтезов и возможности их масштабирования. Поэтому разработка новых эффективных и простых методов электрохимического получения НЧ-М по-прежнему остается актуальной задачей.

В книге Рыжонкова Д.И. и соавторов «Наноматериалы» [2] были сформулированы основные требования, предъявляемые к разрабатываемым методом получения наноматериалов. Они справедливы в том числе и к методам получения НЧ-М.

1. «Метод должен обеспечивать получение материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами»;
2. «Метод должен обеспечивать временную (постоянную) стабильность наноматериалов, т.е. в первую очередь защиту поверхности частиц от самопроизвольного окисления и спекания в процессе изготовления»;
3. «Метод должен обеспечивать высокую производительность и экономичность»;
4. «Метод должен обеспечивать получение наноматериалов с определенным размером частиц или зерен, причем их распределение по размерам должно быть, при необходимости, достаточно узким».

Сегодня, когда все усилия мирового сообщества направлены на улучшение экологической обстановки планеты, немаловажным является соответствие метода принципам «зеленой химии», в числе которых образование минимального количества или полное отсутствие побочных продуктов, а также отказ от использования токсичных реагентов. Кроме того, простота проведения синтеза и выделения продукта повышают вероятность дальнейшего использования метода.

Сопоставление представленных в обзоре методов получения НЧ-М с обозначенными требованиями подводит к выводу, что идеального способа получения НЧ-М на сегодняшний день не существует. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки, и выбор способа получения основывается прежде всего на целях дальнейшего использования НЧ.

По данным исследований консалтинговых компаний [298] рынок металлических НЧ будет расти до 2029 года со среднегодовым темпом 11.5 %. Наиболее востребованными будут НЧ таких металлов как платина, золото, серебро, железо, медь и никель. При этом НЧ серебра и золота выделяются как доминирующие. Основными отраслями, заинтересованными в НЧ-М, будут фармацевтика, здравоохранение, электроника, НЧ-М будут продолжать представлять интерес в качестве катализаторов и компонентов средств личной гигиены. Для обеспечения такого быстрого роста внедрения НЧ-М в экономику необходимо разрабатывать новые эффективные, простые, экологически и экономически привлекательные методы получения НЧ-М и металлических наноструктур.

1.2. Стабилизация наночастиц металлов

Свойства НЧ-М отличаются от свойств массивного металла вследствие большого числа поверхностных атомов, превалирующим или соизмеримым с числом объемных атомов [2]. Нескомпенсированная валентность поверхностных атомов является причиной высокой реактивности НЧ-М и, вместе с тем, их склонности к агрегации и адсорбции. С уменьшением размера частиц эти процессы усиливаются, что отрицательно влияет на свойства полученного продукта. Поэтому независимо от выбора способа получения НЧ-М при разработке синтеза необходимо уделять особое внимание стабилизации термодинамически неустойчивых НЧ-М. Синтетики используют разные подходы для предотвращения агрегации НЧ-М и получения устойчивых золей. Один из них заключается в понижении поверхностной энергии металла путем его покрытия нейтральными или заряженными лигандами (такими как фосфины [299-301], амины [302-304] или алкантиолы [93, 305]), полимерами [306-308] или ПАВами [309-311]. Другой способ состоит в изолировании НЧ-М друг от друга получением их в мицеллах [42, 105, 108, 312-315] или инкапсулированием в различных матрицах [316-322]. Также можно выделить

третий вариант стабилизации – это иммобилизация НЧ-М на поверхности диспергируемых или растворимых нанообъектов иной природы. Это могут быть силикатные НЧ [323, 324], оксид графена [325, 326], восстановленный оксид графена (Рисунок 1.23) [327-330], углеродные нанотрубки [329, 331], наноцеллюлоза [332], оксиды металлов [333-335] и много других различных субстратов. Присутствие функциональных групп на носителе, способных координировать НЧ-М, является предпосылкой для успешной стабилизации НЧ. Агрегативная устойчивость НЧ-М обеспечивается за счет тепловых флуктуаций частиц носителя. В некоторых случаях применяется комбинация нескольких способов стабилизации. Например, введение полимера ПВП усиливает связывание НЧ-М на поверхности некоторых носителей и способствует их равномерному покрытию [336, 337].

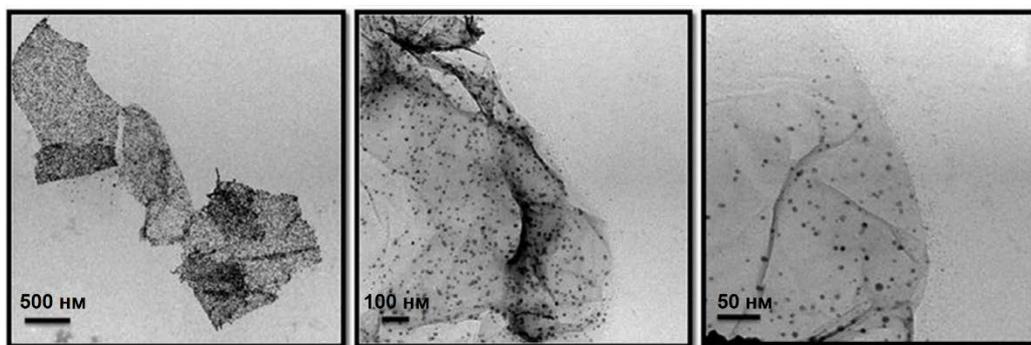


Рис. 1.23. ПЭМ-изображение графеновых листов с НЧ-Pd, полученные восстановлением оксида графена и $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ в результате воздействия гидразингидрата и микроволнового облучения [330]

Роль стабилизатора не ограничивается только предотвращением агрегации НЧ-М. Стабилизатор наравне с восстановителем полностью определяет характеристики получаемых НЧ-М. Поэтому подбором природы стабилизатора, соотношения концентраций стабилизатора и металла можно широко варьировать свойства получаемого продукта.

В зависимости от тех задач, для решения которых необходимо получение НЧ-М, выбирается и способ стабилизации. С точки зрения создания катализаторов наибольший интерес представляют стабилизирующие агенты, слабо связанные с поверхностью металла. Поэтому в данном ракурсе использование полимеров и ПАВов является более привлекательным, чем лигандов. При иммобилизации на носителях часть поверхности НЧ-М остается свободной, и поэтому высока вероятность проявления такими частицами высоких каталитических свойств. Более того, осаждение металла на нано- или микро-размерных носителях позволяет отнести катализаторы к псевдогомогенному типу, обладающим преимуществами как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Одним из их привлекательных качеств является возможность простого и легкого выделения катализатора из реакционной смеси.

Стабилизаторы и носители чаще всего не являются инертными объектами, а обладают определенными свойствами. Комбинация этих свойств и свойств НЧ-М может привести к синергетическому эффекту [338, 339]. Например, растворы ПАВ обладают каталитической активностью по отношению к некоторым реакциям, обусловленной так называемым мицеллярным катализом [340]. Поэтому НЧ-М, стабилизированные ПАВами, являются каталитически более активными, чем НЧ-М с теми же характеристиками, но стабилизированные иным способом [341-343]. НЧ оксидов металлов в некоторых условиях являются каталитически активными, поэтому и их наноконпозиты с НЧ-М демонстрируют высокую каталитическую активность [344-346].

1.3. Характеризация наночастиц металлов

Стремительное развитие нанотехнологий стало возможным в результате совершенствования и появления новых физико-химических методов исследования, позволяющих рассмотреть объекты на нано и даже атомарном уровне, а также точно определить состав буквально для каждой отдельной частицы. Понимание научных основ методов позволяет правильно выбрать метод для исследования конкретных объектов и не ошибиться в интерпретации полученных результатов.

На сегодняшний день исследователи имеют внушительный инструментарий, позволяющий всесторонне и всецело исследовать состав, структуру и свойства нанобъектов [347]. Однако дороговизна методов, к сожалению, часто является препятствием для широкого их применения и быстрого распространения. Наиболее доступными и основными методами характеризация НЧ-М являются, в первую очередь, методы микроскопии (атомно-силовая микроскопия, сканирующая и просвечивающие электронные микроскопии), рентгеноструктурный анализ, метод динамического светорассеяния, а для некоторых металлов спектроскопия УФ-видимой области. Это минимальный набор методов, позволяющих получить убедительные доказательства образования НЧ и достаточно охарактеризовать их.

Далее будет представлен небольшой обзор по использованным в работе методам характеризации НЧ-М с акцентом на особенности их использования в исследовании НЧ-М.

1.3.1. УФ-видимая спектроскопия

Как известно, золи некоторых металлов окрашиваются в различные цвета. На начальном этапе развития методов синтеза НЧ-М именно спектроскопия имела определяющую роль в характеризации НЧ-М. Взаимодействие света с НЧ-М приводит к возбуждению свободных

электронов в металле. В силу малых размеров НЧ-М и высокой подвижности электронов в них, воздействие электромагнитной волны приводит к небольшому смещению электронного облака относительно положительно заряженного остова. В результате происходит пространственное разделение зарядов в частице. Кулоновское притяжение между разноименно заряженными частями НЧ приводит к возвращению электронов на прежнее место. Затухающее колебание электронного газа и представляет собой плазмон (Рисунок 1.24) [348-351]. В том случае, если длина волны падающего излучения будет существенно больше значения диаметра $\lambda \gg d$, а ее частота ω будет соизмерима с плазмонной частотой $\omega_p / \sqrt{2}$ происходит резонанс поглощения света. Это и объясняет окрашивание растворов и появление полосы поглощения в видимой области спектра для некоторых НЧ-М. В таблице 1.3 представлены длины волн поглощения для НЧ различных металлов. Из данных таблицы видно, что полосы плазмонного резонанса только таких металлов как Ag, Au и Cu находятся в видимой области спектра. В случае других металлов при определенных условиях можно зарегистрировать полосу поглощения в УФ области до 300 нм. Среди представленных НЧ-М, Co имеет спектр, представляющий собой монотонно спадающее в длинноволновую область поглощение без наличия максимума. В отличие от Ag, Au и Cu в НЧ других металлов электроны находятся в менее свободном состоянии.

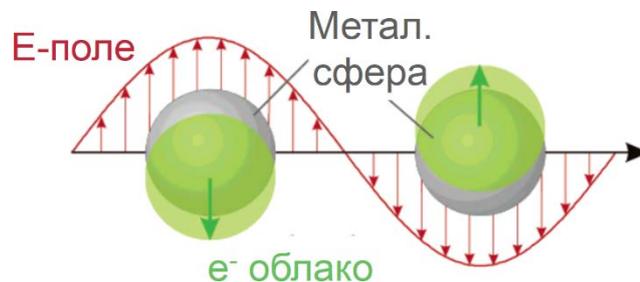


Рис. 1.24. Схема плазмонных колебаний электронного облака относительно положительного остова [351]

Таблица 1.3. Оптические характеристики водных золей индивидуальных НЧ-М, имеющих сферическую форму и диаметр 3-10 нм [352]

Металл	λ_{\max} , нм	Ссылка
Cd	260	[353]
Ni	215, плечо ~350	[354]
Co	<200	[355]
Pd	230	[356]
Pt	215	[357]
Ag	380-410, рост в УФ области	[350, 358, 359]

Au	510-540, рост в УФ области	[350, 358, 359]
Cu	565	[360, 361]
Sn	200	[362]
Hg	300	[363, 364]
Tl	220	[365]
Pb	210	[366]
Bi	253	[367]

На положение и форму полосы поглощения оказывают существенное влияние, размер и форма НЧ, а также модификация поверхности НЧ в результате сорбции различных лигандов или осаждения слоя другого металла; наличие носителя; присутствие слоя растворителя на поверхности металла; электромагнитное взаимодействие между близко расположенными друг к другу частицами и т.д. Все это усложняет интерпретацию спектров. Для более тщательного анализа результатов часто прибегают к теоретическим расчетам, позволяющим на основе симуляции определить параметры системы.

Зависимость положения максимума полосы поглощения поверхностных плазмонов в металле от электронного состояния частицы металла описывается уравнением Ми–Друде (Mie-Drude) (7) [350, 352, 358, 359]:

$$\lambda^2_{\text{макс}} = (2\pi c)^2 m(\epsilon_0 + 2n) / 4\pi N_e e^2 \quad (7)$$

где c – скорость света; m – эффективная масса электрона; e – заряд электрона; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость металла; n – показатель преломления среды; N_e – плотность свободных электронов в металле.

Такие параметры как m , ϵ_0 , n , N_e определяются характеристиками самих НЧ-М и их окружения. Определение их значений представляет собой непростую задачу. Тем не менее из уравнения можно сделать вывод, что те изменения, которые приводят к увеличению электронной плотности в металле приводят к гипсохромному сдвигу максимума полосы поглощения частиц, в то время, как уменьшение электронной плотности металла сдвигает максимум в длинноволновую область. Экспериментальные и теоретические результаты показывают, что увеличение размеров частиц и формы НЧ-М от сферической к искаженным вариантам, как правило, приводят к смещению полосы поглощения в красную область [368]. Наиболее наглядно изменение цвета коллоидного раствора металла в зависимости от размеров частиц прослеживается на примере НЧ-Au. Практически неограниченная возможность регулирования спектральных характеристик НЧ изменением их размера, формы и химического окружения стали

основанием для использования НЧ-Au в спектрофотометрическом анализе (Рисунок 1.25) [368-370].

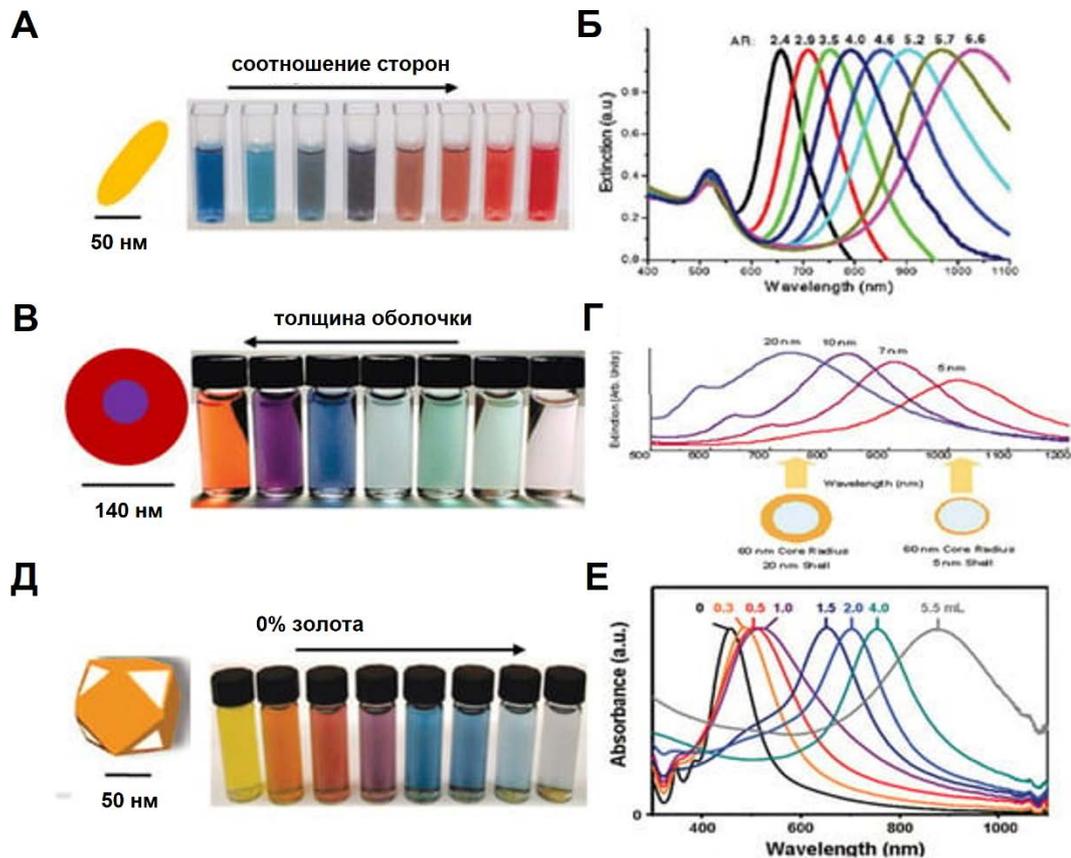


Рис. 1.25. Оптические свойства НЧ-Au: А) изменение цвета растворов наностержней Au с различным соотношением сторон и Б) их УФ-Вид спектры, В) изменение цвета растворов НЧ-Au в зависимости от толщины стабилизирующей оболочки и Г) и УФ-Вид спектры НЧ-Au с различной толщиной оболочки; Д) растворы наноклеток Au, полученные из растворов с различным содержанием HAuCl_4 и Е) их УФ-Вид спектры [370]

Таким образом, спектроскопия УФ и видимой области является удобным методом для доказательства образования НЧ таких металлов как Au, Ag и Cu, а также приблизительной оценки размера, формы и степени дисперсности таких частиц. Чувствительность спектральных сигналов к изменениям, происходящим на поверхности частиц, позволяют сделать выводы о взаимодействиях частиц с компонентами системы и об агрегативном состоянии НЧ. С развитием методов микроскопии высокого разрешения методы спектроскопии, как инструмент исследования НЧ-М, отошли на второй план.

1.3.2. Зондовая и электронная микроскопия

Атомно-силовая микроскопия является одним из вариантов группы методов так называемой зондовой микроскопии. С помощью этого метода получают 3D – изображения

наноструктур с высоким атомарным разрешением в режиме реального времени [371]. Разделяют два варианта регистрации изображения – бесконтактный метод, работающий за счет ван-дер-ваальсовых сил притяжения и контактно-поверхностный метод, основанный на отталкивании между электронными оболочками поверхностных атомов образца и зонда (кантилевера). Бесконтактный метод является более предпочтительным в тех случаях, когда образец чувствителен к взаимодействию с зондом [372]. Различий в исследовании НЧ-М от наноструктур другой природы в принципе не прослеживается. Метод позволяет определить геометрические размеры НЧ металлов и их агрегатов [373, 374]. Преимуществом АСМ перед методами электронной спектроскопии являются возможность точного измерения высоты объекта и более низкая цена исследования при равных величинах разрешения изображения объектов [347]. В случае высокой концентрации частиц в коллоидном растворе возможно образование сплошного или дискретного покрытия на поверхности подложки, что затрудняет идентификацию отдельных частиц и их характеризацию. Вместе с тем АСМ является незаменимым инструментом при изучении нанопленок различной природы [375, 376].

Методы туннельной и зондовой микроскопии внесли значительный вклад в исследование процессов получения НЧ-М методом электроосаждения [377]. Целый ряд работ был посвящен электросинтезу НЧ-М в камере микроскопа [378-385]. Особого внимания заслуживает метод «jump-to-contact», заключающийся в предварительном осаждении металла на зонд и последующем переносе металла на поверхность субстрата (Рисунок 1.26) [380-383].

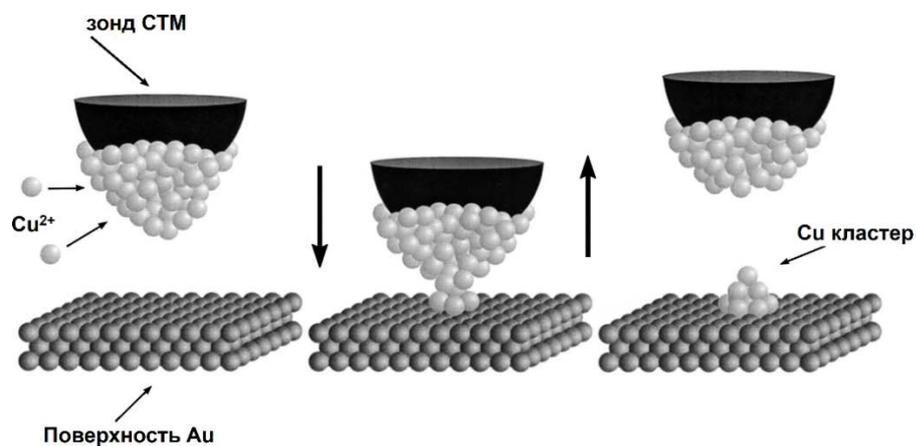


Рис. 1.26. Предполагаемый механизм переноса материала с покрытого медью наконечника зонда сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) на подложку из золота, вызванного соответствующим подходом к наконечнику [380]

В методе ПЭМ изображение образца получается в результате воздействия пучка электронов с энергией 50 до 200 кэВ [386, 387]. Те электроны, которые смогли без значительных потерь в энергии пройти через образец, попадают на магнитные линзы. После последующих преобразований формируется изображение внутренней структуры объекта. ПЭМ является

наиболее распространенным методом анализа размера и формы НЧ, поскольку предоставляет не только прямое изображение образца, но наиболее точную оценку однородности частиц. Чем тяжелее атом элемента, тем более затемненным оказывается соответствующий участок на снимке. Поэтому на ПЭМ изображениях достаточно легко распознаются частицы металла. При этом на изображениях достаточно ясно проявляется структура неметаллических компонентов нанокomпозитов (оболочки органических стабилизаторов, носители, используемые для иммобилизации НЧ-М и т.д.), что позволяет сделать оценки и их геометрических параметров. На этом основано определение степени проникновения НЧ-М через различные ткани в биологических исследованиях [388].

Проведение ПЭМ исследований на сегодняшний день является неотъемлемой частью работ по синтезу и характеристике металлических наноструктур. Рассмотрим различные современные разновидности ПЭМ, предоставляющих более широкие возможности в характеристике НЧ-М.

В методе ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ ВР) объект визуализируется в виде фазово-контрастного изображения. Такое изображение получается в результате регистрации электронов, как прошедших через образец, так и рассеянных [389]. Для регистрации рассеянных электронов объектив микроскопа должен обладать большей апертурой. Данный метод обладает самым высоким разрешением и позволяет различить отдельные атомы в кристаллической структуре. С использованием данного метода можно в частности определить НЧ-М имеет монокристаллическую или поликристаллическую структуру (Рисунок 1.27) [390], выявить структурные дефекты, являющиеся причинами проявления НЧ-М необычных свойств [391] и т.д.

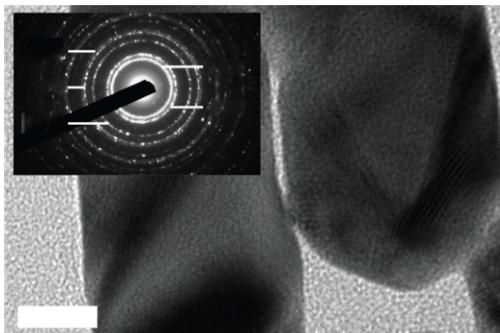


Рис. 1.27. ПЭМ ВР изображение показывает, что НЧ-Аu состоят из доменов, имеющих различную кристаллическую ориентацию. Масштабная линейка соответствует 5 нм [390]

Электронно-микроскопическое изображение нанообъектов является двумерным и отражает их проекцию на направление падения электронного пучка. Информация о трехмерной структуре НЧ может быть получена путем регистрации нескольких проекций при различной

ориентировке НЧ относительно пучка электронов, реализованной изменением наклона образца в держателе микроскопа (метод электронной томографии) [392].

Облучение образца электронами с такой высокой энергией может привести к изменению морфологии частиц. Такие искажения, вызванные самой процедурой съемки, называют артефактами. Для минимизации повреждений образца во время исследования в современных микроскопах увеличивают чувствительность детекторов, а также помещают образец в специальном криогенном держателе, поскольку понижение температуры приводит к снижению степени повреждений, наносимых в результате облучения. Развитие метода криогенной электронной спектроскопии имело огромное значение в области биологии, что было отмечено в 2017 г. вручением Нобелевской премии создателям этого метода [393]. В то же время данная разработка была продуктивно использована и для исследования коллоидных растворов НЧ-М. Раствор образца замораживается на подложке так быстро (со скоростью 20 000 °С в секунду) до -197°С [394], что растворитель не успевает кристаллизоваться, а остается в аморфном состоянии, соответствующем по свойствам жидкости [395]. Затем подложка помещается в микроскоп в специальном контейнере с жидким азотом. Данная технология используется для изучения сложных механизмов роста [396]. Например для визуализации направления роста наностержней золота [397] или НЧ лантаноидов [398], определяемым темплатирующими агентами, такими как блок-сополимеры и бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Кроме этого нужно отметить, что разрешение крио-ПЭМ может достигать субнаномолярного предела, что позволило визуализировать плоскость Au (200) НЧ-Au со структурным разрешением 0.2 нм [399]. При подготовке образца для исследования стандартным методом ПЭМ полученный коллоидный раствор подвергается многочисленным манипуляциям для выделения НЧ-М, их очистке от других компонентов реакционной смеси; при высушивании дисперсии очищенных частиц в летучих растворителях на подложку высока вероятность их коагуляции. В крио-ПЭМ можно исследовать непосредственно сам коллоидный раствор, оказывая минимальное влияние на состояние системы. Поэтому полученные результаты будут максимально соответствовать истинным характеристикам НЧ в растворе. Крио-ПЭМ позволяет фиксировать процессы самосборки нанобъектов в растворе и оценивать термодинамические характеристики этих процессов [400].

Не так давно появилась новая модификация метода ПЭМ - ПЭМ в жидкости, позволяющий изучать образование и рост зародышей НЧ-М в растворе. В традиционном ПЭМ исследуется образец только в сухом виде, даже небольшие остатки растворителя могут привести к значительным повреждениям вакуумной системы микроскопа. В 2003 г. была разработана специальная герметичная ячейка для ПЭМ [401]. Основным материалом для ячейки стал нитрид кремния, обладающий оптической прозрачностью. С использованием данной модификации

удалось визуализировать рост НЧ-Cu с пространственным разрешением в 5 нм и временным разрешением 30 изображений в секунду [401]. Конструкция ячейки продолжает совершенствоваться. Например, в качестве мембран для ПЭМ ячеек было предложено использовать тонкие графеновые листы (Рисунок 1.28). Такая ячейка была использована при изучении механизмов роста коллоидных платиновых нанокристаллов [402]. Альтернативу данной ячейки составляет ионные жидкости с низким давлением паров [403]. В данном случае герметизация не требуется, поскольку ионные жидкости испаряться не будут. Но данный способ технически сложен, и количество исследуемых объектов сильно ограничено из-за возможности их взаимодействия с ионной жидкостью. С помощью метода ПЭМ в жидкости удалось например выяснить, что рост граней НЧ-Pt с минимальной энергией происходит по механизму коалесценции [402]; что рост НЧ-Vi имеет волнообразную динамику в результате чередования процессов созревания Оствальда и анти-Оствальда [404], а также наблюдать образование полых НЧ-Pd в результате гальванического замещения [405].

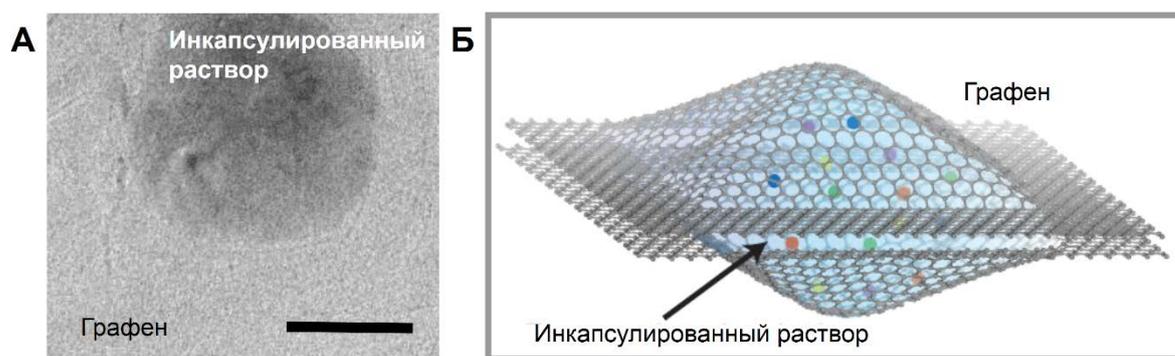


Рис. 1.28. (А) ПЭМ-изображение графеновой ячейки для жидких образцов с включенным исходным раствором. Темная область - инкапсулированный раствор. Масштабная линейка соответствует 50 нм. (Б) Идеализированная схема графеновой ячейки для жидких образцов с раствором внутри [402]

Объемное изображение полученных образцов можно получить при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образец сканируется сфокусированным пучком электронов высокой энергией (от 5 до 40 КэВ) [406]. Взаимодействие электронов с образцом приводит к процессам упругого и неупругого рассеяния, в результате возникают отраженные электроны, вторичные электроны, а также тормозное рентгеновское излучение. Детектирование этих эффектов и является основой для получения высокоразрешенных изображений нанообъектов. В данном методе с увеличением атомного номера растет доля отраженных электронов падающего пучка, поэтому тяжелые атомы металлы на снимке будут иметь максимально светлую окраску. Благодаря особенностям метода СЭМ позволяет увидеть объемную форму и морфологию НЧ,

измерить их латеральные размеры [407]. Метод СЭМ успешно применяется для визуализации НЧ-М в биологических клетках и тканях [408, 409].

Электронные микроскопы как правило оснащены энергодисперсионными рентгеновскими спектрометрами (EDX) [410, 411]. Под воздействием пучка электронов атомы образца возбуждаются и испускают характерный для каждого элемента рентгеновское излучение. Сочетание этих двух методов позволяет изучить элементный состав отдельных участков образца, буквально каждой отдельной частицы. Особый интерес для исследователей представляет элементное картирование [411] – визуализация пространственного распределения элементов в образце. Такое изображение наглядно демонстрирует максимально вероятные местоположения выбранных элементов в образце и дает представление об относительном их количестве на наблюдаемом участке (Рисунок 1.29) [412].

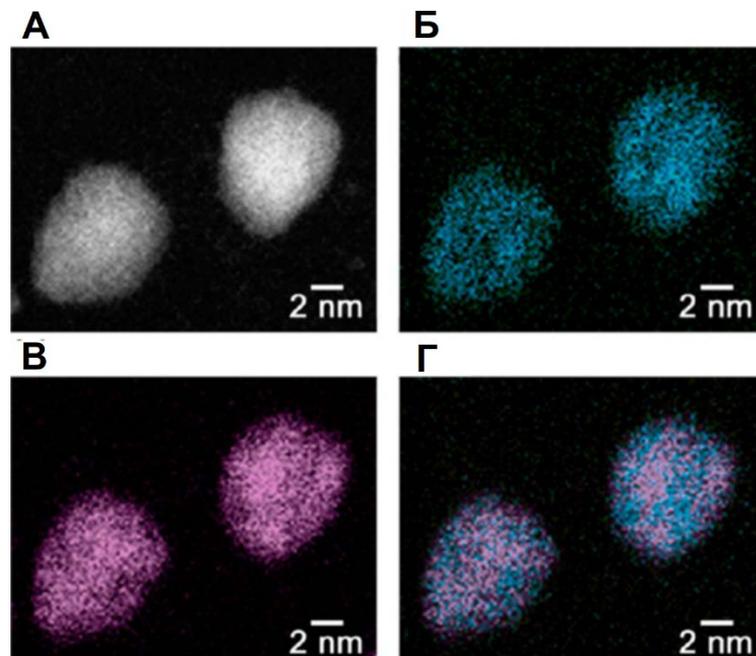


Рис. 1.29. (А) Изображение, полученное методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле с большим углом (HAADF-STEM), (Б) карта Pd-L STEM-EDX и (В) карта Ru-L STEM-EDX для группы полученных НЧ Pd_{0.5}Ru_{0.5}. (Г) Наложение изображений карт, показанных рис. Б и В (синий - Pd; красный - Ru) [412]

Комбинация методов ПЭМ, СЭМ и EDX дает исчерпывающую информацию о качественном элементном составе образца, форме, размере и морфологии нанокompозитов в целом и отдельно НЧ-М.

1.3.3. Порошковая рентгеновская дифракция

Это метод исследования структурных характеристик материала при помощи дифракции рентгеновских лучей на поликристаллическом образце исследуемого материала (Рисунок 1.30). Метод позволяет идентифицировать природу металла и оценить размер кристаллитов металла в образце. Необходимо отметить, что единичная НЧ-М, в большинстве случаев, не является монокристаллом, а состоит из нескольких областей когерентного рассеивания, другими словами НЧ-М имеет блочную структуру и представляет собой агрегат сильно связанных отдельных кристаллитов металла (Рисунок 1.31) [413]. Поэтому размеры, полученные методом ПРД обычно ниже размеров частиц, наблюдаемых на микроскопических изображениях.

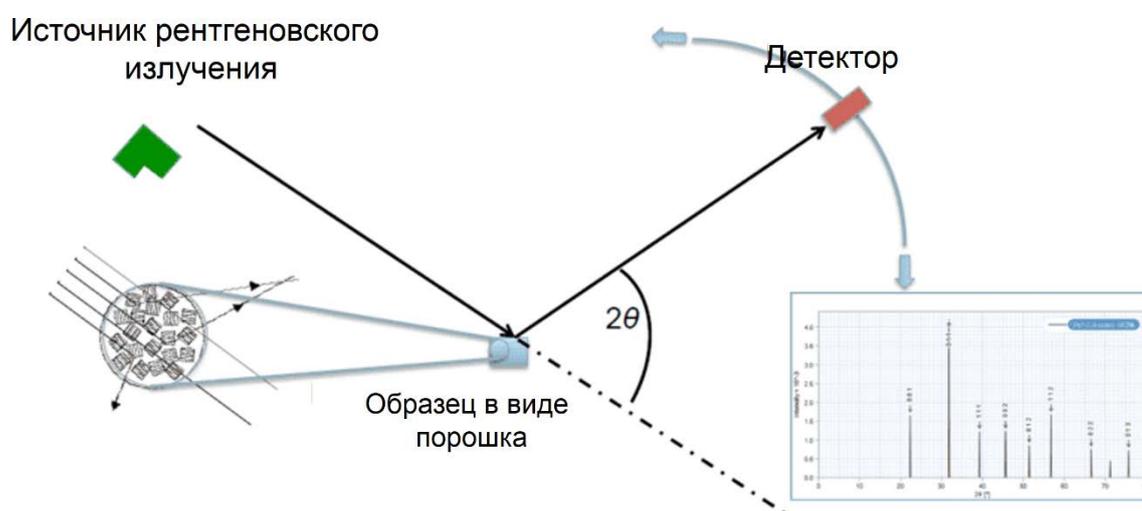


Рис. 1.30. Регистрация дифрактограмм порошкообразных образцов [414]

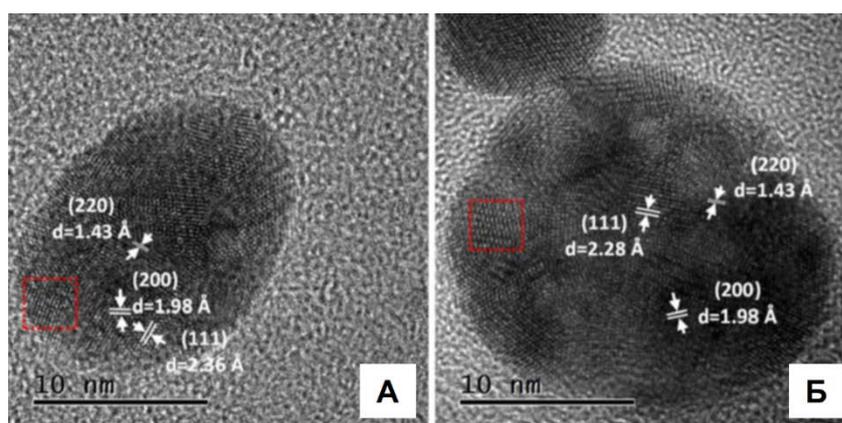


Рис. 1.31. ПЭМ ВР изображения поликристаллических НЧ-Au с размерами (А) 15 и (Б) 20 нм [413]

Для проведения исследования используется сухой порошок НЧ, выделенных из коллоидных растворов. Поскольку в порошке НЧ-М находятся в хаотическом порядке, то метод

предоставляет статически репрезентативное, усредненное по объему значение размера кристаллитов.

Регистрируемые дифрактограммы содержат два основных параметра, определяющих характеристики частиц – угол 2θ , при котором наблюдается дифракционный пик, и полуширина пика. Положение пиков указывает на природу металла, а ширина – на размер кристаллитов металла. Для отнесения регистрируемого сигнала к какому-либо металлу, или другому кристаллическому веществу проводится сравнение экспериментальной дифрактограммы с имеющимися в базе данных, например такой как PDF-2 [415]. Связь между размером частиц с шириной дифракционного пика была впервые исследована Паулем Шеррером. Им была выведена следующая формула [416, 417]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

где d – средний размер областей когерентного рассеяния (кристаллита, домена), K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте, θ – угол дифракции. Значение K зависит от формы частиц и рассчитывается для каждого рефлекса [22]. Для сферических частиц K принимают равным 0.9. В дальнейшем в формулу были введены другие параметры, позволяющие учесть влияние микронапряжения в кристалле и др. факторы [418].

Верхняя граница размера кристаллитов, которые могут быть оценены по формуле Шеррера, составляет 100-200 нм. Нижняя граница находится в области 3 нм. При уменьшении размеров НЧ полуширина возрастает до такой степени, что становится невозможным провести его математическую обработку. Кроме малого размера частиц к уширению сигнала могут привести дефекты упаковки, двойникование, микронапряжения, границы зерен, субграницы, временные напряжения, дислокации, химическая разнородность и др. [418].

ПРД-рентгенограммы чувствительны и к формам измеряемых частиц. Если геометрические размеры частицы сильно отличаются в разных направлениях, то будут отличаться и параметры дифракционных пиков, соответствующих разным кристаллографическим плоскостям. Поэтому метод позволяет сделать выводы о форме частиц. Наиболее уверенные предположения можно сделать, если частица имеет форму сферы или куба, пластины, стержня [419, 420].

1.3.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод РФЭС является одним из наиболее информативных методов для получения информации о химическом и фазовом составе как поверхностных слоев макроматериалов, так и

нанообъектов. Метод основан на явлении внешнего фотоэффекта [421]. Образец облучается рентгеновским излучением, которое выбивает электроны внутренних и валентных уровней. Последние, в свою очередь, попадают в электроанализатор, в котором происходит измерение числа электронов в зависимости от величины их кинетической энергии. Несмотря на то, что глубина проникновения рентгеновского излучения вглубь образца может достигать до 1 мкм, метод РФЭС может предоставить информацию о веществе, находящемся в слое толщиной лишь до 10 нм. Это связано с тем, что в более глубоких слоях эмитированные электроны сильно поглощаются исследуемым веществом, поэтому не могут быть проанализированы.

Из полученных методом РФЭС данных определяется значение энергии связи [421, 422]:

$$E_{св.} = h\nu - E_{кин.} - \varphi_{сн.} \quad (9)$$

где $\varphi_{сн.}$ – работа выхода материала спектрометра. Величина $E_{св.}$ отражается на сдвигах и формах линий в фотоэлектронных спектрах, а их интенсивность является функцией концентрации соответствующего элемента.

Метод РФЭС успешно применяется для выяснения электронной структуры, элементного состава и состояний окисления элементов. Он может быть также полезен для анализа поверхностной функционализации НЧ и структур ядро/оболочка, для изучения реакций лигандного обмена [423-428]. Используя метод Девиса (Davis) на основе данных РФЭС можно определить размер частиц [429]. РФЭС позволяет также определить и толщину стабилизирующих НЧ-М органических оболочек [430, 431]. Стоит отметить, что РФЭС является основным методом для подтверждения того, что металл в НЧ находится в нулевой степени окисления (Рисунок 1.32) [427, 428, 432, 433]. Такая информация позволит доказать, что были получены именно НЧ металла, а не его оксида или другого типа соединения, а также подтвердить стабильность НЧ-М на воздухе.

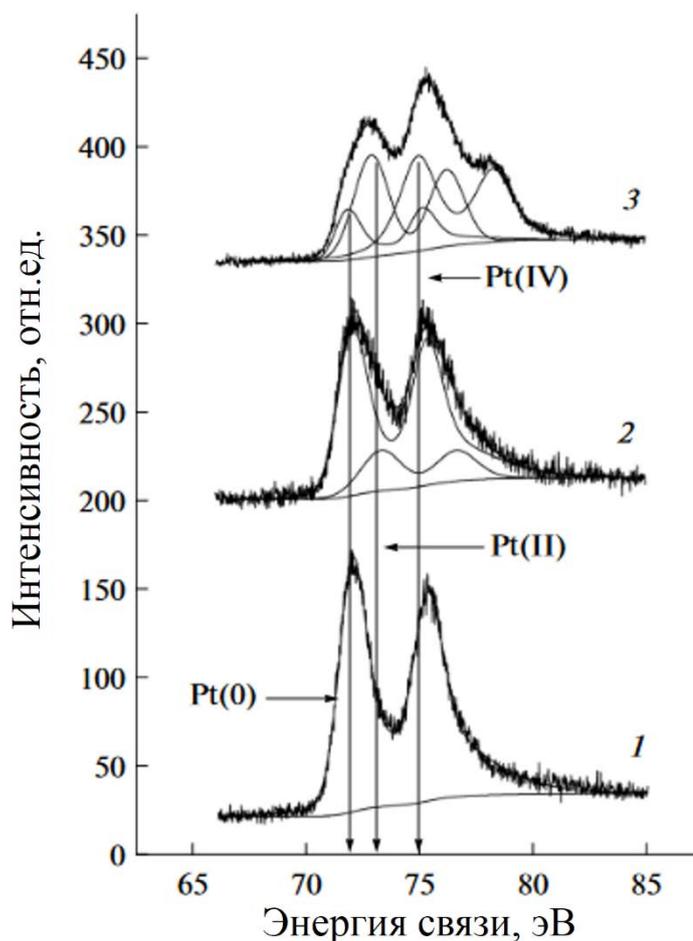


Рис. 1.32. Фотоэлектронные спектры $Pt4f$ катализатора $Pt/VOPO_{акт.}$ (1) в исходном состоянии, после воздействия диоксида азота в течение (2) 223 и (3) 1818 мин. При обработке диоксидом азота происходит уширение линии дублета $Pt4f$, через 223 мин наблюдается образование PtO , увеличение времени обработки приводит к появлению PtO_2 [433]

Проведении РФЭС исследований сопряжено с такими трудностями как подготовка образцов (они должны быть максимально сухими, без примесей и только в твердом состоянии) и интерпретация данных. В то же время методом РФЭС можно выявить органические загрязнители, наличие которых подтвердить другими методами не представляется возможным [426].

1.3.5. Метод динамического светорассеяния

ДСР – классический метод определения размерных характеристик частиц, размеры которых лежат в диапазоне от 0.3 до 10 мкм [434]. По сравнению с такими высокоинформативными методами, как ПЭМ, РФЭС, ПРД, метод ДСР отличается дешевизной и простотой эксперимента, что делает его популярным и востребованным среди исследователей.

НЧ, диспергированные в коллоидном растворе, находятся в непрерывном броуновском движении. ДСР определяет коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем

анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света [435]. Зная значение коэффициента диффузии, вязкость среды и температуру, можно вычислить гидродинамический диаметр частиц по уравнению Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_p} \quad (10)$$

где D – коэффициент диффузии частиц, k_B – константа Больцмана, d_p – гидродинамический диаметр, η – вязкость среды.

В качестве образца для исследования необходимо использовать дисперсию НЧ с относительно низкой концентрацией частиц, чтобы избежать эффекта многократного рассеяния [436]. Кроме концентрации суспензии на значение размера, полученного методом ДСР, влияют такие факторы как форма НЧ, их коллоидная стабильность и характеристики слоя, покрывающего НЧ-М [437]. Благодаря возможности количественного измерения размеров частиц в реальном времени ДСР позволяет исследовать процессы агрегации НЧ [437].

ДСР высокочувствителен и хорошо воспроизводим для монодисперсных и однородных образцов со сферической формой частиц. При наличии в образце даже небольшого числа крупных частиц, которые рассеивают гораздо больше света, высока вероятность упущения вклада более мелких частиц. Это приводит к повышению среднего значения измеряемой величины гидродинамического диаметра. Например, при содержании 1% частиц, имеющих размер в 2-3 раза выше среднего размера остальных 99% частиц, полученный методом ДСР размер будет практически в 2 раза выше по сравнению с размером, полученным методом ПЭМ (42 и 25 нм соответственно) [438]. Для измерения полидисперсных образцов или образцов с анизотропной структурой НЧ требуется проведение специальных вычислений.

Отличие размера частиц, полученных методом ДСР и методами микроскопии, имеет также и другие причины. Коллоидные частицы представляют собой сложные образования, состоящие из нескольких слоев. Гидродинамический радиус такой частицы определяется как радиус сферы, которая диффундирует через раствор с той же скоростью, что и частица. Если рассматривать НЧ-М, то такая сфера помимо металлического ядра будет состоять из адсорбционного слоя стабилизирующего агента, диффузного слоя растворителя с противоионами и т.д (Рисунок 1.33) [435]. В зависимости от состава среды структура коллоидной частицы будет сильно варьироваться, что приведет к существенным колебаниям величин гидродинамического радиуса. Сопоставление результатов, полученных методом ДСР и другими методами, позволяет определить степень агрегированности частиц дисперсионной системы и влияние состава реакционной смеси на нее, оценить эффективность связывания НЧ-М

различными носителями [439]. Такая информация бывает полезна для понимания, например, каталитических свойств полученных частиц.

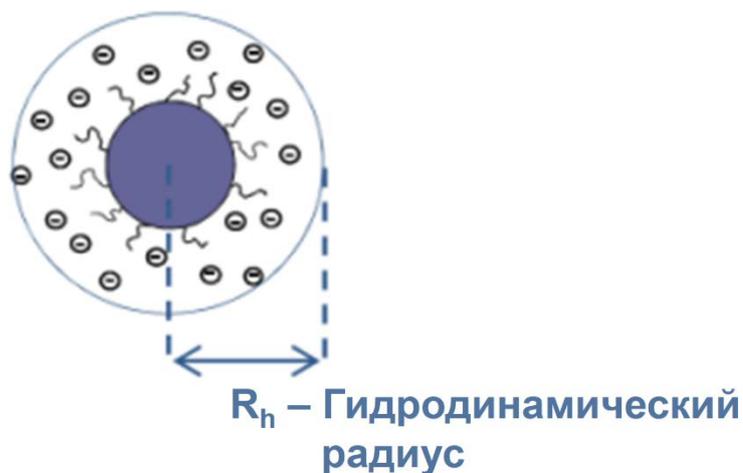


Рис. 1.33. Гидродинамический радиус модели НЧ-М, стабилизированной катионным ПАВ [440]

При исследовании нанокompозитных частиц методом ДСР размер самих НЧ-М остается неизвестным. Была предложена методика [434], позволяющая определять размер НЧ-М на различных носителях путем растворения матрицы и перевода НЧ-М в золь. Полученные методом ДСР размеры НЧ-М в золе хорошо согласуются с величинами, полученными методами ПРД и ПЭМ для НЧ-М в исходных нанокompозитах.

В каждом методе существуют специальные процедуры подготовки образцов для исследования, которые в некоторой степени могут варьироваться. Такие методы как спектроскопия УФ и видимой области и ДСР позволяют получить информацию о продукте синтеза прямо из реакционной смеси. Для исследования остальными же методами частицы должны быть выделены в сухом виде или в виде высококонцентрированных дисперсий в чистых растворителях. Для этого обычно используются методы центрифугирования, выпаривания, сонификации, диализа и т.д. Необходимо иметь ввиду, что информация полученная в результате таких манипуляций может создать искаженное представление об исходных характеристиках полученных частиц. К тому же все мероприятия обычно проводятся в воздушной среде, поэтому окисление высоко реактивных частиц неизбежно. В связи с этим, перечисленные методы больше подходят для исследования состава и структуры НЧ благородных металлов. Проблема взаимодействия образца с окружающей атмосферой может быть решена путем создания специальных камер приготовления образца для последующего его анализа с напуском инертного газа и ввода его в прибор без контакта с внешней атмосферой [441].

1.4. Наночастицы металлов в катализе

Одним из ведущих и перспективных направлений применения НЧ-М и их нанокompозитов является катализ. Поэтому широко распространены исследования каталитической активности металлических наноструктур в различного рода превращениях, в топливных элементах и батареях [1, 3, 271-276, 339, 341, 442-486]. Наибольшую популярность НЧ благородных металлов завоевали в качестве катализаторов в таких реакциях как кросс-сочетание (Сузуки, Хека, Соногаширы, Стилле и др.), гидрирование, восстановление, окисление органических соединений, окисления CO, конверсии этанола, синтез-газа и многих других реакциях. На Рисунке 1.34 представлены варианты реакций, катализируемых частицами металлов различных размеров. Все перечисленные реакции являются практически важными, получение новых более активных катализаторов для них является ценным результатом.



Рис. 1.34. Варианты гетерогенных каталитических реакций, в которых в качестве катализаторов могут быть использованы атомы, кластеры и НЧ металлов [486]

1.4.1. Восстановление *n*-нитрофенола

Одной из наиболее популярных реакций, используемых исследователями для демонстрации и сравнения каталитических свойств полученных НЧ-М, является реакция каталитического восстановления *n*-нитрофенола (НФ) борогидридом натрия [341, 462-478]. НФ – является одним из распространенных побочных продуктов фармацевтической и химической

промышленности, связанной с получением красителей, гербицидов и пестицидов [462]. Совершенствование способов его переработки в более полезный *p*-аминофенол (АФ) имеет практическую значимость.

Кинетика каталитической реакции хорошо описывается моделью Ленгмюра-Хиншельвуда [463-466]. Согласно этой модели условием для протекания каталитического восстановления является хемосорбция НФ и водорода на поверхности НЧ-М. Сначала происходит быстрая трансформация НФ в *p*-нитрозофенол, который в дальнейшем переходит в более стабильный *p*-гидроксиламинофенол. Восстановление последнего приводит к получению АФ. Лимитирующей стадией каталитического процесса является десорбция продукта с поверхности металла с высвобождением активного центра для осуществления последующего каталитического цикла (Рисунок 1.35).

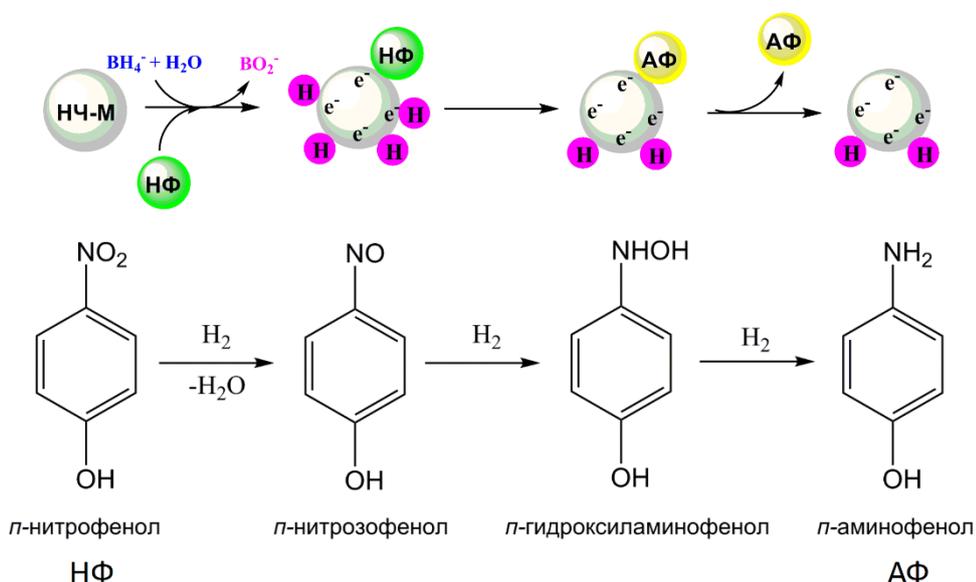


Рис. 1.35. Механизм восстановления НФ, катализируемого НЧ-М [463, 464]

Данная реакция была выбрана в качестве модельной для оценки каталитической активности НЧ-М и изучения кинетики реакции по ряду причин [464]: 1) реакция не протекает в отсутствие катализаторов [467]; 2) реакция катализируется широким рядом моно- и биметаллических НЧ, состоящих в том числе и из благородных металлов Pd, Pt, Au, Ag, Rh, Ru; 3) реакция протекает в мягких условиях – в водной среде и при комнатной температуре; 4) реакция протекает с достаточно медленной скоростью, как правило, в течение нескольких минут, что позволяет изучить ее кинетику; 5) кинетика реакция легко контролируется методом УФ-спектроскопии по снижению хорошо выраженной полосы поглощения НФ в области 400 нм и росту полосы поглощения продукта реакция АФ в области 300 нм (Рисунок 1.36).

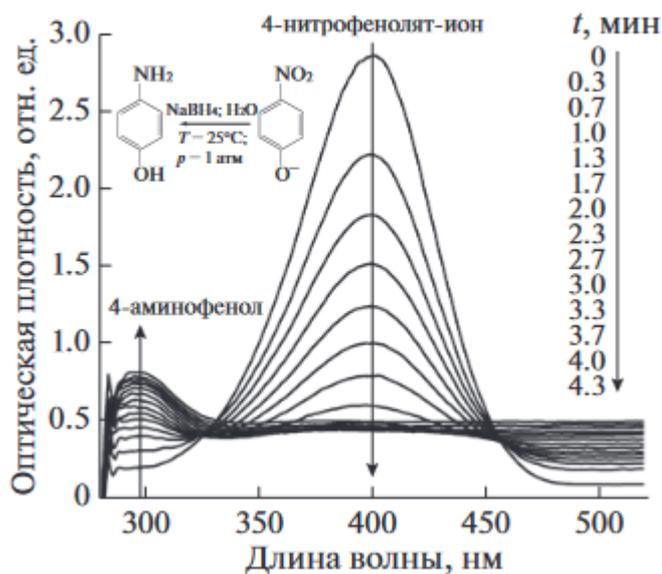


Рис. 1.36. УФ-Вид спектр восстановления *p*-нитрофенолята, катализируемой наноккомпозитом Ag/CeO₂ [478]

Восстановление НФ осуществляют многократно превышающим количеством NaBH₄ (обычно пятидесятикратным избытком). В этих условиях каталитическая реакция становится реакцией псевдо-первого порядка, и кинетическое уравнение для него может быть записано в виде:

$$\ln(A_t/A_0) = -k_1 * t \quad (11)$$

Оценку каталитической активности НЧ проводят на основе константы скорости псевдо-первого порядка k_1 , вычисленную для катализатора в наиболее активном состоянии. Отношение k_1 к молярной концентрации НЧ-М, к их массе (k_2) принимают за величину каталитической активности и используют для сравнения катализаторов между собой.

Каталитическая активность в первую очередь определяется природой металла. Как правило, наибольшей каталитической активностью среди наиболее используемых в данной реакции НЧ благородных металлов, обладает Pd [462, 465, 466, 468-470, 477]. Расположение значений каталитической активности НЧ Ag, Pt и Au относительно друг друга варьируется [341, 462, 463, 467, 470-478]. Преимущественно следующими по активности являются НЧ-Ag и далее следуют НЧ Pt и Au. Для НЧ-М в большинстве случаев прослеживается обратная зависимость каталитической активности от размера частиц [461, 465, 474]. Но размер не всегда является определяющим фактором. Состояние поверхности НЧ-М и сокатализ стабилизатором или носителем НЧ-М может иметь большее влияние, чем размер НЧ-М в проявлении каталитических свойств.

На сегодняшний день получены катализаторы на основе НЧ-Pd, значение k_2 которых может достигать порядка $10^6 \text{ с}^{-1}\text{моль}^{-1}$ [469]. В среднем значение k_2 для эффективных катализаторов на основе НЧ различных благородных металлов, как правило, находится в диапазоне $10^3 - 10^5 \text{ с}^{-1}\text{моль}^{-1}$ [470].

1.4.2. Кросс-сочетание Сузуки-Мияуры

Данная реакция широко используется в препаративной органической химии для образования связей С-С. Стандартными реагентами для данной реакции являются арил- или винилбороновые кислоты и арил- или винилгалогениды. Соответственно реакция применяется в основном для получения олефинов, производных стирола и бифенила. Обычно реакция проводится в органических растворителях при нагревании [487-493]. Изначально в качестве катализатора для данной реакции использовали комплексные соединения Pd(0), преимущественно Pd(PPh₃)₄ (Рисунок 1.37). В качестве прекатализатора могли быть использованы различные соединения Pd(II), которые в ходе реакции *in situ* восстанавливаются до Pd(0). В дальнейшем в этих же целях начали применять и НЧ-Pd [477, 479, 480]. Помимо Pd, каталитической активностью по отношению к данной реакции могут проявлять НЧ и других металлов. Ожидается, что каталитически активными в данной реакции являются НЧ таких металлов как Ru [481], Rh [482], Pt [483]. Большой интерес вызывает проявление каталитической активности НЧ Ag, Au, и Cu в виде наноконпозитов с восстановленным оксидом графена (ВОГ), если даже и в меньшей степени относительно НЧ-М платиновой группы [484]. Использование наноконпозитов золота с графеном или оксидом графена смогло привести к высоким выходам бифенила (до 98%). Большую значимость в этих примерах имеет, по-видимому, ароматическая природа носителя, обеспечивающая высокие каталитические свойства наноконпозиту. Впрочем имеются данные об использовании в качестве эффективного катализатора НЧ-Ag, иммобилизованных на носителях другой природы, например TiO₂ [485]. Эффективность катализатора оценивается по количеству выхода продукта сочетания в течение определённого ограниченного времени, например 10 ч или 24 ч после начала реакции.

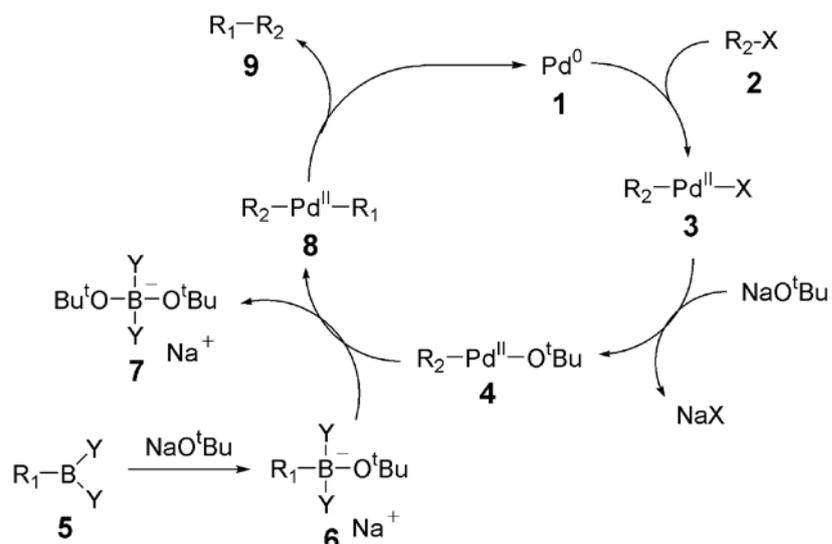


Рис. 1.37. Механизм реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры [487]

В настоящее время в связи с ориентацией промышленных производств на экологические более чистые процессы, интерес исследователей устремлен на получение систем, способных эффективно катализировать реакцию в водных средах и при комнатной температуре [494]. Классические палладиевые катализаторы, в том числе с фосфиновыми лигандами, часто неустойчивы на воздухе и в воде, токсичны и трудно выделяемы из реакционной смеси. НЧ благородных металлов не имеют этих недостатков или в меньшей степени проявляют эти отрицательные свойства. Соответственно разработка новых катализаторов на основе НЧ-М является более перспективным направлением развития в каталитической химии.

Представленная информация по получению, характеристике НЧ-М и использованию их в качестве катализаторов в химических реакциях стало фундаментом для проведения работ по разработке нового метода получения металлсодержащих наноструктур. В ходе анализа литературы подбирались оптимальные условия для получения НЧ-М с удовлетворительными характеристиками: малого размера, монодисперсных, стабильных в растворе и на воздухе, с высокой каталитической активностью. А также проводилось сравнение свойств полученных в ходе работы НЧ-М с аналогичными частицами, полученными другими методами. Делались выводы о преимуществах и недостатках разрабатываемого способа получения НЧ-М.

ГЛАВА 2. МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ НАНОКОМПОЗИТОВ В ОБЪЕМЕ РАСТВОРА (Обсуждение результатов)

2.1. Общие принципы и особенности медиаторного электросинтеза наночастиц металлов

Анализ имеющейся на сегодняшний день литературы по электрохимическим способом получения НЧ-М в растворе показал, что эти методы имеют некоторые недостатки, среди которых можно выделить низкую эффективность; необходимость применения УЗ-воздействия; отсутствие контроля за процессами, происходящими на противэлектроде; высокую энергозатратность вследствие необходимости использования высоких токов или потенциалов. Все эти минусы делают электрохимические методы неконкурентоспособными перед более востребованными химическими методами. В связи с этим нами была предпринята попытка разработки нового эффективного электрохимического способа получения НЧ-М и их наноконкомпозитов в растворе [495].

В основе данного метода лежит использование медиаторов. Медиатор – это соединение, являющееся посредником в передаче электронов от электрода на субстрат (процессы восстановления) или, наоборот, от субстрата на электрод (процессы окисления) [496]. В нашем случае, задачей медиатора является перевод процесса восстановления иона металла с поверхности электрода в объем раствора для предотвращения адсорбции металла на электроде. Электрохимический синтез осуществляется при потенциалах восстановления медиатора (Med_{ox}), восстановленная форма медиатора (Med_{red}) диффундирует в раствор, где и вступает в окислительно-восстановительную реакцию с ионом металла (Схема 1). В результате НЧ-М образуются в растворе, а медиатор возвращается в исходное состояние (Med_{ox}) и готов снова участвовать в электрохимическом цикле превращений.

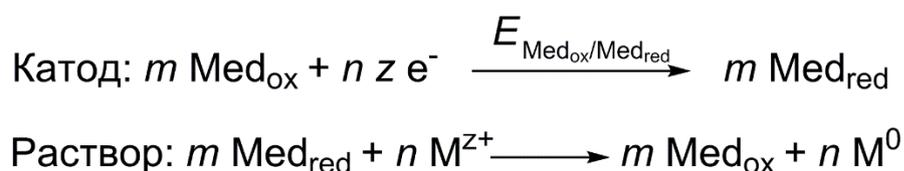


Схема 1. Медиаторное восстановление ионов металлов

2.1.1. Требования к медиаторам

Из задач медиатора вытекают два основных требования, предъявляемых к ним:

1. Химическая обратимость восстановления медиатора. Электрохимическая обратимость, квазиобратимость или необратимость этого процесса не имеет значения. Медиатор не должен расходоваться в ходе процесса вследствие необратимых химических превращений.

2. Термодинамическим условием реализации медиаторного электросинтеза НЧ-М является более отрицательное значение равновесного потенциала редокс-пары $\text{Med}_{\text{ox}}/\text{Med}_{\text{red}}$ (E_p^{Med}) относительно равновесного потенциала редокс-системы $\text{M}^{z+}/(\text{M}^0)_n$ (E_p^{M}):

$$\Delta E_p = (E_p^{\text{Med}} - E_p^{\text{M}}) < 0 \quad (12)$$

Независимо от этого, восстановление медиатора может происходить труднее или легче иона металла.

При выборе медиатора нередко опираются на значения стандартных потенциалов E_0 , поскольку именно E_0 вносит основной вклад в величину E_p . Учитывая, что медиатор в процессе не расходуется, а концентрация M^{z+} уменьшается, для количественного медиаторного восстановления M^{z+} разность стандартных потенциалов медиатора и иона металла должна быть достаточно высокой:

$$\Delta E_0 = (E_0^{\text{Med}} - E_0^{\text{M}}) \leq -0.30 \text{ В} \quad (13)$$

Стандартные потенциалы необходимо измерять в условиях реализации медиаторного процесса. E_0^{Med} достаточно просто определить экспериментально методом ЦВА как полусумму потенциалов пиков восстановления Med_{ox} (E_C) и обратного окисления Med_{red} (E_A) [497]:

$$E_0^{\text{Med}} \approx E_{1/2} = (E_C + E_A)/2 \quad (14)$$

В случае редокс-пары $\text{M}^{z+}/(\text{M}^0)_n$ E_0 будет зависеть в том числе и от природы M^{z+} (сольватированный ион, комплекс или соль металла) и размера частиц металла $(\text{M}^0)_n$. Существует определенная зависимость между потенциалом окисления и размером образующихся частиц металла, из которого следует, что чем меньше размер частиц, тем легче они окисляются [498]:

$$E_{\text{нч}}^{0'} = E^{0'} - a/r_{\text{нч}} \quad (15)$$

где $E_{\text{нч}}^{0'}$ — формальный потенциал окисления НЧ; $E^{0'}$ — формальный потенциал окисления массивного металла; a — коэффициент, являющийся функцией поверхностной энергии, атомного веса, плотности металла и числа Фарадея; $r_{\text{нч}}$ — радиус НЧ.

E_0^{M} можно оценить лишь приблизительно. Дело в том, что размер НЧ-М, получаемых в растворе и осаждаемых на электроде в ходе записи ЦВА будет отличаться. Соответственно будет

отличаться и потенциал их окисления E_A . Стандартный потенциал E_0^M будет иметь промежуточное значение между потенциалами пиков восстановления M^{Z+} и окисления металла.

При выборе медиатора необходимо учитывать возможную адсорбцию исходной и/или восстановленной формы медиатора на электроде, а также вероятное связывание медиатором прекурсора или саму НЧ-М. Идеальный вариант, когда медиатор ни с чем не взаимодействует, а выполняет лишь свою основную функцию переносчика электрона. Но в действительности приходится иметь дело с более сложными системами. Каждый случай уникален и в дальнейшем будет рассмотрен отдельно при описании медиаторов. Здесь же отметим, что наиболее неприемлемым вариантом является адсорбция Med_{red} на поверхности электрода. В таких случаях восстановление металла будет происходить в адсорбционном слое $(Med_{red})_{ads}$, что повышает вероятность адсорбции металла на поверхности электрода. При использовании амфифильных или электроноакцепторных соединений в качестве медиаторов высока вероятность связывания НЧ-М за счет гидрофобных или донорно-акцепторных взаимодействий, соответственно. Невысокие анодные потенциалы окисления НЧ-М свидетельствуют об их электронодонорности и возможности участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях. Связывание НЧ-М может привести к тому, что часть Med_{ox} инактивируется и впоследствии выводится из электрохимического медиаторного цикла совместно с НЧ-М. И это является нежелательным процессом.

Доминирующую роль в выборе медиатора играет среда проведения электросинтеза. Если в апротонных средах многие органические, элементарорганические и неорганические соединения, металлокомплексы восстанавливаются обратимо как химически, так и электрохимически [499-501] и набор возможных медиаторов с различной восстановительной способностью огромен; то в протонодонорных водных и водно-органических средах число возможных кандидатов в медиаторы гораздо меньше, поскольку в этих условиях большинство вышеупомянутых соединений восстанавливается необратимо и их применение в качестве медиатора становится невозможным. При выборе сочетания медиатор – среда также желательно минимизировать возможную адсорбцию Med_{ox} и Med_{red} .

2.1.2. ЦВА-детектирование медиаторного редокс процесса

Осуществление медиаторного восстановления ионов металла в первую очередь доказывали методом ЦВА. Свидетельства реализации медиаторного восстановления могут быть обнаружены методом ЦВА только при высокой скорости медиаторного процесса. В случае низкой скорости процесс в приэлектродном слое протекает незначительно, поэтому не

отражается на вольтамперометрических характеристиках системы. В этом случае реализацию медиаторного восстановления можно подтвердить, только проведя препаративный электролиз.

В случае высокой скорости медиаторного восстановления в зависимости от соотношения потенциалов восстановления медиатора и иона металла ЦВА –детектирование медиаторного процесса может осуществляться двумя способами. Когда ион металла восстанавливается труднее медиатора (к этому же случаю можно отнести ситуацию, когда субстрат не восстанавливается на электроде), как правило, вольт-амперным критерием протекания медиаторного процесса будет каталитический прирост тока восстановления медиатора и уменьшение тока окисления Med_{red} в присутствии иона металла [497]. При очень высокой скорости медиаторного восстановления процесс может проявиться в виде предпика перед пиком восстановления Med_{ox} .

Когда медиатор восстанавливается труднее иона металла, видимые признаки реализации медиаторного восстановления на ЦВА кривых отсутствуют. В таких случаях доказать осуществление медиаторного процесса можно, проведя так называемый микроэлектролиз. Перед записью ЦВА-кривых выдерживается потенциал восстановления иона металла и потенциал восстановления медиатора в течение различного времени, при этом контролируется пик реокисления осажденного по поверхности электрода металла. В первом случае происходит закономерный рост пика реокисления с увеличением времени выдерживания. Иными словами увеличение времени восстановления иона металла приводит к увеличению количества адсорбированного на электроде металла. Выдерживание более катодного потенциала восстановления медиатора, наоборот, приводит к понижению пика реокисления. В данном случае при потенциалах генерирования медиатора происходит восстановление медиатора, восстановление иона металла как на поверхности электрода, так и медиаторно. Восстановление ионов металла на поверхности электрода происходит только в начальный момент микроэлектролиза, поэтому лишь небольшое количество металла успевает адсорбироваться на электроде. Медиатор же курсирует между электродом и ионами металла. В приэлектродной зоне концентрация ионов металла постепенно понижается и вокруг электрода формируется «защитный» слой из Med_{red} , препятствующий подходу новых ионов металла к поверхности электрода из объема раствора. В дальнейшем восстановление ионов металла происходит только медиаторно.

Трансформация полученных в условиях микроэлектролиза ЦВА-кривых в зависимость тока от времени позволяет определить количество осажденного металла на поверхности электрода металла. Сравнение результатов, полученных для электродного и медиаторного восстановления ионов металла, позволяет в некоторой степени провести оценку эффективности медиатора.

Нужно иметь в виду, что представленная методика микроэлектролиза применима, если реокисление осажденного металла происходит в доступной области потенциалов.

2.1.3. Препаративный медиаторный электросинтез наночастиц металлов

В принципе, используя лишь метод ЦВА, можно доказать осуществление процесса медиаторного восстановления. Но для неоспоримого подтверждения эффективности процесса необходимо количественно получить НЧ-М и охарактеризовать их. Для этого проводились препаративные электролизы, условия которых определялись из результатов предварительных ЦВА-исследований. Прежде всего это потенциал электролиза, количество электричества, состав растворителя и фонового электролита, соотношение компонентов системы.

Необходимо отметить, что в некоторых случаях процессы, которые по данным ЦВА ожидаются быть эффективными, при масштабировании демонстрируют неудовлетворительные результаты. Часто это бывает из-за того, что Med_{red} , устойчивый во времени записи ЦВА, в условиях электролиза вступает в необратимые процессы. В некоторых случаях продукты необратимой трансформации медиатора участвуют в пассивации электрода, поэтому завершить восстановление ионов металла не удастся.

В качестве прекурсоров НЧ-М могут быть использованы соли или комплексы этих металлов. В качестве альтернативного варианта, ионы металла могут генерироваться *in situ* в ходе электролиза в результате анодного окисления массивного металла. В первом случае электросинтез проводится в условиях диафрагменного электролиза, во втором – процесс осуществляется в условиях бездиафрагменного электролиза (Рисунок 2.1).

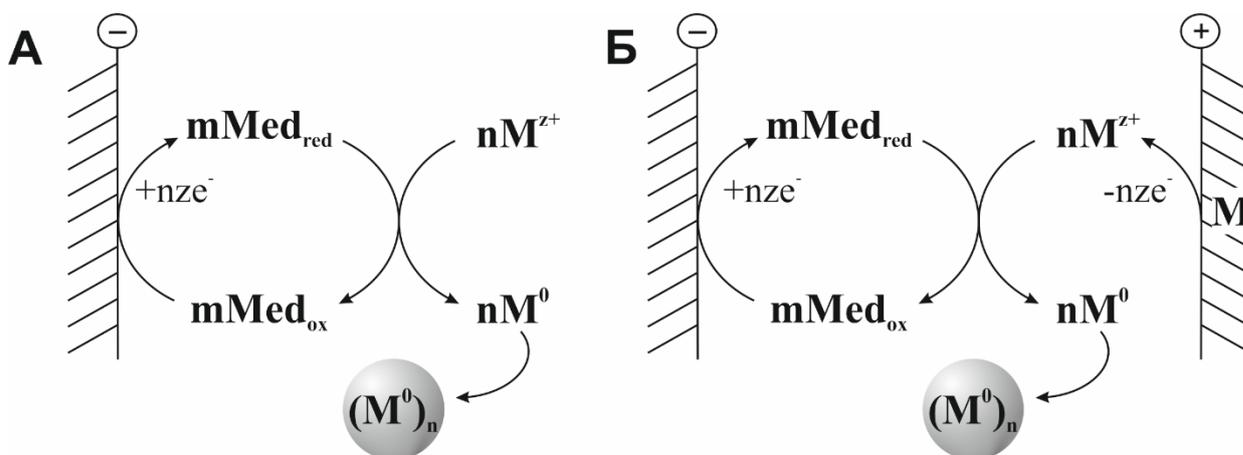


Рис. 2.1. Схема медиаторного электросинтеза НЧ-М $(M^0)_n$ в объеме раствора, в условиях: (А) диафрагменного и (Б) бездиафрагменного (с использованием растворяемого анода) электролизом

Медиаторный электросинтез НЧ-М в условиях бездиафрагменного электролиза с использованием «жертвенного» анода – является безотходным способом получения НЧ-М и практически полностью соответствует принципам «зеленой» химии. На аноде происходит окисление металла с образованием ионов металла, в то время как на катоде генерируется эквивалентное количество восстановителя. Взаимодействие продуктов катодного и анодного процесса приводит к регенерации исходной формы медиатора Med_{ox} и образованию НЧ-М. В идеале, единственным результатом такого электролиза является переход металла из анода в раствор в виде НЧ. К преимуществам данного процесса можно также отнести невозможность адсорбции металла на поверхности катода. Даже если ионы металла восстанавливаются легче медиатора, при запуске электролиза на катоде происходит только восстановление медиатора, так как ионы металла в растворе изначально отсутствуют. За то время, пока ионы металла генерируются и подходят к катоду, в системе успевает образоваться некоторое количество Med_{red} , достаточное для «защиты» катода. Несмотря на очевидную привлекательность данного метода, имеются и небольшие минусы:

- (1) необходимость подбора условий, одновременно способствующих эффективному растворению анода и подходящих для функционирования медиатора;
- (2) необходимость полного исключения участия медиатора в возможных побочных реакциях. В системе генерируется эквивалентное количество реагентов, поэтому расход Med_{red} в побочных реакциях неизбежно приведет к накоплению в системе невосстановленных ионов металла. Такой реакцией может быть восстановление остаточного количества кислорода. Поэтому очень важно работать в максимально инертной атмосфере;
- (3) диспергирование материала анода. В ходе электролиза совместно с растворением анода часто наблюдается и диспергирование материала анода, поэтому и ВТ в таких экспериментах могут превышать 100%. С одной стороны это совсем и не минус, а даже плюс. Однако, отсутствие механизмов контроля, невозможность прогноза ни количества, ни характеристик получаемых в результате частиц делают данный процесс нежелательным.

Несмотря на эти небольшие недостатки, медиаторный электросинтез НЧ-М в условиях бездиафрагменного электролиза благодаря простоте, удобству, экологической привлекательности и эффективности заслуживает внимания в качестве перспективного метода получения НЧ-М в промышленных масштабах.

Электросинтез в условиях диафрагменного электролиза также достоин внимания. Очевидными слабыми сторонами этого способа получения являются наличие побочных анодных процессов и вероятность адсорбции металла на поверхности катода в случае более легкого

восстановления металла относительно медиатора в начальный момент электролиза. Тем не менее, большая вариативность среды проведения электролиза, а также широкий выбор прекурсоров НЧ-М делают способ более универсальным. Стоит отметить, что с использованием медиаторов можно восстановить такие прекурсоры НЧ-М, которые не способны восстанавливаться на поверхности электрода. Например, вследствие нерастворимости или малой растворимости, инкапсулирования в различных матрицах, иммобилизации на непроводящих носителях или из-за нахождения с катодом в разных фазах гетерогенной системы. При данном способе получения НЧ-М не так критично участие медиатора в побочных реакциях, если в результате регенерируется $\text{Med}_{\text{ок}}$. Это приведет лишь к небольшому увеличению затраченного электричества, но практически всегда можно довосстановить имеющиеся в системе ионы металла. Способ позволяет осуществлять полный контроль над количеством металла: сколько прекурсора было введено в систему столько атомов восстановленного металла получается на выходе.

Оба способа проведения электросинтеза популярны в нашей лабораторной практике, и в зависимости от исходных условий и целей делается выбор в сторону того или иного способа.

Препаративный электролиз всегда проводится под ЦВА-контролем. Регистрируются ЦВА до, после, а если необходимо, то и в ходе проведения электролиза (при выключенной ячейке). Метод позволяет получать количественную информацию о расходовании медиатора и иона металла. В идеале, на итоговой ЦВА-кривой должны регистрироваться сигналы медиатора, соответствующие его исходному состоянию, и не должно быть пиков восстановления ионов металла. В некоторых случаях методом ЦВА удается зарегистрировать пики окисления полученных в растворе НЧ-М. Данные пики имеют адсорбционную природу, поскольку их высота зависит от времени выдерживания индикаторного электрода в растворе без перемешивания и без наложения потенциала.

Одним из важнейших признаков эффективного медиаторного процесса является неизменность массы катода во время электролиза. Поэтому необходимо осуществлять контрольные взвешивания катода до и после электролиза. Точность измерения используемых нами весов составляет ± 0.1 мг. Изменение массы в пределах 0.1 – 0.2 мг является допустимой нормой. Причиной этого может быть не только осаждение восстановленных на электроде ионов металла в начале электролиза, но и небольшая адсорбция частиц металлов или нанокompозитов полученных в растворе в ходе медиаторного восстановления. При осуществлении электросинтезов в условиях бездиафрагменного электролиза само собой разумеющимся является контроль веса анода. Вес анода должен уменьшаться согласно закону Фарадея. По величине уменьшения веса определяется ВТ. ВТ больше 100% указывает на диспергирование материала анода в ходе электролиза. Значения ВТ меньше 100% свидетельствуют об неэффективности

растворения металла и протекании на аноде конкурентных реакций. Это является сигналом к пересмотру состава электролизата.

2.1.4. Стабилизация наночастиц металлов в условиях медиаторного электросинтеза

Синтез НЧ-М в растворе невозможен без использования стабилизаторов. Для медиаторного электросинтеза никаких ограничений в использовании стабилизаторов на первый взгляд нет. Поэтому все имеющиеся у химических методов способы стабилизации НЧ-М могут быть применены.

Необходимость в стабилизаторе отпадает, когда сам медиатор способен одновременно выполнять и функцию стабилизатора. Такими медиаторами часто являются органические гидрофобные или амфифильные соединения. С одной стороны отсутствие необходимости в дополнительном введении стабилизатора является плюсом, но с другой стороны связывание с НЧ-М может привести к частичной дезактивации медиатора.

2.1.5. Факторы, влияющие на форму и размер наночастиц металлов

Размер, форма и дисперсность частиц определяются сочетанием множества факторов - природы металла, медиатора, стабилизатора, прекурсора НЧ-М, соотношения этих компонентов, способа введения прекурсора, состава среды, скорости восстановления и т.д. К тому же, характеристики НЧ-М могут продолжать меняться при воздействии атмосферы и при дальнейшем хранении.

Выявление роли отдельного фактора и предсказание параметров частиц, получаемых медиаторным электросинтезом, на сегодняшний день является нетривиальной задачей. Эмпирическим методом уже собран массив данных, на основе которого можно воспроизвести электросинтез частиц в уже известных условиях. Но экспериментальных результатов пока недостаточно для установления точных закономерностей и дальнейшего прогнозирования характеристик частиц, полученных в новых условиях.

Одним из параметров, варьирование которого приводит к конкретным изменениям характеристик частиц, является скорость восстановления. Выявлена следующая тенденция: высокая скорость восстановления приводит к образованию сферических НЧ-М меньшего размера, низкая скорость способствует формированию более крупных НЧ-М разнообразных форм [1, 3, 73, 442-445]. Использование медиаторов с различающимися редокс-свойствами, а также варьирование концентрации Med_{red} путем изменения тока или потенциала позволяют управлять скоростью восстановления, а соответственно размером и формой НЧ-М.

Следующие разделы ГЛАВЫ 2 посвящены обсуждению экспериментальных результатов по медиаторному электросинтезу НЧ-М и их нанокompозитов в объеме раствора. Для систематизации информация разделена на несколько частей. Во втором разделе описаны электрохимические свойства соединений, которые были использованы в качестве медиаторов, и получение монометаллических НЧ в растворе с их помощью. Представлены доказательства осуществления медиаторных процессов методами ЦВА и электролиза. В ходе выполнения работ было проведено множество экспериментов по исследованию электрохимических свойств различных соединений металлов в разнообразных средах. Данная информация, а также сравнение характеристик получаемых монометаллических НЧ в различных условиях, представлены в разделе три для каждого металла отдельно. В следующем разделе рассмотрено медиаторное получение биметаллических частиц. В разделе 5 собрана информация по использованным в работе стабилизаторам НЧ-М и получению нанокompозитов НЧ-М с различными носителями. Там же представлен двухстадийный электросинтез нанокompозитов НЧ-М с оксидами и оксидо-гидроксидами металлов. Шестой раздел посвящен электросинтезу НЧ-М в двухфазных системах жидкость-жидкость.

Условия проведения электролизов и характеристики полученных в ходе них НЧ-М и их нанокompозитов собраны в большую таблицу П1 в приложении (размещена в приложении для быстрого и удобного доступа). В ходе обсуждения электросинтезов в тексте указаны номера, соответствующие № электролиза в таблице П1. С целью предоставить информацию более компактно описание электросинтезов не будет сопровождаться перечислением всех полученных характеристик частиц. Эта информация представлена в этой таблице П1. К тому же, в таблице указаны ссылки на все статьи, в которых имеется более подробная информация по результатам проведенных исследований. В тексте же обсуждаются результаты только тех исследований, которые наиболее важны для понимания освещаемого материала. Полученные частицы были исследованы комплексом физико-химических методов, повсеместно используемых для характеристики НЧ. В таблице представлены результаты таких методов, как ЦВА, УФ-Вид, ДСР, АСМ, СЭМ, ПЭМ, СТЭМ, ПРД. Также рутинно применялся метод EDX. Данный метод позволил провести качественную оценку элементного состава образцов. В работе не акцентировано внимание на этих результатах, однако необходимо отметить, что на EDX-спектрах всех обсуждаемых образцов полученных НЧ всегда присутствуют сигналы металла, соответствующего образцу. Как правило, методом EDX детектируется также наличие в образцах таких элементов, как O, Si, C, Ti, Al, Cu, а иногда и примесные количества других элементов. Наличие Ti, Al, Cu объясняется использованием этих металлов в качестве подложек. Для СЭМ используется титановая подложка, которая содержит небольшое количество алюминия, а для

ПЭМ – медная подложка. При необходимости исследования образцов, содержащих эти металлы, подложки заменялись на Al – в случае СЭМ и на Ni – в случае ПЭМ. Сигналы Si обычно обусловлены использованием стеклянной посуды, а С и О – входят в состав подложки для ПЭМ в виде формвар/углерод.

Все значения потенциалов в таблицах и в тексте работы приведены относительно насыщенного каломельного электрода (нас.к.э.). Диффузионная природа тока пика доказывалась линейной корневой зависимостью тока пика $i_p \sim v^{1/2}$ от скорости развертки потенциала v , варьируемой в интервале 10 – 200 мВ/сек. **Скорость развертки потенциала для всех представленных ЦВА кривых составляла 100 мВ/с.**

В ГЛАВЕ 4 представлены результаты исследования каталитических свойств полученных частиц в реакциях восстановления *n*-нитрофенола и сочетания фенилбороновой кислоты с йодбензолом. Далее следует экспериментальная часть.

2.2. Медиаторы. Электросинтез монометаллических наночастиц

2.2.1. Виологенсодержащие соединения

В качестве медиаторов электросинтеза НЧ-М в апротонных, в водных и водно-органических средах был широко использован метилвиологен MV^{2+} - свободный [502-523] и ковалентно закрепленный на каликсрезорциновой платформе $MVCA-C_n^{8+}$, $n = 1, 5, 10$ [502-504, 524, 525], или на полимерной нанокапсуле $p(MVCA^{8+}-co-St)$ [526, 527], а также макроцикл СВРQT⁴⁺ [528-530], содержащий два виологеновых фрагмента (Рисунок 2.2).

Электрохимическое восстановление всех виологенсодержащих соединений в водных, водно-органических и органических средах протекает двухступенчато в области сравнительно невысоких потенциалов (Рисунок 2.3). При увеличении содержания воды в растворителе происходит небольшое смещение пиков восстановления в катодную область (Рисунок 2.3Б). Потенциалы пиков соединений, использованных в качестве медиаторов, в различных средах собраны в таблице П2 (размещено в приложении для удобства доступа). На ЦВА кривых наблюдается два типичных пика восстановления C_1 и C_2 и сопряженные с ними два пика реокисления A_1 и A_2 (Рисунок 2.3А). На первой ступени происходит восстановление виологеновых единиц до катион-радикального состояния, на второй ступени их дальнейшее восстановление до дигидробипиридилов [531] (Рисунок 2.2). На каждой ступени переносится равное по количеству виологеновых групп число электронов.

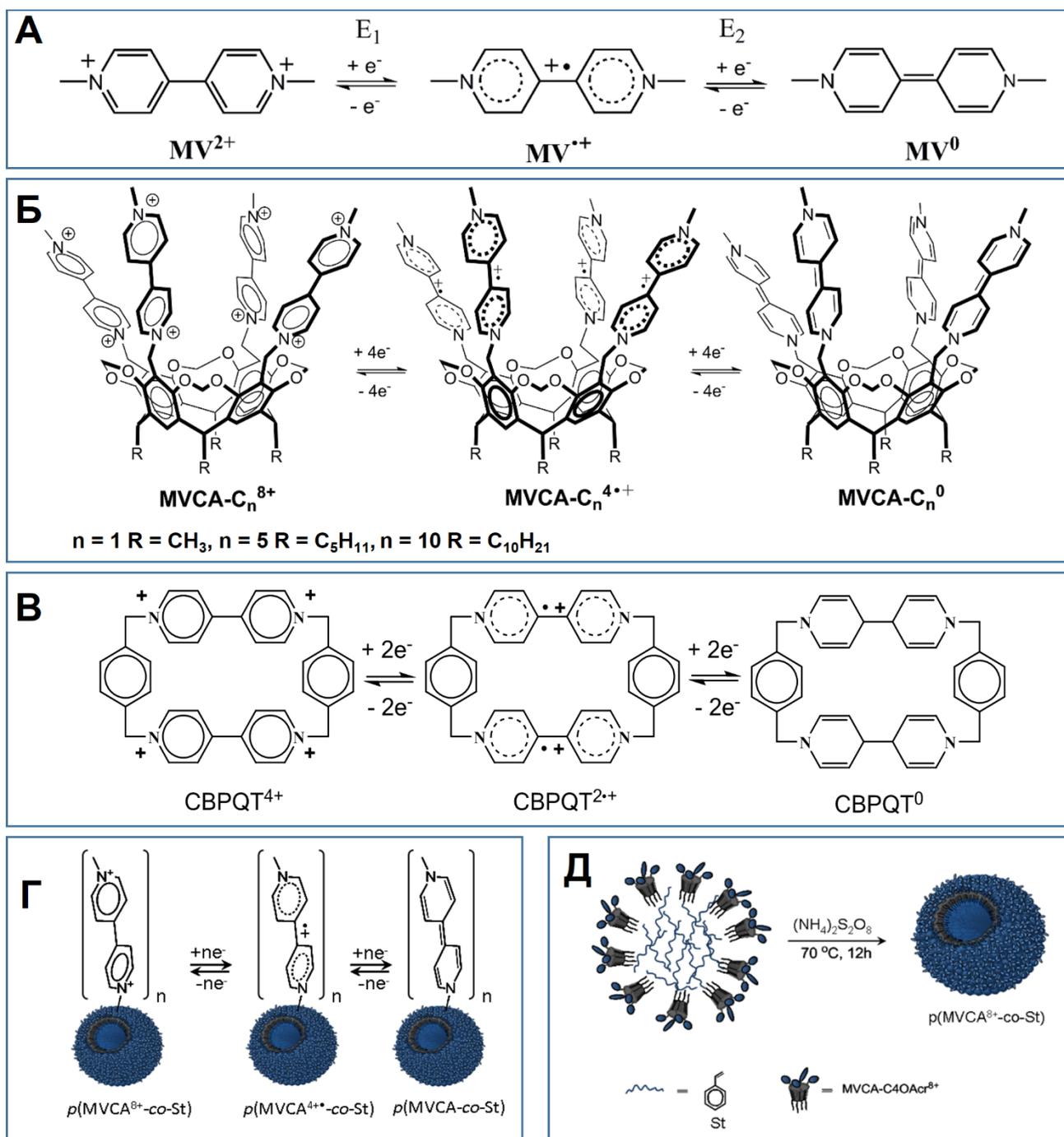


Рис. 2.2. (А-Г) Схемы обратимого двухступенчатого восстановления виологенсодержащих соединений: (А) метилвиологена (MV^{2+}); (Б) тетравиологенового каликс[4]резорцина ($MVCA-C_n^{8+}$); (В) Циклобис(паракват-*n*-фенилена); (Г) НЧ сополимера тетравиологенового каликс[4]резорцина со стиролом $p(MVCA^{8+}\text{-co-St})$.
(Д) Получение $p(MVCA^{8+}\text{-co-St})$

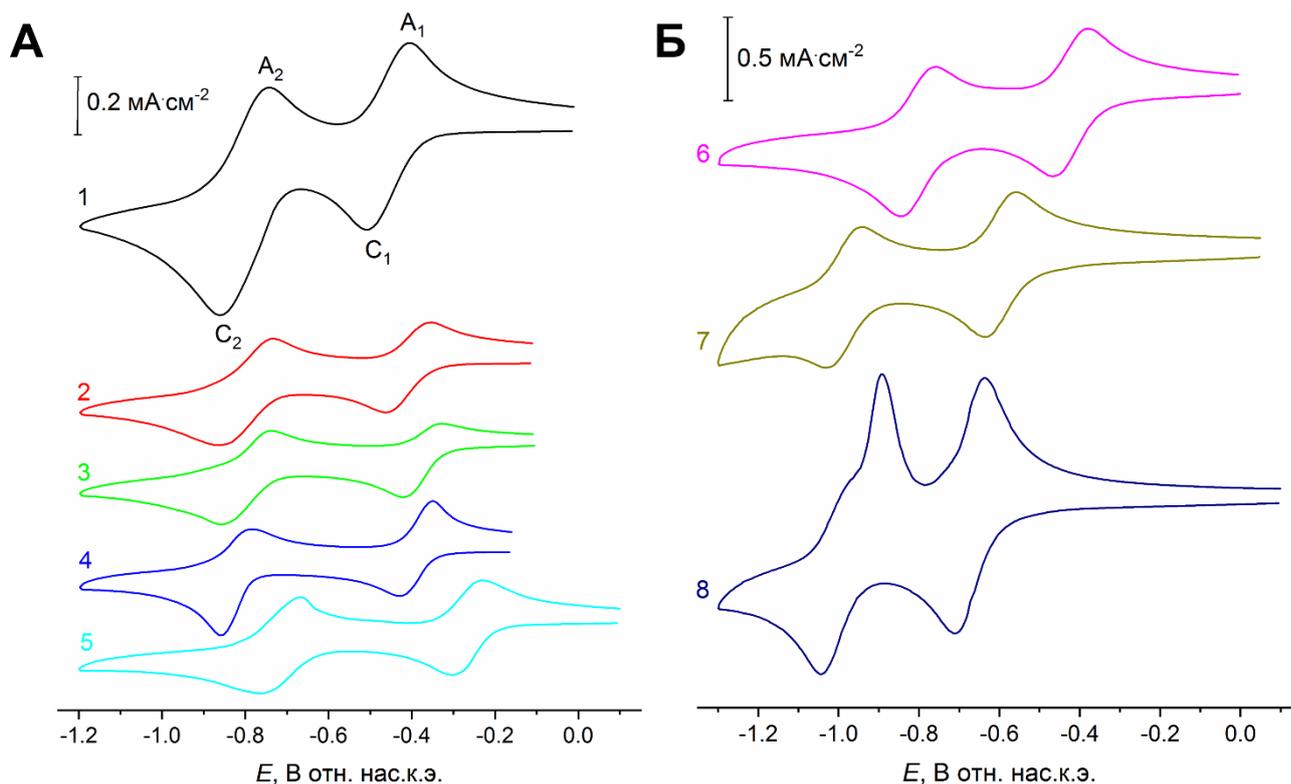


Рис. 2.3. (А) ЦВА-кривые виологеновых соединений: 1) MV^{2+} (2 мМ), 2) $MVCA-C_1^{8+}$ (0.5 мМ), 3) $MVCA-C_5^{8+}$ (0.5 мМ) и 4) $MVCA-C_{10}^{8+}$ (0.5 мМ) в среде ДМСО/ 0.1 М Bu_4NCl , 5) $SVRQT^{4+}$ (0.5 мМ) в среде АН/ 0.05 М Bu_4NPF_6 ; (Б) ЦВА-кривые MV^{2+} (2 мМ) в средах с различным соотношением воды и органического растворителя: 6) ДМФА/ 0.1 М KPF_6 ; 7) ДМФА – H_2O (2:3)/ 0.1 М KNO_3 ; 8) H_2O / 0.1 М KNO_3

Оба продукта восстановления стабильны и потенциально могут выполнять функцию медиатора. Восстанавливающей способности виологеновых единиц в катион-радикальном состоянии оказалось достаточно для восстановления многих прекурсоров НЧ-М, поэтому электросинтезы проводили при потенциалах первого пика восстановления.

Интересно, что в случае макроциклического соединения $SVRQT^{4+}$ и тетравиологеновых каликсрезорцинов $MVCA-C_n^{8+}$, виологеновые фрагменты восстанавливаются независимо друг от друга при одном значении потенциала. Из этого следует, что донорные способности частиц $SVRQT^{2(+)}$ и $SVRQT^{3(+)}$; $MVCA-C_n^{4(+)}$, $MVCA-C_n^{5(+)}$, $MVCA-C_n^{6(+)}$ и $MVCA-C_n^{7(+)}$ одинаковы, соответственно. Таким образом MV^{2+} при потенциалах первой ступени будет осуществлять перенос одного, $SVRQT^{4+}$ - двух, $MVCA-C_n^{8+}$ - четырех электронов соответственно. Из потенциалов восстановления соединений следует, что максимальной восстанавливающей способностью среди представленных соединений обладает MV^{+} , в то время как $MVCA-C_n^{4(+)}$ и $SVRQT^{2(+)}$ являются более мягкими восстановителями (Таблица П2).

Виологеновые соединения в катион-радикальных состояниях имеют интенсивную синюю окраску [531, 532]. Поэтому в случае медиаторного электросинтеза в условиях диафрагменного электролиза можно легко контролировать за окончанием процесса. При исчерпывающем

восстановлении ионов металла в растворе начинают накапливаться катион-радикалы, придающие раствору синий оттенок. Такое изменение системы сигнализирует о необходимости завершения электролиза. Появление и усиление синей окраски в начале электролиза может свидетельствовать о медленной скорости медиаторного восстановления. Появление интенсивной окраски в условиях бездиафрагменного электролиза обычно является признаком того, что металлический анод не растворяется.

В зависимости от среды исследования и природы соединения пики исходных и восстановленных форм являются диффузионно или адсорбционно контролируруемыми. И исходная и катион-радикальная форма MV^{2+} хорошо растворяются как в органических средах, так и в воде. $СВРQT^{4+}$, $MVCA-C_n^{8+}$ и $p(MVCA^{8+}-co-St)$ являются более гидрофобными соединениями. Их растворимость сильно зависит от среды, противоиона, а в случае $MVCA-C_n^{8+}$ и от длины углеводородных радикалов в резорцинольных циклах. Рассмотрим далее эти медиаторы по отдельности.

а. Тетравиологеновые каликс[4]резорцины

Какова причина выбора таких специфичных соединений в качестве медиаторов и почему начали рассмотрение именно с них? Дело в том, что именно $MVCA-C_5^{8+}$ стал первым соединением, проявившим себя как медиатор электрохимического восстановления ионов металлов [524]. Этот факт был обнаружен нами в ходе работ по созданию новых молекулярных устройств и супрамолекулярных систем с электрохимическими управляемыми нековалентными взаимодействиями на основе $MVCA-C_n^{8+}$ [533-541], выполнявшихся по теме кандидатской диссертации автора.

Были проведены исследования $MVCA-C_n^{8+}$ ($n = 1, 5, 10$) в качестве медиаторов восстановления комплексного дианиона $[PdCl_4]^{2-}$ в средах ДМФА – H_2O (3:2)/ 0.1 М NaCl ($MVCA-C_5^{8+}$ и $MVCA-C_{10}^{8+}$) [502, 524] и диметилсульфоксид (ДМСО)/ 0.1 М Bu_4NCl (все $MVCA-C_n^{8+}$) [503], и ионов Ag^+ в среде ДМФА/ 0.1 М NaCl ($MVCA-C_5^{8+}$) [504, 525].

В органической среде, ДМСО и ДМФА, все пики $MVCA-C_5^{8+}$ и $MVCA-C_1^{8+}$, а также первый пик восстановления $MVCA-C_{10}^{8+}$ являются диффузионными. Генерируемые $MVCA-C_{10}^{4+}$ частично адсорбируются на электроде, вследствие чего второй пик восстановления и первый пик реокисления $MVCA-C_{10}^{8+}$ несколько выше соответствующих пиков остальных каликсрезорцинов (Рисунок 2.3А). В среде 60% водном ДМФА/ 0.1 М NaCl первый пик восстановления $MVCA-C_5^{8+}$ является диффузионным, все остальные пики – адсорбционные. У более гидрофобного $MVCA-C_{10}^{8+}$ в первом пике уже появляется адсорбционная составляющая. К тому же, в водно-органических средах катион-радикалы метилвиологеновых фрагментов π -димеризуются,

вследствие чего MVCA-C_n⁴⁺ образуют трудно окисляющиеся высокомолекулярные ассоциаты (π-полимеры), адсорбирующиеся и осаждающиеся на электроде [536-538].

В среде ДМФА – H₂O (3:2)/ 0.1 М NaCl MVCA-C₁₀⁸⁺ и MVCA-C₅⁸⁺ частично связывают [PdCl₄]²⁻, что приводит к образованию небольшого количества нерастворимых агрегатов. Методом ЯМР было показано, что связывание [PdCl₄]²⁻ приводит к конформационным изменениям каликсрезорциновой платформы. Происходит смещение химсдвига H₉ на 0.1 м.д. в слабopольную и аксиального протона H_{8a} на 0.09 м.д. в сильнопольную область спектра. Также есть изменение в хим.сдвигах протонов H₃ и H₄ виологеновых фрагментов примерно на 0.05 м.д. в слабopольную область (Рисунок П1 в приложении).

В выбранной среде [PdCl₄]²⁻ (1.5 мМ) восстанавливается при E_C = -0.91 В (электрохимические характеристики прекурсоров НЧ-М собраны в Таблице П3, Рисунок 2.4). Продуктом восстановления [PdCl₄]²⁻ являются частицы металлического (Pd⁰)_n, окисляющиеся в виде четкого пика при E_A = +0.66 В. При добавлении MVCA-C_n⁸⁺ (0.5 мМ) в катодной области перед первым пиком восстановления MVCA-C_n⁸⁺ (0.5 мМ) появляется предпик при E_C' = - 0.33 В и исчезает пик восстановления [PdCl₄]²⁻ при -0.91 В (Рисунок 2.5). Высота предпика возрастает с увеличением концентрации комплексного дианона. Появление предпика является следствием редокс-каталитического восстановления [PdCl₄]²⁻. В присутствии каликсрезорцинов происходит облегчение восстановления [PdCl₄]²⁻ на 0.58 В. Скорость медиаторного восстановления настолько высока, что приводит к смещению первого пика восстановления MVCA-C_n⁸⁺ в сторону менее катодных потенциалов. Такое явление типично для ЕС процессов.

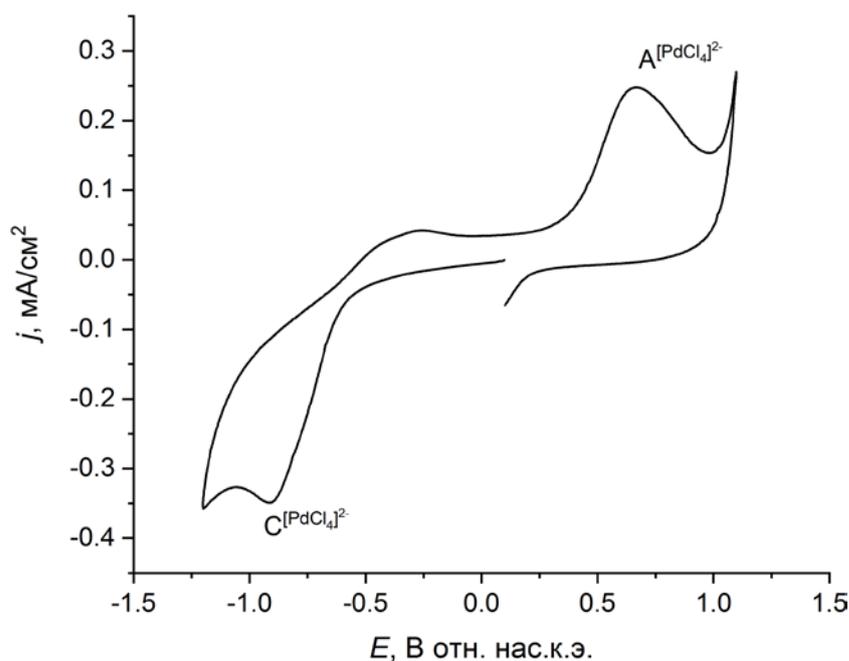


Рис. 2.4. ЦВА-кривые PdCl₂ (1.5 мМ). Среда: ДМФА-H₂O (3:2)/ 0.1 М NaCl

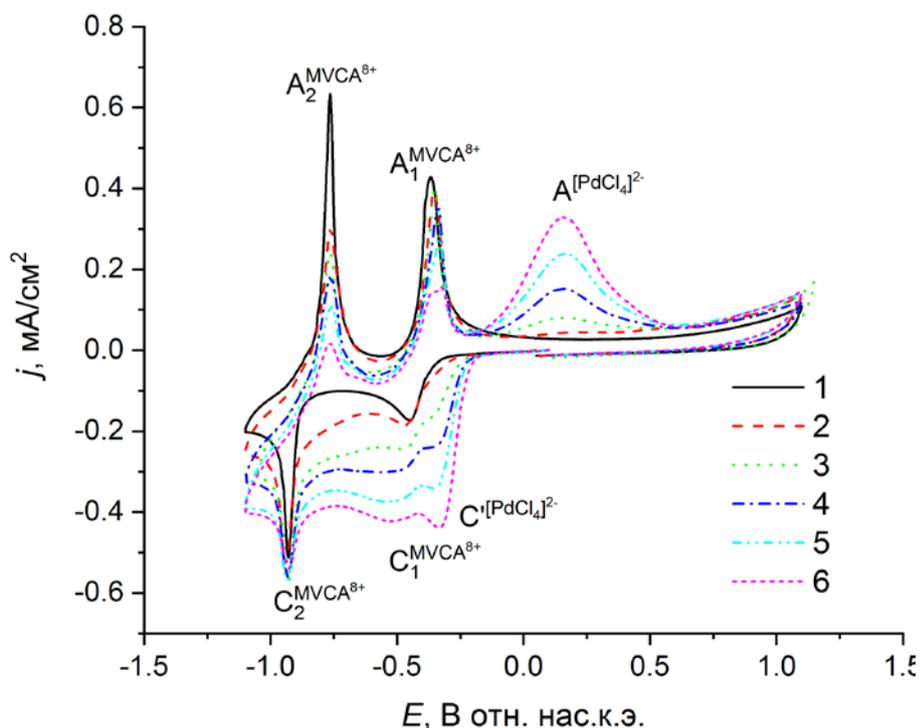


Рис. 2.5. ЦВА-кривые системы $MVCA-C_5^{8+}$ (0.5 mM) - $PdCl_2$ при разных концентрациях $PdCl_2$, mM: 1) 0, 2) 0.5, 3) 1.0, 4) 1.5, 5) 2.0, 6) 2.5. Среда: ДМФА- H_2O (3:2)/ 0.1 M NaCl

Об образовании частиц металлов меньшего размера также свидетельствует менее анодное значение потенциалов реокисления Pd^0 на обратной ветви ЦВА-кривой при реверсе потенциала с первого и второго пиков восстановления медиатора. Значение потенциала реокисления Pd^0 зависит от природы медиатора: наименьшее значение наблюдается в случае $MVCA-C_{10}^{8+}$ (0.15 В), чуть большее значение для $MVCA-C_5^{8+}$ (0.19 В).

В результате электросинтеза, проведенных в условиях диафрагменного электролиза на СУ ткани при потенциалах генерирования $MVCA-C_5^{4(+)}$ (№ 15) изначально бесцветный раствор окрашивается в темно-коричневый цвет, характерный для НЧ-Pd. После пропускания 2F в расчете на моль $[PdCl_4]^{2-}$ в электролизате появляется фиолетовый оттенок, свидетельствующий о появлении в системе π -полимеров $(MVCA-C_5^{4(+)})_p$. На ЦВА системы после электролиза сигналы, соответствующие и медиаторному и электродному восстановлению $[PdCl_4]^{2-}$ отсутствуют, регистрируются пики $MVCA-C_5^{8+}$, высота которых соответствует исходной концентрации, а также в анодной области пик окисления $(Pd^0)_m$ при $E_A = +0.46$ В (Рисунок 2.6.). Можно сказать, идеальный вариант завершения медиаторного электролиза.

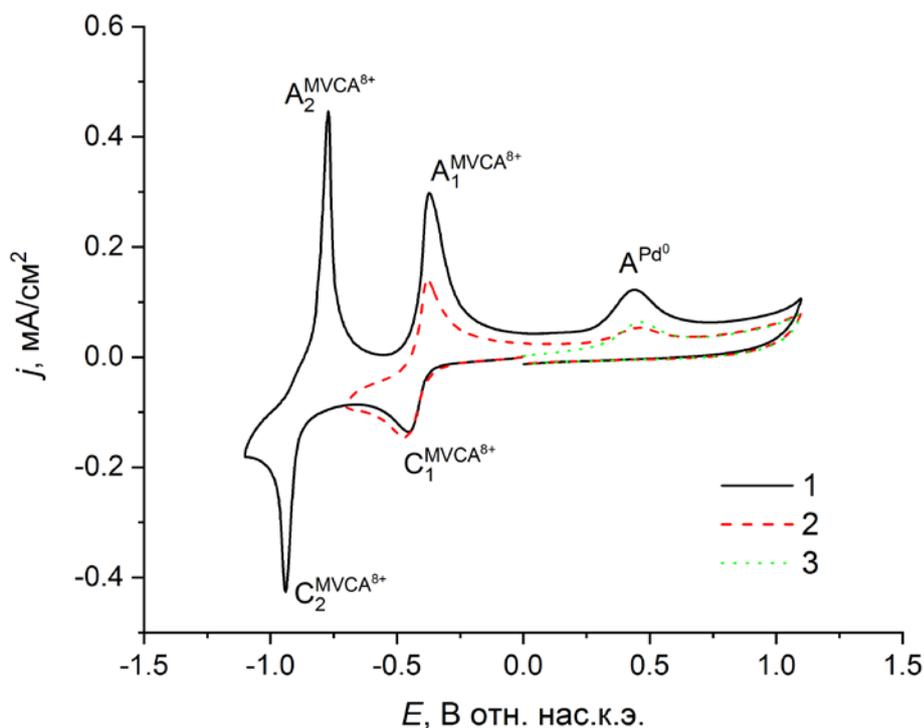


Рис. 2.6. ЦВА-кривые системы $MVCA-C_5^{8+}$ (0.5 мМ) - $PdCl_2$ (1.5 мМ) после электролиза при $E = -0.6$ В ($Q = 2F/\text{моль } PdCl_2$) с начальной разверткой потенциала в 1),2) катодную и 3) анодную сторону. Среда: ДМФА- H_2O (3:2)/ 0.1 М NaCl

Иная ситуация наблюдается при $MVCA-C_{10}^{8+}$ - медиаторном электросинтезе (№ 17). В ходе аналогичного электролиза генерируемый $MVCA-C_{10}^{4(+)}$ адсорбируется на поверхности электрода, и восстановление $[PdCl_4]^{2-}$ проходит в адсорбционном слое $(MVCA-C_{10}^{4(+)})_{ads}$. Образующиеся в результате $(Pd^0)_m$ и $MVCA-C_{10}^{8+}$ связываются друг с другом. Такой наноккомпозит $Pd^0@MVCA-C_{10}^{8+}$ не способен переходить в раствор и остается на поверхности электрода. Поэтому электролизат не окрашивается в ожидаемый темно-коричневый цвет и не появляется фиолетовая окраска π -полимеров $(MVCA-C_{10}^{4(+)})_p$ ни после пропускания 2, ни после 3 F на моль $[PdCl_4]^{2-}$. Соответственно на ЦВА системы после электролиза также отсутствуют пики, соответствующие восстановлению $[PdCl_4]^{2-}$, нет пика окисления $(Pd^0)_m$ в анодной области, а высота пиков $MVCA-C_{10}^{8+}$ соответствует лишь 60 % исходной концентрации (Рисунок 2.7). Видимо, $(Pd^0)_m$ количественно осаждается совместно с частью $MVCA-C_{10}^{8+}$ на поверхности катода.

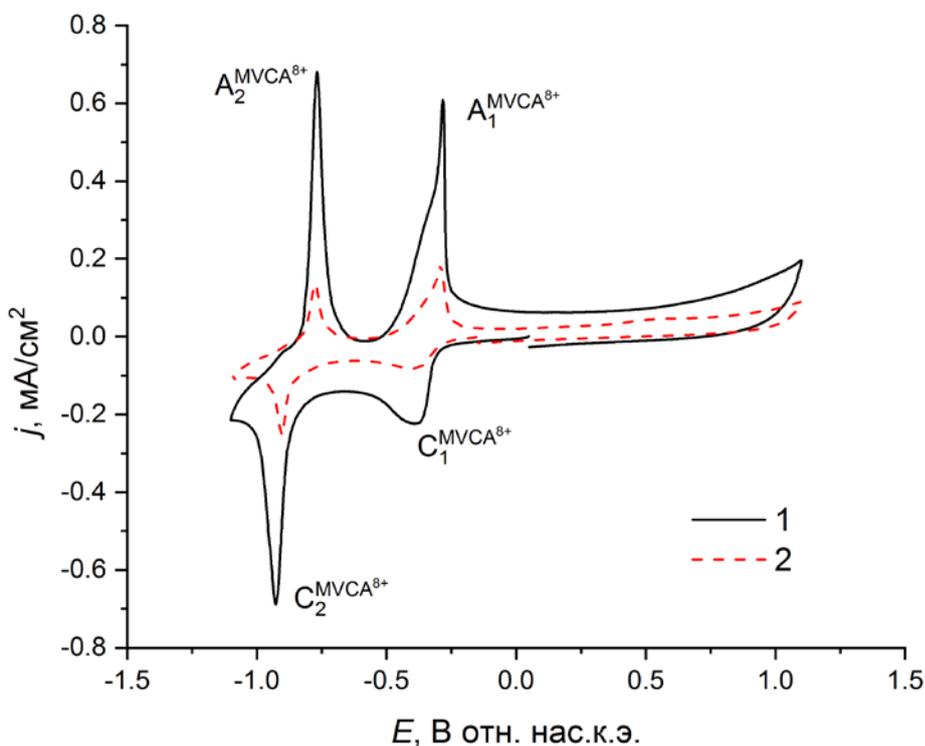


Рис. 2.7. ЦВА-кривые системы 1) MVCA-C₁₀⁸⁺ (0.5 мМ) и 2) системы MVCA-C₁₀⁸⁺ (0.5 мМ) – PdCl₂ (1.5 мМ) после электролиза при $E = -0.6$ В ($Q = 2F/\text{моль PdCl}_2$). Среда: ДМФА-Н₂O (3:2)/ 0.1 М NaCl

Для минимизирования адсорбции исходной и восстановленной формы медиатора процесс перенесли в органическую среду ДМСО/ 0.1 М Вu₄NCl, в качестве медиатора также использовали каликсрезорцин с меньшей длиной углеводородного радикала MVCA-C₁⁸⁺. В данной среде [PdCl₄]²⁻ восстанавливается при $E = -1.00$ В, реокисление адсорбированного на электроде металла проявляется в виде нескольких пиков в интервале потенциалов от 0 до 0.52 В.

В отличие от водно-органической среды, в органической среде медиаторное восстановление проявляется не в виде предпика перед пиком восстановления медиатора, а происходит возрастание пика восстановления медиатора и снижение сопряженного с ним пика реокисления пропорционально концентрации [PdCl₄]²⁻ (Рисунок 2.8). Это свидетельствует о том, что скорость медиаторного восстановления в органической среде снизилась по сравнению с водно-органической. Кроме этого, снижение скорости привело к тому, что медиатор не успевает восстановить все количество подводимого путем диффузии [PdCl₄]²⁻. Часть комплексного дианиона восстанавливается при потенциалах дополнительного пика при $E \approx -0.75$ В. Появление этого пика может быть объяснено двумя способами: 1) это предпик ко второму пику, появившийся вследствие высокой скорости каталитического восстановления [PdCl₄]²⁻ MVCA-C_n⁰; 2) это пик восстановления [PdCl₄]²⁻ на электроде, облегченного вследствие модификации поверхности электрода генерируемыми при потенциалах первого пика НЧ-Pd.

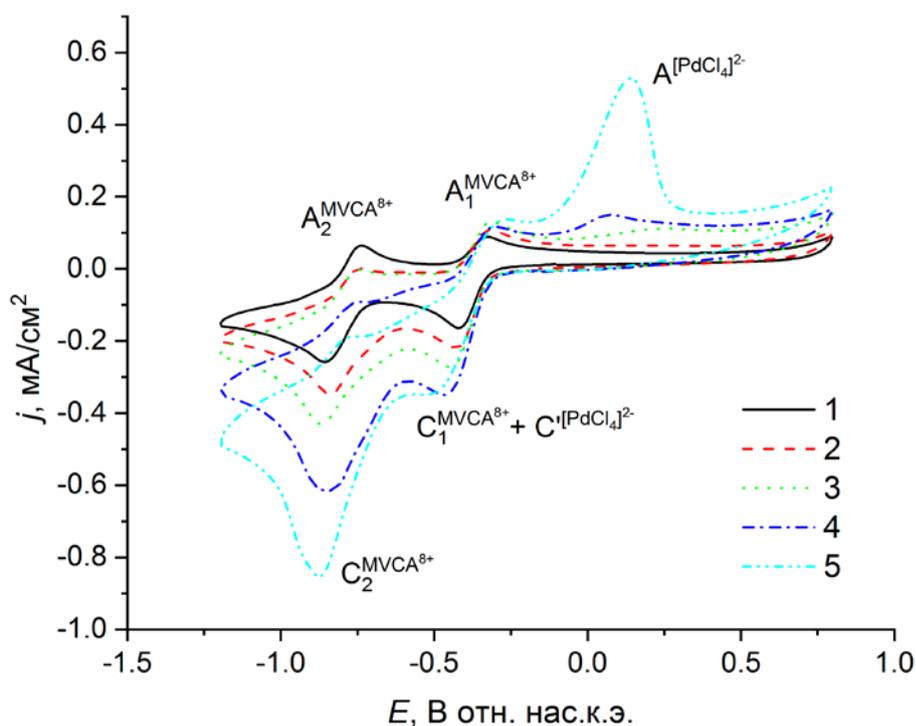


Рис. 2.8. ЦВА-кривые системы $MVCA-C_5^{8+}$ (0.5 mM) – $[PdCl_4]^{2-}$ при разных концентрациях $[PdCl_4]^{2-}$, mM: 1) 0, 2) 0.5, 3) 1.0, 4) 1.5, 5) 3.0.
Среда: ДМСО/ 0.1 М Bu_4NCl

Электросинтезы проводили в диафрагменном электролизере в гальваностатических условиях ($I = 20$ мА) с контролем потенциала (№ 13, 14, 16). При использовании всех медиаторов растворы окрашивается в темно-коричневый цвет, после пропускания $Q = 2F/\text{моль } [PdCl_4]^{2-}$ появляется синяя окраска катион-радикальной формы виологенов. После электролиза на ЦВА кривых регистрируются пики $MVCA-C_n^{8+}$ пониженной относительно исходного состояния высоты. $MVCA-C_n^{8+}$ связывают и стабилизируют $(Pd^0)_n$, поэтому частицы становятся агрегационно устойчивыми. Следствием этого является гомогенность дисперсной системы, ее равномерное окрашивание в коричневый цвет. Тем не менее частицы склонны к адсорбции, поэтому в случае $MVCA-C_5^{8+}$ и $MVCA-C_{10}^{8+}$ в анодной области регистрируются пики окисления НЧ-Pd при $E = 0.35$ В и $E = 0.37$ В соответственно.

Таким образом, переход из водно-органической среды в органическую способствовал снижению агрегации медиаторов, тем самым позволил эффективно получать НЧ-Pd в растворе. Из всех каликсрезорцинов наиболее приемлемым в качестве медиатора оказался $MVCA-C_5^{8+}$. Наличие пентильных заместителей в резорцинольном цикле способствует стабилизации НЧ-М, в то же время исходная и катион-радикальная формы сохраняют способность растворяться в полярных органических средах. Поэтому далее в качестве медиатора восстановления Ag^+ использовали только $MVCA-C_5^{8+}$. Электросинтез также был проведен в органической среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NPF_6 .

Ионы серебра восстанавливаются легче ($E_C = 0.20$ В) медиатора, продуктом окисления является металлическое серебро, осаждающееся на электроде и окисляющееся при $E_A = 0.60$ В (Рисунок 2.9А). Поэтому для доказательства осуществления медиаторного восстановления использовали процедуру микроэлектролиза. Выдерживали индикаторный электрод при потенциалах восстановления иона металла (-0.62 В) в случае Ag^+ и -0.20 В в случае $\text{MVCA-C}_5^{8+}-\text{Ag}^+$ (Рисунок 2.9) и медиатора (-0.62) (Рисунок 2.10) в течение различного времени без перемешивания раствора и записывали ЦВА. ЦВА-кривые в интервале потенциалов от начального значения ($+0.38$ В) до потенциала реверса (-0.62 В) и далее до $+1.27$ В трансформировали в зависимость тока от времени (Рисунок 2.11). Интегрируя эту зависимость отдельно для восстановления и отдельно для реокисления, мы определили количество электричества (Q_{red} и Q_{ox}), а по закону Фарадея ($n = 1$) и массу генерированного (Ag_{gen}) и осажденного на поверхности электрода (Ag_{dep}) металла в ходе записи ЦВА-кривой. Результаты измерений и расчетов представлены в Таблице 2.1.

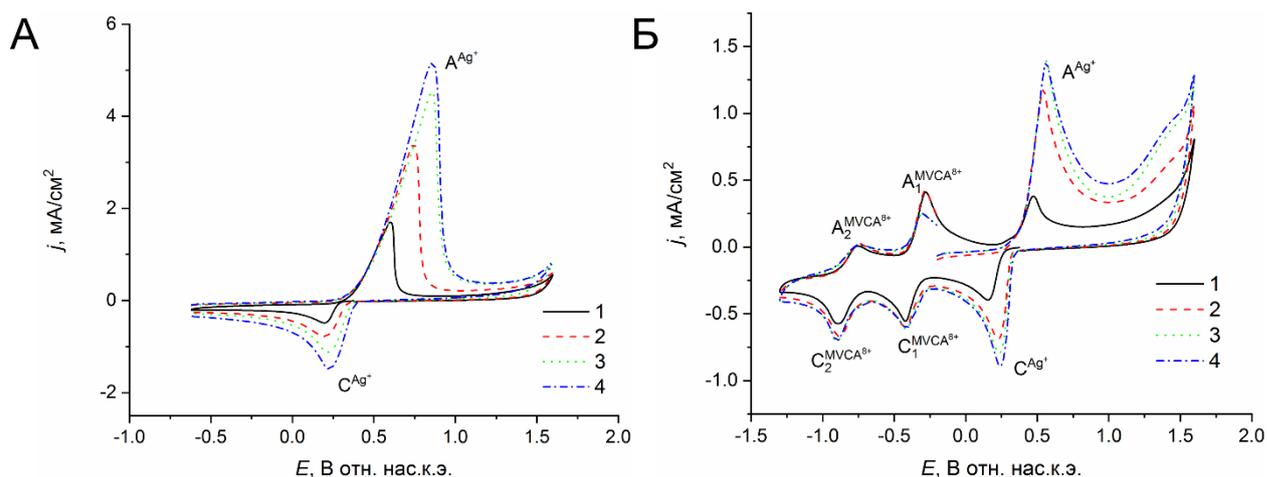


Рис. 2.9. ЦВА-кривые (А) Ag^+ (1.5 мМ), записанные после выдерживания электрода при $E = -0.62$ В и (Б) системы MVCA-C_5^{8+} (0.5 мМ) – Ag^+ (1.5 мМ), записанные после выдерживания электрода при $E = -0.20$ В в течение 1) 0, 2) 1, 3) 2 и 4) 3 мин. Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NPF_6

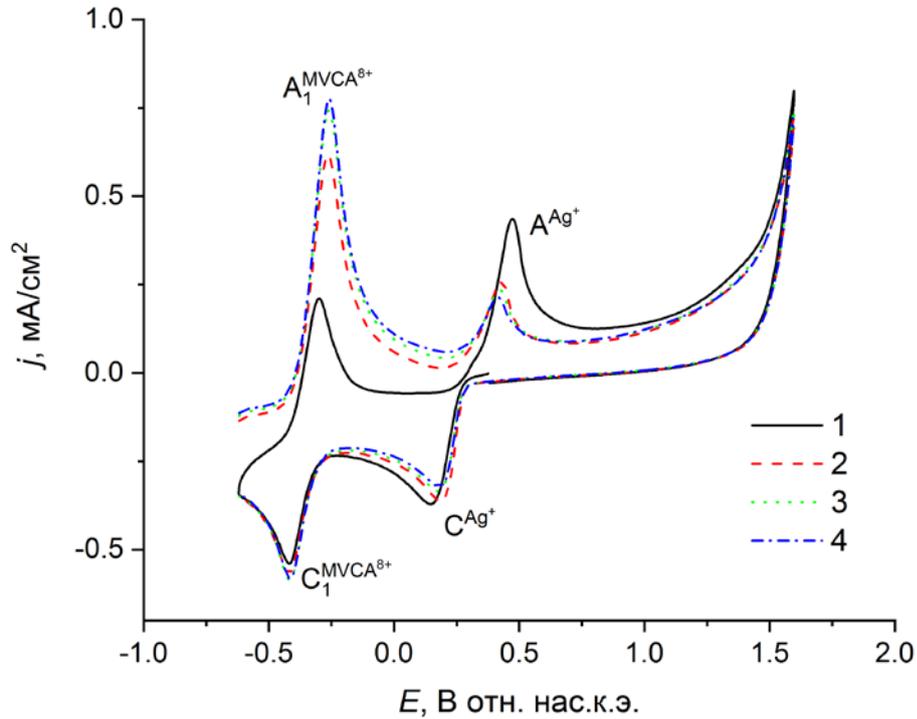


Рис. 2.10. ЦВА-кривые системы MVCA- C_5^{8+} (0.5 mM) – Ag^+ (1.5 mM), записанные после выдерживания электрода при $E = -0.20$ В в течение 1) 0, 2) 1, 3) 2 и 4) 3 мин.
Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NPF_6

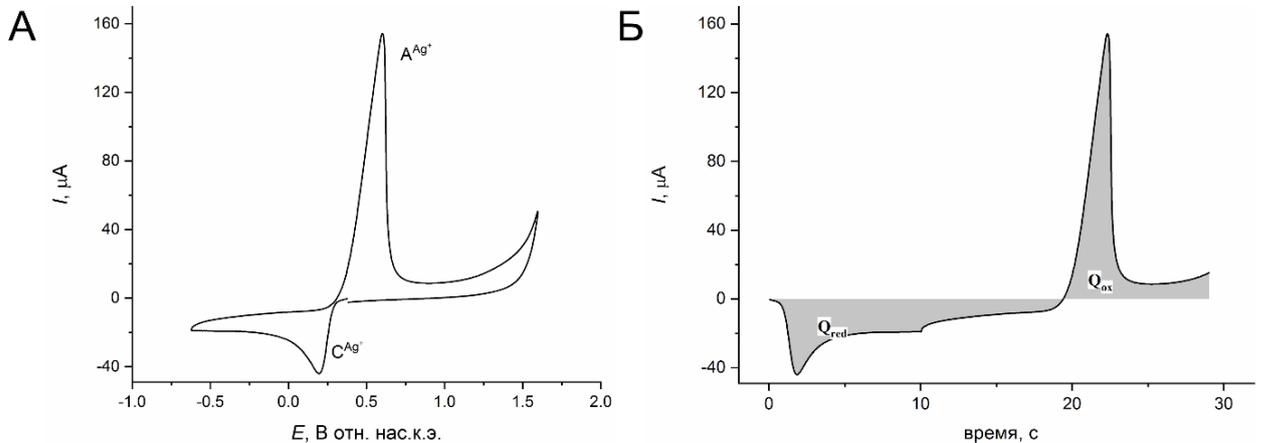


Рис. 2.11. (А) ЦВА-кривая Ag^+ (1.5 mM) и (Б) ее трансформация в зависимости тока от времени.
Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NPF_6

Таблица 2.1. Режимы восстановления ионов Ag^+ в условиях ЦВА и микроэлектролиза и характеристики образующегося Ag_{dep}

Медиатор	Восстановление Ag^+			Характеристики Ag_{dep}			
	Режим	E^a , В	τ^b , мин	диапазон E при расчете Q_{ox} , В	Q_{ox} , мкА·с	m , мкг	ВТ, %
-	ЦВА	-0.20	-	0.31-1.27	215	0.24	100
		-0.62	-	0.32-1.27	306	0.34	100
	микроэлектролиз	-0.62	1	0.27-1.50	834	0.93	100
		-0.62	2	0.25-1.50	1327	1.48	100

MVCA-C ₅ ⁸⁺	ЦВА	-0.62	3	0.21-1.50	1551	1.74	100
		-0.20	-	0.31-1.27	156	0.17	73
	микроэлектролиз	-0.62	-	0.28-1.27	152	0.17	50
		-0.20	1	0.28-1.50	542	0.61	66
		-0.20	2	0.26-1.50	661	0.74	50
		-0.20	3	0.24-1.50	727	0.81	47
		-0.62	1	0.19-1.50	175	0.20	22
		-0.62	2	0.20-1.50	182	0.20	13
MV ²⁺	ЦВА	-0.62	3	0.21-1.50	178	0.20	11
		-0.20	-	0.31-1.27	211	0.24	100
	микроэлектролиз	-0.62	-	0.23-1.27	211	0.24	71
		-0.20	1	0.26-1.5	569	0.64	68
		-0.20	2	0.22-1.5	836	0.94	63
		-0.20	3	0.22-1.5	1057	1.18	68
		-0.62	1	0.13-1.5	180	0.20	22
		-0.62	2	0.13-1.5	192	0.21	14
-0.62	3	0.15-1.5	198	0.22	13		

^a Потенциал реверса в ЦВА или потенциал микроэлектролиза; ^b Время микроэлектролиза

В отсутствие медиатора практически весь генерируемый Ag⁰ количественно осаждается на поверхности электрода и в раствор не переходит (Рисунок 2.9А). При выдерживании потенциала восстановления Ag⁺ количество осажденного на электрода Ag⁰ закономерно растет пропорционально времени, но в данном случае окисление частиц не ограничивается потенциалом +1.27 В, поэтому анализируемую анодную область расширили до +1.50 В. ВТ приняли Ag_{dep} за 100%.

Введение медиатора оказывает заметное влияние на восстановление ионов металла. При выдерживании электрода при потенциалах восстановления только ионов Ag⁺ ($E = -0.20$ В) возрастает пик реокисления (Ag⁰)_n в той же области потенциалов, что и в отсутствие каликсрезорцина (Рисунок 2.9). Однако суммарное количество осажденного металла в этом случае заметно ниже. MVCA-C₅⁸⁺ участвует в связывании и переводе в раствор частиц (Ag⁰)_n, первично генерируемых на поверхности электрода. Восстановление при потенциалах медиатора ($E = -0.62$ В) приводит к значительному снижению пиков реокисления (Ag⁰)_n до определенного предельного значения, к сдвигу потенциала этого пика на 120 мВ (Рисунок 2.10). Данный результат является следствием медиаторного восстановления ионов металла. Основная доля ионов металла восстанавливается в объеме раствора, лишь 11% металла осаждается на поверхности электрода. При этом с увеличением времени электролиза происходит уменьшение размеров металла.

Была осуществлена попытка электросинтеза НЧ в условиях диафрагменного электролизера. В ходе электролиза раствора смеси Ag⁺ (1.5 мМ) и MVCA-C₅⁸⁺ (0.5 мМ) ($E = -1.10$ В) на платиновом катоде осаждается коричневый осадок, который приводит к пассивации

электрода и резкому падению токов. Вероятно, что при длительном preparative электролизе MVCA-C₅⁴⁺ совместно с генерированными частицами серебра создают на поверхности электрода изолирующий слой, блокирующий процесс восстановления.

Для повышения эффективности данный процесс был осуществлен в условиях бездиафрагменного электролиза с использованием «жертвенного» серебряного анода в качестве *in situ* поставщика ионов серебра в раствор (№ 52). При таком способе вероятность подхода ионов серебра к поверхности катода резко снижается, поэтому убывает и вероятность пассивации катода. Во время электролиза ($E = -1.10$ В) (i) значение тока практически не меняется ($i \approx -1.2$ мА), (ii) блестящая поверхность платинового катода остается неизменной, (iii) происходит окрашивание раствора сначала в характерный желтый цвет, а затем в коричневый. Масса анода уменьшается на 2.0 ± 0.1 мг, что на 25% больше вычисленного по закону Фарадея значения. Причиной увеличенного расхода металла вероятнее всего является, как было ранее обсуждено, параллельное с растворением диспергирование материала электрода. После электролиза в анодной области регистрируется адсорбционный пик окисления НЧ-Ag при $E_A = 0.46$ В. В катодной области регистрируются пики восстановления MVCA-C₅⁸⁺ исходной высоты (Рисунок 2.12). В системе остается минорное количество невосстановленных ионов серебра, о чем свидетельствует стационарный потенциал и небольшой ток восстановления Ag⁺.

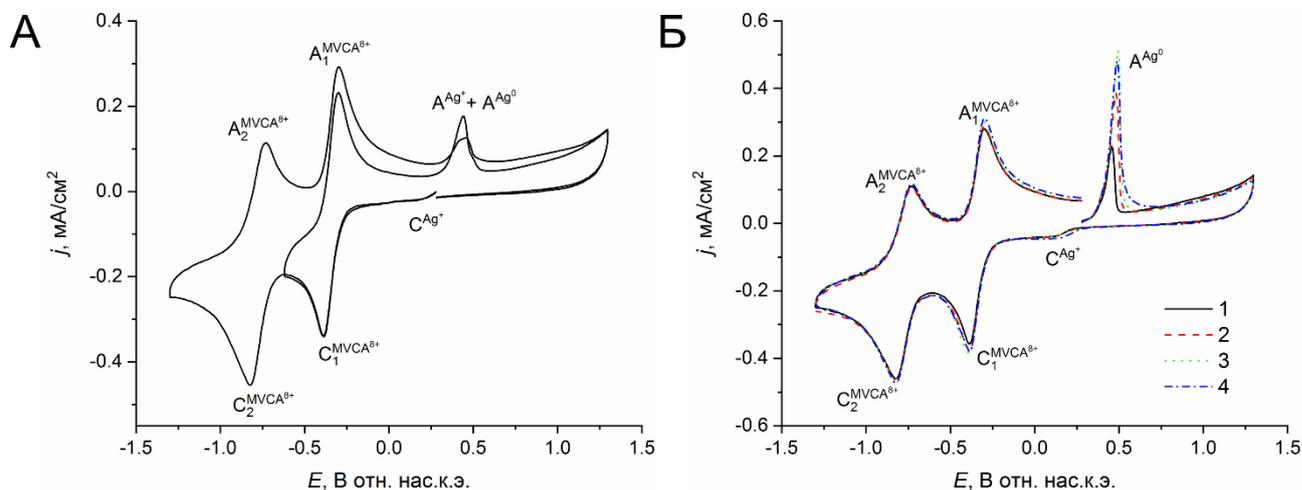


Рис. 2.12. ЦВА-кривые системы MVCA-C₅⁸⁺ (0.5 мМ) – Ag⁰ после электролиза при $E = -1.1$ В ($Q = 3$ F/моль MVCA-C₅⁸⁺) с начальной разверткой потенциала в (А) катодную и (Б) анодную сторону в зависимости от продолжительности нахождения электрода в растворе без наложения потенциала, мин: 1) 0, 2) 1, 3) 2, 4) 3. Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu₄NPF₆

В результате проведенных исследований было показано, что MVCA-C_n⁴⁺ являются эффективными восстановителями ионов и комплексов металлов, но адсорбция исходной MVCA-C_n⁸⁺ и восстановленной форм MVCA-C_n⁴⁺ на электроде и способность катион-радикалов виологеновых фрагментов к образованию π-димеров сужают возможности использования

$MVCA-C_n^{8+}$ в качестве медиатора. Поскольку НЧ-М являются нейтральными электронодонорами, а тетравиологеновые каликсрезорцины амфифилами, то возможна некоторая стабилизация частиц металла как в полости, образованной электроноакцепторными виологеновыми единицами, так и в гидрофобной полости, образованной гидрофобными фрагментами одной или нескольких молекул каликсрезорцина. Чем большее число молекул каликсрезорцина участвует в образовании полости, тем больше ее размер, и, соответственно, размер НЧ-М. Все это в совокупности приводит к тому, что медиаторное восстановление ионов металлов происходит не только в объеме раствора, но и на поверхности электрода и сопровождается соосаждением на электроде каликсрезорцинов и электрогенерированных НЧ-М.

б. Метилвиологен

Благодаря хорошей растворимости исходной и восстановленной форм, стабильности восстановленной формы как в воде, так и в различных органических растворителях и, что немаловажно, коммерческой доступности MV^{2+} стал наиболее популярным медиатором для наших исследований. Его медиаторная способность была подтверждена многократно в электросинтезах НЧ таких металлов, как Pd [502, 503, 506, 508, 513, 515, 518, 520-523], Ag [504, 505, 509, 510, 512-514, 516, 518, 520, 521], Au [507, 517, 518, 520-523], Pt [511], Rh [515, 519], Cu [517, 522, 523, 542] в водных, водно-органических и органических средах. С его участием были получены НЧ биметаллов [513, 515, 522, 523], различные наноконкомпозиты НЧ-М.

Все вышеописанные $MVCA-C_n^{8+}$ -медиаторные электросинтезы НЧ-Pd (№2 – в водном ДМФА, №3 – в ДМСО) и Ag (№ 31) были повторены с использованием MV^{2+} в качестве медиатора. Отличие результатов заключается в следующем: 1) более высокая восстанавливающая способность генерированных MV^{+} приводит к увеличению скорости медиаторного восстановления; 2) MV^{2+} и MV^{+} в тех же условиях не адсорбируются на поверхности электродов, поэтому медиаторное восстановление ионов металлов полностью происходит в объеме раствора; 3) неспособность MV^{2+} в заметной степени стабилизировать образующиеся НЧ-М приводит к их осаждению. Из-за отсутствия взаимодействия между MV^{2+} и НЧ-М полностью сохраняется концентрация медиатора в растворе после электролиза.

В среде ДМФА – H_2O (3:2)/ 0.1 М NaCl MV^{2+} -медиаторное восстановление $[PdCl_4]^{2-}$ также проявляется в появлении предпика перед первым пиком восстановления при $E_c = -0.40$ В. В среде ДМСО/ 0.1 М Bu_4NCl происходит увеличение высоты первого пика восстановления MV^{2+} . При этом ток пика соответствует аддитивному току восстановления MV^{2+} и $[PdCl_4]^{2-}$ и, следовательно, скорость восстановления $[PdCl_4]^{2-}$ катион-радикалами MV^{+} лимитируется скоростью диффузии дианиона к поверхности электрода. Все это указывает на высокую скорость медиаторного

восстановления. Об образовании более крупных частиц $(Pd^0)_m$ в присутствии MV^{2+} , в отличие от $MVCA-C_n^{8+}$, свидетельствует более анодное значение потенциала реокисления $(Pd^0)_m$ ($E_A = +0.56$ В в водном ДМФА и $+0.53$ В в ДМСО), осажденных на электроде в ходе записи ЦВА кривых при реверсе потенциала с пиков восстановления медиатора.

В результате препаративных MV^{2+} -медиаторных электролизов в водно-органической среде образуются черные хлопья НЧ-Pd (№2), в то время как в органической среде стабилизированные НЧ-Pd равномерно окрашивают дисперсионную систему в коричневый цвет (№3). В обоих случаях пики окисления $(Pd^0)_m$ в анодной области ЦВА-кривых не фиксируются.

Результаты ЦВА исследования системе $MV^{2+} - Ag^+$ в среде ДМФА/ 0.1 М NaCl представлены в таблице 2.1. Кроме того, что метилвиологен является эффективным медиатором электровосстановления Ag^+ , из них следует, что: (i) присутствие в растворе MV^{2+} не отражается на количестве $Ag_{ген}$; (ii) метилвиологен влияет, но в меньшей степени чем $MVCA-C_5^{8+}$ на количество осажденного металла при непосредственном восстановлении Ag^+ на электроде; (iii) доля осажденного металла при медиаторном восстановлении в присутствии MV^{2+} такая же маленькая, что и в присутствии $MVCA-C_5^{8+}$.

В ходе MV^{2+} -медиаторного бездиафрагменного электролиза (№31) с растворением Ag-анода ($BT = 125\%$) изначально раствор ненадолго окрашивается в синий цвет катион-радикалов MV^{+} , затем постепенно темнеет, и в конце наблюдается появление осадка черного цвета. ЦВА раствора после электролиза идентична ЦВА исходного раствора. Судя по всему медиаторный электросинтез НЧ-Ag был реализован, но отсутствие у MV^{2+} возможности стабилизировать НЧ-M привело к агрегированию и укрупнению частиц серебра.

В вышеописанных примерах показана эффективность медиаторного электросинтеза при получении НЧ-M из ионов металла, получаемых при диссоциации растворимых солей или генерированных в результате анодного окисления металла. Однако использование медиаторов позволяет получать НЧ-M также и из нерастворимых или малорастворимых солей этих металлов, которые не способны самостоятельно восстанавливаться на электроде. Малорастворимые прекурсоры металлов были использованы для получения НЧ Pd [508] и Ag [510] (Рисунок 2.13).

Одним из наиболее используемых для стабилизации НЧ-M в водной среде ПАВов является хлорид цетилтриметиламмония (ЦТАХ). $PdCl_2$ в водной среде связывается с ЦТАХ с образованием агрегатов $([PdCl_4]^{2-} \cdot 2ЦТА^+)_n$. Поэтому для $PdCl_2$ в среде $H_2O/0.02$ М ЦТАХ на ЦВА наблюдаются плохо выраженные два пика восстановления и пик реокисления (Рисунок 2.13А). При потенциалах первого пика вероятно происходит восстановление несвязанного комплексного иона $[PdCl_4]^{2-}$, образующегося в присутствии избытка хлорид ионов в растворе. Малая интенсивность этого пика свидетельствует о количественном связывании $[PdCl_4]^{2-}$ с $ЦТА^+$ с

образованием агрегатов $([\text{PdCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{ЦТА}^+)_n$, восстанавливающихся, по-видимому, при потенциалах второго пика.

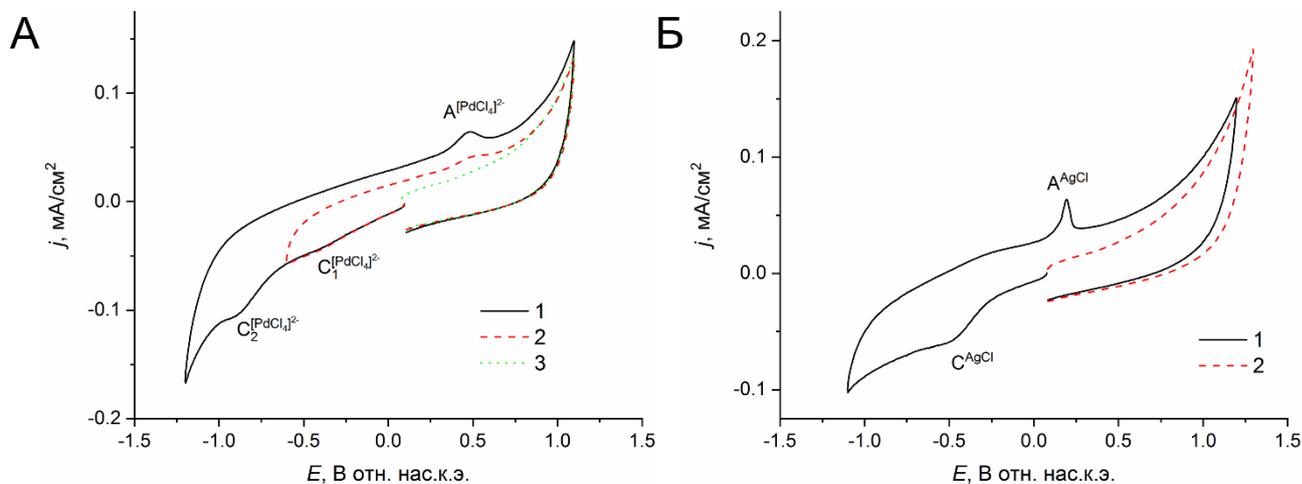


Рис. 2.13. ЦВА-кривые (А) $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (1.5 мМ) и (Б) AgCl (1.5 мМ), записанные в сторону 1), катодных и 2),3) анодных потенциалов. Среда: $\text{H}_2\text{O}/0.02$ М ЦТАХ

В результате MV^{2+} -медиаторного электросинтеза в системе $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (1.5 мМ) – MV^{2+} (2 мМ) в среде $\text{H}_2\text{O}/0.02$ М ЦТАХ образуются НЧ-Pd, стабилизированные ЦТАХ (№ 28). Происходит разительное изменение раствора: желтый мутный раствор становится темно-коричневым и гомогенным (Рисунок 2.14). При этом на ЦВА исчезают пики, соответствующие присутствию в растворе $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, пики MV^{2+} остаются неизменными.

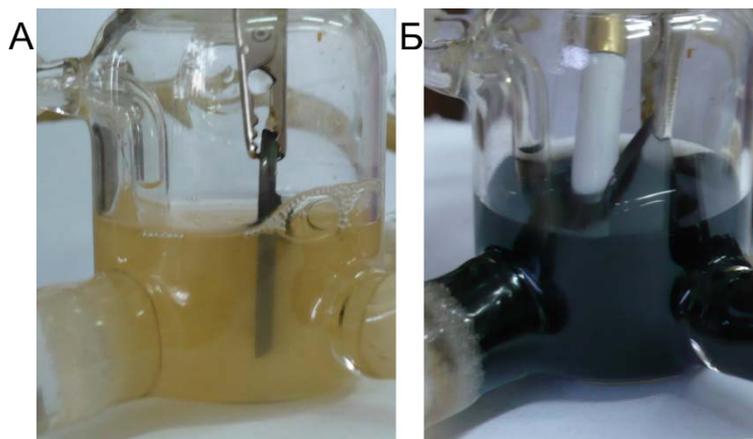


Рис. 2.14. Цвет раствора (А) до и (Б) после MV^{2+} -медиаторного электровосстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($E = -0.90$ В, $Q = 2$ F/ моль $[\text{PdCl}_4]^{2-}$). Среда: $\text{H}_2\text{O}/0.02$ М ЦТАХ

Подобный электросинтез был осуществлен и с AgCl (№ 81). При растворении AgNO_3 (1.5 мМ) в присутствии ЦТАХ (0.02 М) образуются наносферы $\text{AgCl}@\text{ЦТА}^+$ размером около 330 нм [510, 543], которые были детектированы методом ДСР. На ЦВА выраженный пик восстановления

не регистрируется, наблюдается небольшой подъем тока при $E = -0.20$ В (Рисунок 2.13Б). $\text{AgCl}@ЦТА^+$ обладают низким коэффициентом диффузии, и поэтому их восстановление на электроде происходит с очень низкой скоростью. Использование медиатора в разы ускоряет скорость восстановления. В результате MV^{2+} -медиаторного восстановления системы $\text{AgNO}_3(1.5 \text{ мМ}) - MV^{2+}(2 \text{ мМ})$ в среде $\text{H}_2\text{O}/0.02 \text{ М ЦТАХ}$ исходный белый мутный раствор окрашивается в характерный для НЧ-Аg желтый цвет, который к окончанию электролиза становится желто-коричневым. (Рисунок 2.15). Количественное восстановление 20 мл раствора заняло 31 мин. Поскольку в данном случае восстановление прекурсора металла могло быть осложнено вследствие его нахождения в виде осадка, то для исчерпывающего восстановления было пропущено дополнительное количество электричества. В результате раствор начал приобретать зеленый оттенок, и после пропускания 18% избытка электричества раствор окрашивается в интенсивный синий цвет (Рисунок 2.15В). Данный факт свидетельствует об максимально возможном восстановлении AgCl и накоплении в системе катион-радикалов MV^{+} в заметном количестве. После завершения электролиза и окисления MV^{+} кислородом воздуха раствор вновь становится желто-коричневым.

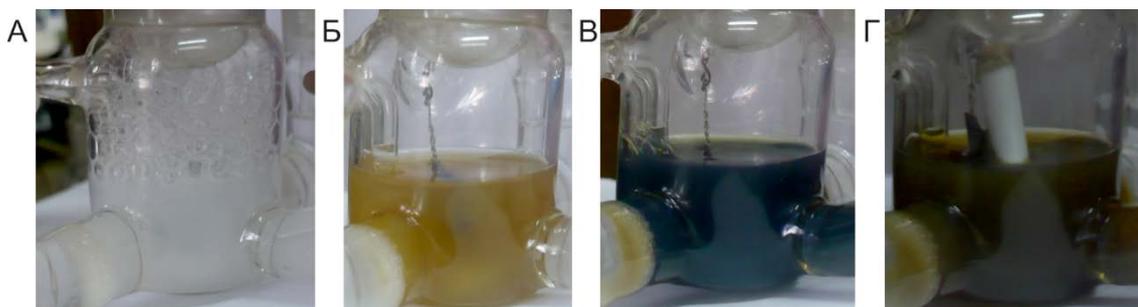


Рис. 2.15. Изменение цвета раствора во время препаративного MV^{2+} -медиаторного электровосстановления наносфер $\text{Ag}@ЦТА^+$ в водной среде в зависимости от количества электричества Q в расчете на AgCl : (А) - $Q = 0 \text{ F}$; (Б) – $Q = 0.2 \text{ F}$; (В) – $Q = 1.18 \text{ F}$; (Г) - $Q = 1.18 \text{ F}$ и после окисления кислородом воздуха. Среда: $\text{H}_2\text{O}/0.02 \text{ М ЦТАХ}$

Эффективность ЦТАХ в роли стабилизатора становится очевидным при сравнении этих результатов, с результатами аналогичного электросинтеза, проведенного в среде $\text{H}_2\text{O}/0.02 \text{ М NaCl}$ (№ 77). В отсутствие стабилизатора частицы Аg агрегируют и выпадают в осадок, поэтому раствор не окрашивается в характерный желтый цвет. А нахождение прекурсора металла в виде осадка приводит к понижению скорости его восстановления Med_{red} , поэтому происходит накопление MV^{+} , который окрашивает раствор в синий цвет (Рисунок 2.16). После перемешивания раствора в течение 15 мин в инертной атмосфере раствор обесцвечивается, что свидетельствует о расходе MV^{+} .

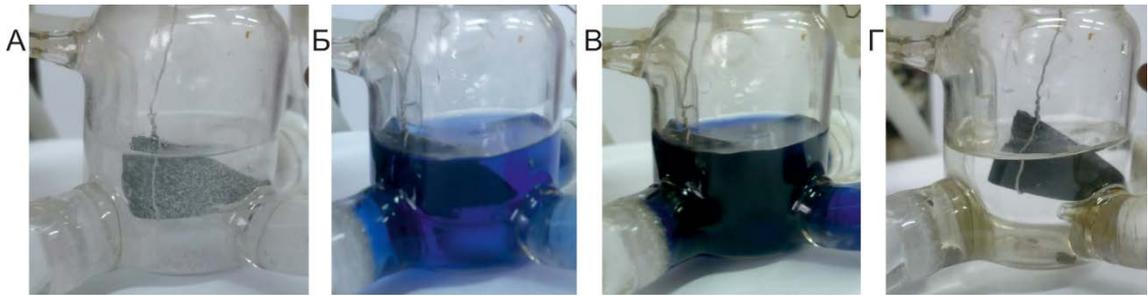


Рис. 2.16. Изменение цвета раствора во время препаративного MV^{2+} -медиаторного электровосстановления $AgCl$ в водной среде в зависимости от количества электричества Q в расчете на $AgCl$: (А) - $Q = 0 F$; (Б) - $Q = 0.2 F$; (В) - $Q = 1 F$; (Г) - $Q = 1 F$ и перемешивание раствора в течение 15 мин после электролиза. Среда: $H_2O/0.02 M NaCl$

В дальнейшем MV^{2+} был использован для осуществления медиаторного электросинтеза и других металлов.

Были проведены исследования по получению НЧ-Au в среде $H_2O/0.1 M NaCl$ с использованием $AuCl$ в качестве прекурсора НЧ-Au [507]. Восстановление $AuCl$ в данной среде регистрируется в виде двух пиков $E_{C1} \approx +0.29 V$ и $E_{C2} \approx -0.08 V$, на обратной анодной ветви регистрируется пик реокисления осажденного золота при $E_A = +0.92 V$ (Рисунок 2.17). Анализ площадей пиков показал, что при указанном потенциале восстанавливается только 65% генерированного Au, вероятно, что остальная часть металла окисляется при более анодных значениях потенциалов.

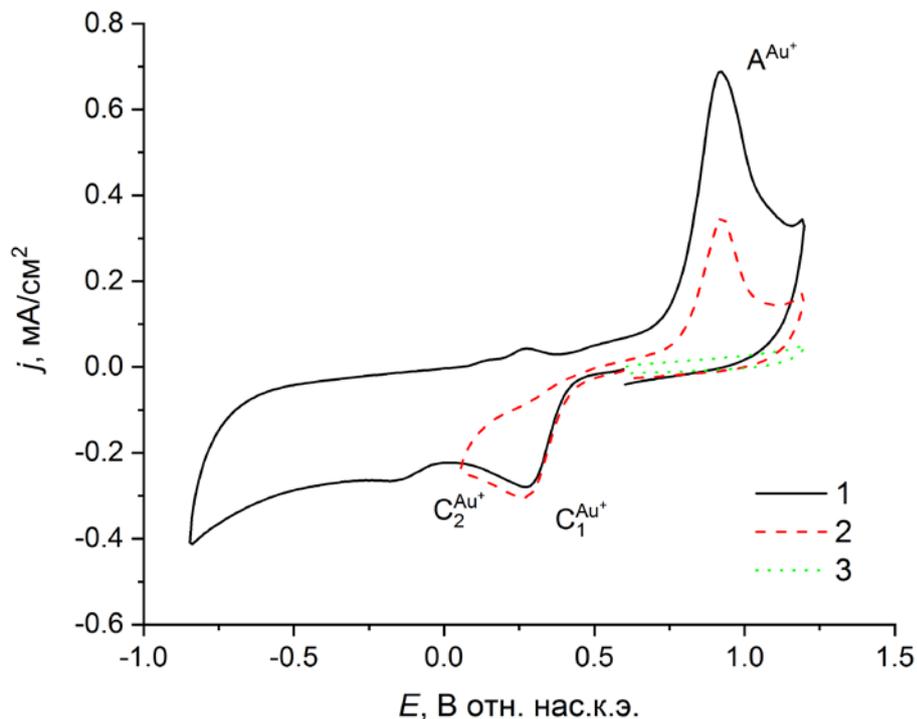


Рис. 2.17. ЦВА-кривые 1.5 мМ $AuCl$ в катодной области при реверсе потенциала при 1) $+0.05 V$, 2) $-0.85 V$ и 3) в анодной области. Среда: $H_2O/0.1 M NaCl$

ЦВА раствора 2.0 мМ MV^{2+} и 1.5 мМ $AuCl$ в целом соответствует аддитивной кривой отдельно взятых компонентов с той лишь разницей, что восстановление $Au(I)$ происходит при одном значении потенциала, второй более катодный пик восстановления перестает регистрироваться (Рисунок 2.18). Предполагается, что MV^{2+} солюбилизирует адсорбированные на СУ органические соединения, являющиеся причиной раздвоения пика восстановления $Au(I)$. Присутствие MV^{2+} практически не влияет на количество золота, осажденного в ходе записи ЦВА. Выводы об осуществлении эффективного MV^{2+} -медиаторного восстановления $Au(I)$ были сделаны на основании результатов экспериментов, проведенных в режиме микроэлектролиза, по аналогии с серебром (Таблица 2.2).

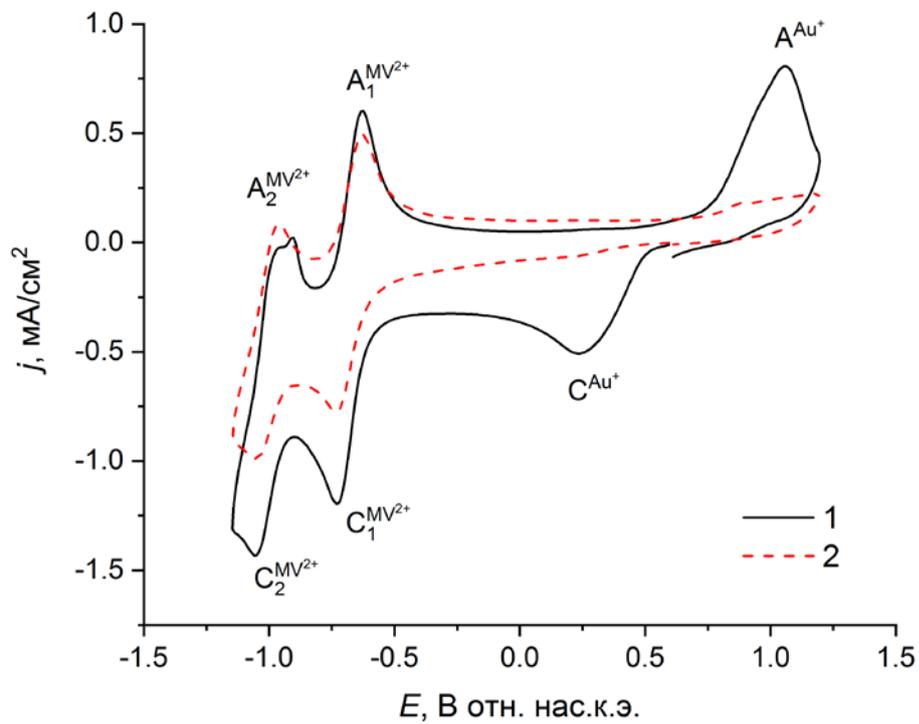


Рис. 2.18. ЦВА кривые системы 2.0 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $AuCl$ 1) до и 2) после электролиза при $E = -0.9$ В ($Q = 1.2$ F в расчете на $AuCl$). Среда: $H_2O/0.1$ М $NaCl$

Таблица 2.2. Режимы восстановления $Au(I)$ (1.5 мМ) в условиях ЦВА и микроэлектролиза и характеристики образующегося Au_{dep} . Среда $H_2O/0.1$ М $NaCl$

Медиатор	Восстановление $Au(I)$				Характеристики Au_{dep}			
	режим	E^a , В	τ^b , с	Q_{red} , мкА·с	диапазон E при расчете Q_{ox} , В	Q_{ox} , мкА·с	m , мкг	Q_{ox}/Q_{red} , %
-	ЦВА	+0.05	-	120	0.51-1.20	78	0.16	65
		-0.85	-	-	0.08-1.20	200	0.41	-

MV ²⁺ (2.0 мМ)	ЦВА	+0.05	-	165	0.60-1.20	92	0.19	56
		-0.85	-	-	0.57-1.20	187	0.38	-
	микроэлектролиз	+0.20	0		0.64-1.20	63	0.13	-
		+0.20	30		0.57-1.20	125	0.26	-
		+0.20	60		0.46-1.20	211	0.37	-
		-0.85	0		0.36-1.20	120	0.25	-
		-0.85	30		0.39-1.20	77	0.16	-
		-0.85	60		0.29-1.2	38	0.08	-

^a Потенциал реверса в ЦВА или потенциал микроэлектролиза; ^б Время микроэлектролиза.

В ходе препаративного электролиза (№84) при потенциалах первого пика восстановления MV²⁺ (-0.90 В) исходный бледно-желтый раствор, как и в случае электросинтеза НЧ-Ag, темнеет, и в нем появляется черный осадок. После проведения электролиза на ЦВА регистрируются неизменные пики MV²⁺ (Рисунок 2.18) и пик окисления НЧ-Au при E_A ~ 0.90-1.10 В (Рисунок 2.19).

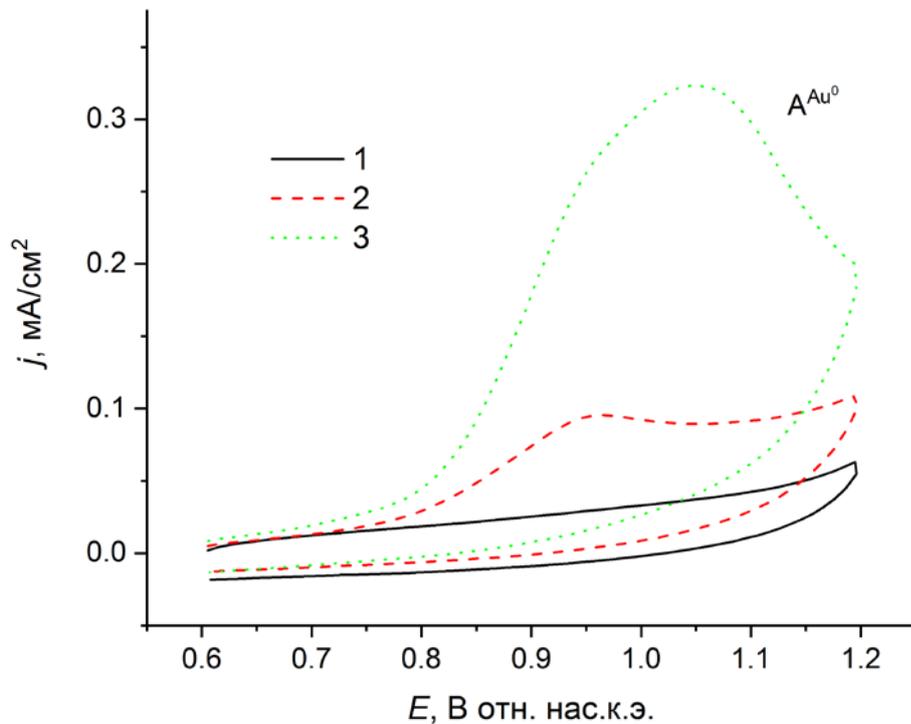


Рис. 2.19. ЦВА кривые системы 2.0 мМ MV²⁺ + 1.5 мМ AuCl после электролиза при -0.9 В ($Q = 1.2$ F в расчете на AuCl) при различных временах выдержки электрода в растворе без перемешивания и наложения потенциала, мин: 1) 0, 2) 5, 3) 10. Среда: H₂O/ 0.1 М NaCl

Электросинтез был повторен с введением в систему в качестве стабилизатора ПВП₄₀ (75 мМ в расчете на мономерную единицу) (№86). Введение стабилизатора не повлияло на характеристики пиков MV^{2+} , но привело к снижению высот пиков восстановления $Au(I)$ и реокисления Au_{dep} . По-видимому, имеет место взаимодействие $Au(I)$ с ПВП₄₀. В результате аналогичного предыдущему электролизу получился гомогенный раствор малинового цвета, характерного для НЧ-Au (Рисунок 2.20).



Рис. 2.20. Фото раствора 2.0 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $AuCl$ + 75 мМ PVP: (А) исходный, (Б) после восстановления при $E = -0.90$ В, $Q = 0.2$ F и (В) 1.1 F в расчете на $AuCl$. Среда: $H_2O/0.1$ М $NaCl$

Электросинтез НЧ-Pt планировалось осуществить по аналогии с НЧ-Pd в тех же средах (ДМФА- H_2O и ДМСО) с использованием $[PtCl_4]^{2-}$ в качестве прекурсора [511]. Однако восстановление последнего оказалось гораздо труднее, чем $[PdCl_4]^{2-}$ ($\Delta E_p = 0.95$ В). Легче $[PtCl_4]^{2-}$ восстанавливается $PtCl_2$ ($\Delta E_p \approx 1.0$ В). Поэтому электролиз должен был проводиться в отсутствие хлорид ионов. По этой же причине в качестве медиатора использовали $MV^{2+} \cdot 2PF_6^-$. Оптимальным для проведения электросинтеза в данной системе оказалась среда ДМФА – H_2O (2:3)/ 0.1 М KPF_6 . Однако $PtCl_2$ растворяется очень ограниченно в выбранном растворителе, поэтому на ЦВА отсутствуют выраженные пики, а наблюдается непрерывный рост тока во всей доступной катодной области потенциалов (Рисунок 2.21А).

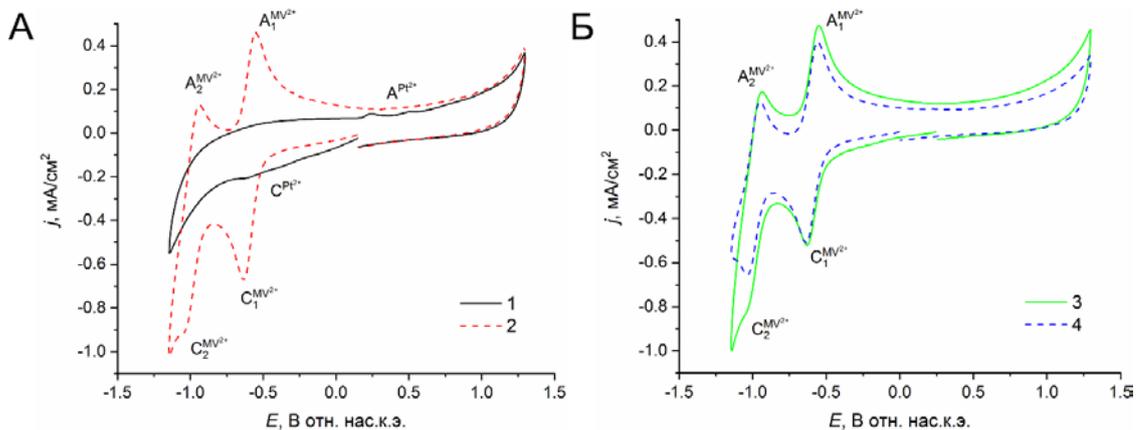


Рис. 2.21. ЦВА-кривые (А) 1) 1.5 мМ $PtCl_2$ и 2) системы 2.0 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PtCl_2$; (Б) 3) системы 2.0 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $PtCl_2$ после электролиза при $E = -0.80$ В ($Q = 2.0$ F в расчете на $PtCl_2$) и 4) 2.0 мМ MV^{2+} . Среда: ДМФА - H_2O (2:3)/ 0.1 М KPF_6

ЦВА-кривая смеси PtCl_2 (1.5 мМ) с MV^{2+} (2.0 мМ) представляет аддитивную кривую отдельно взятых компонентов (Рисунок 2.21А). Низкая растворимость PtCl_2 не позволяет сделать выводы о возможности медиаторного восстановления на основе ЦВА-анализа.

Электросинтез осуществлялся при $E = -0.80$ В (№ 112). Бледно-желтый раствор сразу начинает окрашиваться в синий цвет (цвет MV^{+}), который становится интенсивнее и исчезает только через ~ 5 мин после окончания электролиза. При этом раствор становится темно-серого цвета вследствие появления взвеси черного цвета. ЦВА полученного раствора соответствует ЦВА раствора MV^{2+} (Рисунок 2.21Б). Вес катода после электролиза увеличивается на 0.4 мг, что соответствует ~ 14 % Pt в системе. Осаждение металла на катоде может быть связано как с протеканием электродного восстановления прекурсора металла, так и с адсорбцией нестабилизированных НЧ-Pt, полученных в результате медиаторного восстановления в растворе, на гидрофобной поверхности СУ-электрода.

Для предотвращения процессов агрегации НЧ-М был проведен подобный электролиз в присутствии ПВП₄₀ (№115). В результате был получен гомогенный раствор темно-коричневого цвета. Кроме этого ПВП₄₀ препятствует осаждению металла на поверхности катода.

MV^{2+} -медиаторный электросинтез НЧ-Rh был выполнен в двух условиях: 1) в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1$ М КСl с использованием в качестве прекурсора $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ и в качестве стабилизаторов ПВП₄₀ (10 мМ) или ЦТАХ (10 мМ) [515] (№120, 121); 2) в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1$ М KNO_3 с использованием в качестве прекурсора RhCl_3 в присутствии ПВП₄₀ (75 мМ) и НЦ (0.7 мМ) [519] (№ 122).

$[\text{RhCl}_6]^{3-}$ восстанавливается легче MV^{2+} при $E = -0.57$ В, реокисление осажденного металла регистрируется в виде постепенного подъема тока в анодной области в диапазоне от 0 до 1.0 В (Рисунок 2.22А). Подтверждение осуществления медиаторного восстановления было получено из анализа ЦВА-кривых, записанных в режиме микроэлектролиза. Выдерживание потенциала восстановления MV^{2+} (-0.75 В), как и всегда, приводит к значительному уменьшению количества осажденного металла на электроде. В данном случае наблюдается и заметное обеднение приэлектродного слоя $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ вследствие протекания медиаторного восстановления в растворе, что отражается на ЦВА-кривых в виде практически полного исчезновения пика восстановления $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (Рисунок 2.23Б). При MV^{2+} -медиаторном электросинтезе НЧ-Rh было пропущено количество электричества, соответствующее $3F$ на моль $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (№120,121). В присутствии любого из стабилизаторов получался гомогенный раствор черного цвета. ЦВА раствора после электролиза свидетельствует о полном восстановлении прекурсора и о сохранении медиатора в исходном состоянии.

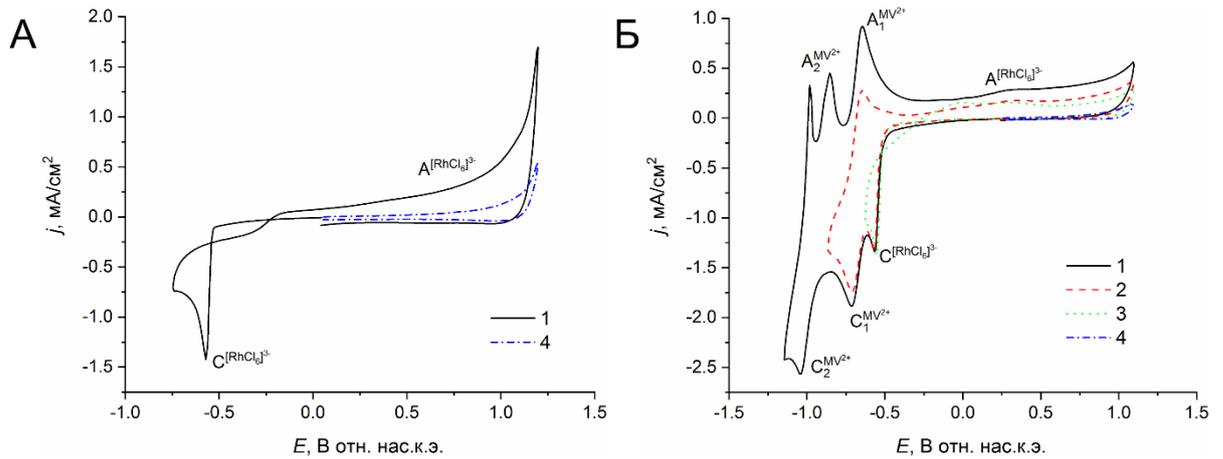


Рис. 2.22. ЦВА-кривые (А) 1.5 мМ $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и (Б) системы 1.5 мМ $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ + 3 мМ MV^{2+} + 10 мМ ПВП₄₀ с начальной разверткой потенциала в 1-3) катодную и 4) анодную области. Среда: $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M KCl}$

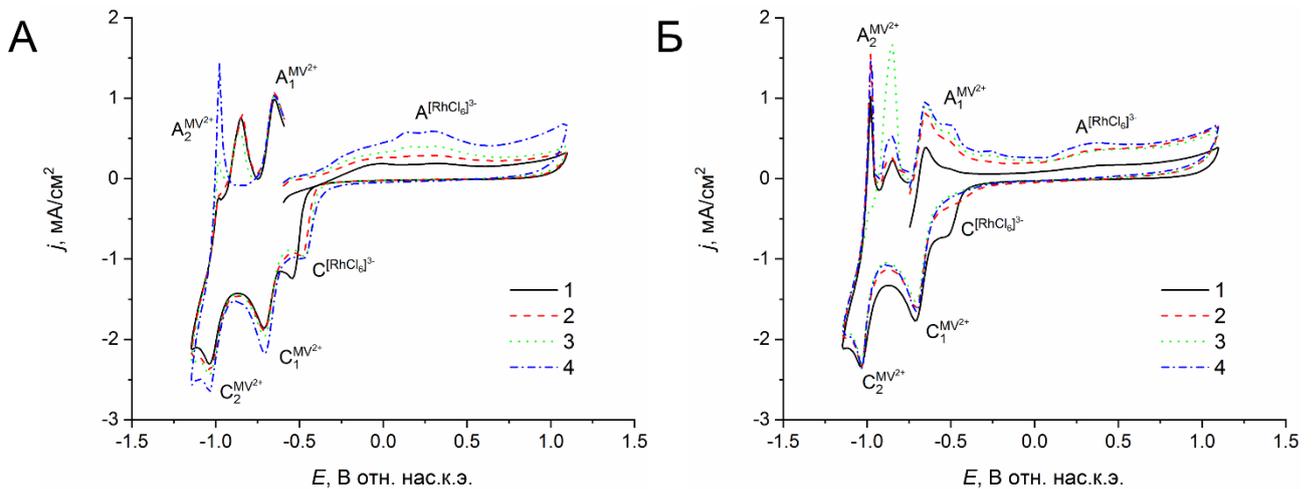


Рис. 2.23. ЦВА-кривые системы 3 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ + 10 мМ ПВП₄₀ после микроэлектролиза при потенциале (А) -0.60 В и (Б) -0.75 В в течение (мин): 1) 0.08, 2) 1, 3) 3 и 4) 5. Среда: $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M KCl}$

Другой прекурсор, RhCl_3 , восстанавливается также легче MV^{2+} , в присутствии ПВП₄₀ (75 мМ) $E_C = -0.50 \text{ V}$ (Таблица ПЗ). В системе MV^{2+} (2 мМ) - RhCl_3 (1.5 мМ) - НЦ (0.7 мМ) - ПВП₄₀ (75 мМ) на ЦВА пик восстановления RhCl_3 и первый пик восстановления MV^{2+} накладываются друг на друга (Рисунок 2.24). В результате электросинтеза при $E = -0.80 \text{ V}$ с пропусканием $Q = 3F/$ на моль RhCl_3 был получен гомогенный раствор черного цвета, ЦВА которого соответствует раствору 2 мМ MV^{2+} (№122) (Рисунок 2.24).

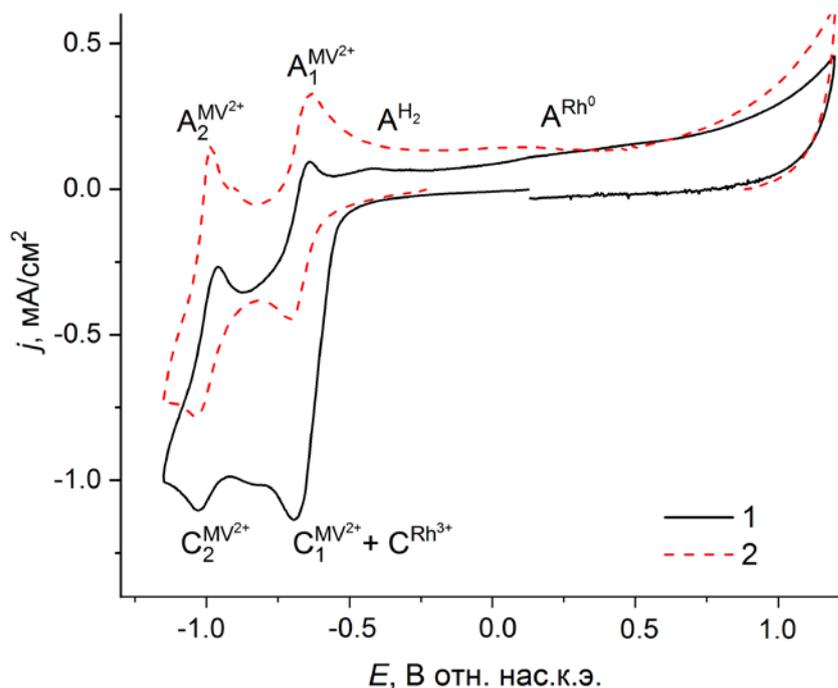


Рис. 2.24. ЦВА-кривые систем MV^{2+} (2 мМ) – $RhCl_3$ (1.5 мМ) – HCl (0.7 мМ) – PVP_{40} (75 мМ) до (1) и после (2) электролиза при $E = -0.80$ В ($Q = 3F$ в расчете на 1.5 мМ $Rh(III)$).
Среда: $H_2O/0.1$ М KNO_3

Впервые исследования по MV^{2+} -медиаторному электросинтезу НЧ-Си были выполнены нашими коллегами, основываясь на полученных нами результатах [542] (№ 117). Электросинтез был выполнен в среде ДМФА- H_2O (3:2)/ 0.1 М Bu_4NBF_4 в условиях бездиафрагменного электролиза с генерированием ионов Cu^{2+} за счет растворения медного анода. НЧ-Си получали в присутствии PVP_{10} в качестве стабилизатора. Об образовании НЧ-Си свидетельствует характерная оранжевая окраска раствора и наличие полосы поглощения на УФ-Вид спектре в области 590-600 нм [544, 545]. Однако длительный контакт раствора с воздухом приводит к заметному окислению НЧ-Си, что приводит к изменению цвета и соответственно спектра раствора. В дальнейшем эти результаты стали основой для электрохимического получения оксида меди в качестве носителя НЧ-М.

в. Соплимер тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом

$p(MVCA^{8+}\text{-co-St})$ - водорастворимая пористая НЧ, полученная сополимеризацией $MVCA^{8+}$ со стиролом (St) (Рисунок 2.2Г,Д). Поры имеют определенный размер и представляют собой своего рода нанокапсулы. Привлекательность данной частицы в качестве медиатора заключается в наличии виологеновых фрагментов и возможности стабилизации НЧ-М внутри нанокапсул. Предполагалось, что размер частиц металла будет определяться размером полости нанокапсул. Ранее было показано, что при химическом восстановлении тетрахлорида палладия

аскорбиновой кислотой в присутствии $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ НЧ-Pd стабилизируются как внутри нанокapsул, так и на поверхности полимерной частицы [68]. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и аскорбиновая кислота в заметной степени не связываются полимерной НЧ, образование НЧ-Pd происходит в основном в объеме раствора, $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ отводится лишь роль стабилизатора этих частиц. Поэтому лишь некоторым частицам Pd удается попасть внутрь капсул. Медиаторный электросинтез повышает вероятность инкапсулирования НЧ-M и получения композита $\text{M}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$, поскольку восстановление ионов металлов будет происходить непосредственно на поверхности полимерной частицы генерируемыми катион-радикалами виологена. Были проведены исследования по получению композитов $\text{M}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($\text{M} = \text{Pd}$ [526] (№ 18), Ag [527] (№ 79) и Au [527] (№ 100)) в воде на фоне 0.1 М NaCl.

Все виологеновые единицы $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ в воде электрохимически восстанавливаются независимо друг от друга при $E_{C1} = -0.56$ и $E_{C2} = -1.02$ В (Таблица П2, Рисунок 2.25А). На ЦВА также наблюдаются предпики малой интенсивности C_1' и C_2' , появление которых может быть объяснено различием в микроокружении виологеновых единиц и, соответственно, различием их электрохимических свойств. Продукты восстановления адсорбируются на электроде. Судя по изменениям, происходящим на ЦВА после увеличения времени генерирования $p(\text{MVCA}^{4+}\text{-co-St})$ (Рисунок 2.25Б), происходит обратимая π -димеризация катион-радикалов виологеновых фрагментов. Их окисление регистрируется на ЦВА в виде подъема тока во всей доступной анодной области потенциалов (A_3). Возможно взаимодействие виологеновых фрагментов как одной НЧ, так и разных с образованием π -полимеров $[p(\text{MVCA}^{4+}\text{-co-St})]_n$. Поэтому медиаторное восстановление ионов металла будут осуществлять адсорбированные частицы $p(\text{MVCA}^{4+}\text{-co-St})$ и $[p(\text{MVCA}^{4+}\text{-co-St})]_n$.

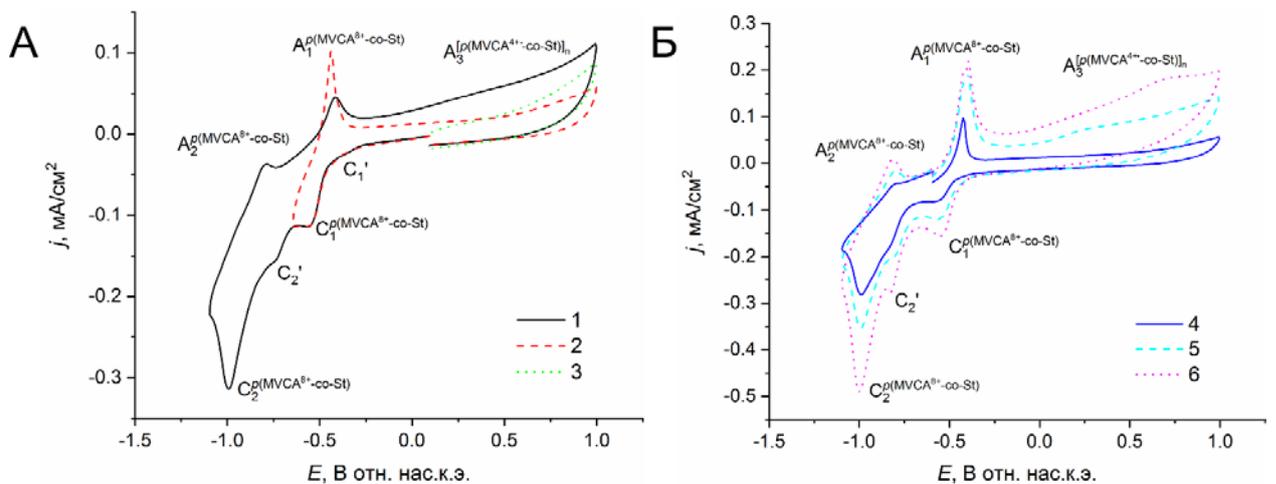


Рис. 2.25. ЦВА-кривые полимера $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) (А) с начальной разверткой потенциала в 1,2) катодную и 3) анодную области и (Б) после выдерживания электрода при потенциале -0.60 В в течение 4)0, 5) 60 и 6)180 с. Среда: $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ М NaCl}$

В качестве прекурсоров НЧ-М были использованы $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (PdCl_2), Au(I) (AuCl), а также AgCl (AgNO_3), восстанавливающиеся в выбранной среде легче $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$. Во всех случаях после введения $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ в раствор с солями металлов на ЦВА происходит сдвиг пика реокисления металла в сторону менее анодных потенциалов, что является признаком уменьшения размера осажденных на электроде частиц металла.

В случае $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ об осуществлении медиаторного восстановления свидетельствуют уменьшение суммарного количества осажденного на электроде металла до 70% и 50 % при записи ЦВА кривых с разворотом потенциала после первого и второго пика медиатора, соответственно (Таблица 2.3).

Таблица 2.3. Количество электричества, затрачиваемого на восстановление $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (Q_{red}) и окисление генерированного осажденного металлического Pd_{oc} (Q_{ox}) в условиях ЦВА

Медиатор	Восстановление $[\text{PdCl}_4]^{2-}$		Окисление Pd_{oc}	
	Потенциал реверса E_r , В	Q_{red} , мкА·с	диапазон E при расчете Q_{ox} , В	Q_{ox} , мкА·с
-	-0.55	404	0.22-1.00	187
$p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$	-0.45	262	0.15-1.00	245
	-0.85	~400 ^a	-0.30-0.22	68
			0.22-1.00	208
	-1.10	~490 ^a	-0.30-0.22	82
0.22-1.00			168	

^a Эти приблизительные величины получены прибавлением к 262 мкА·с расчетного количества электричества, затрачиваемого на восстановление $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ при прямой ($I = 30$ мкА) и обратной ($I = 5$ мкА) развертке потенциала от -0.45 до -0.85, от -0.45 до -1.10 В, соответственно.

Для системы $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St}) - \text{Au(I)}$ в доступной анодной области ЦВА регистрируется как реокисление Au(0) , так и π -полимера $[p(\text{MVCA}^{4+}\text{-co-St})]_n$. Увеличение времени генерирования $p(\text{MVCA}^{4+}\text{-co-St})$ приводит к увеличению токов окисления $[p(\text{MVCA}^{4+}\text{-co-St})]_n$ и уменьшению пика реокисления металла, также происходит снижение высоты пика обратного восстановления Au(I) (Рисунок 2.26). Однако пик S^{Au^+} снижается в большей степени, чем пик A^{Au^+} . Снижение S^{Au^+} не связано с пассивацией электрода продуктами восстановления и реокисления, о чем свидетельствует сохранение и даже некоторый прирост пиков восстановления полимера. Приэлектродная концентрация Au(I) , определяющая ток пика S^{Au^+} , в этом случае формируется как за счет диффузии AuCl из объема раствора, так и окисления генерированного металла. С увеличением времени микроэлектролиза толщина диффузионного слоя увеличивается и скорость диффузии Au(I) снижается, что должно привести к снижению пика S^{Au^+} . Это снижение не компенсируется количеством Au(I) , получаемым за счет окисления металла. Эти данные позволяют заключить о протекании Au(0) -медиаторного окисления осажденных на электроде π -полимеров $[p(\text{MVCA}^{4+}\text{-co-St})]_n$, аналогично ферроцен-

медиаторному окислению π -полимеров тетра(катион-радикалов) тетравиологеновых каликс[4]резорцинов [538]. Иначе говоря, Au(I), генерируемый при окислении Au(0), окисляет π -полимер $[p(\text{MVCA}^{4+}\text{-co-St})]_n$ до исходного состояния $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$.

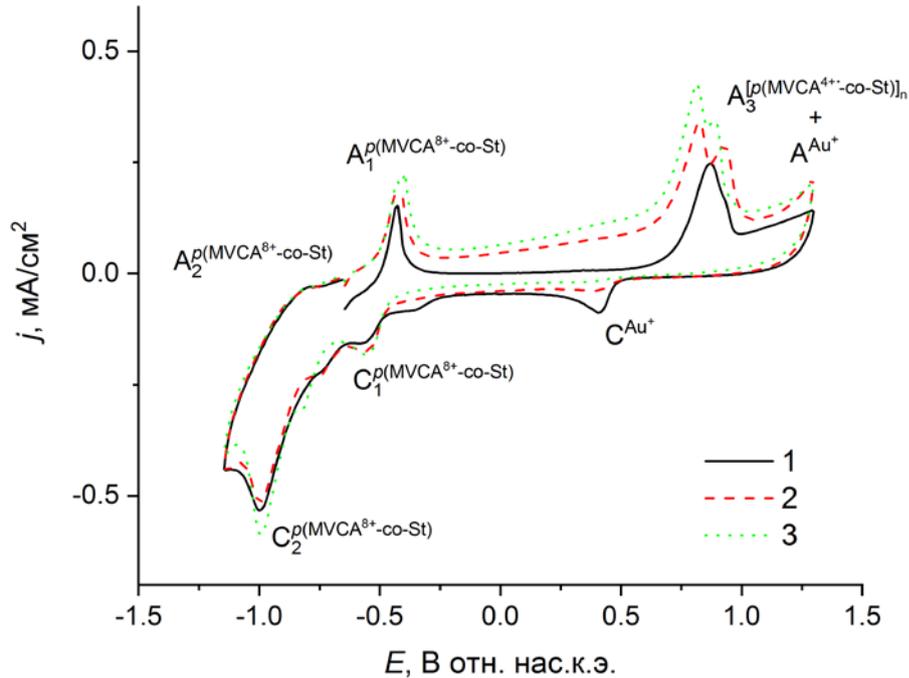


Рис. 2.26. ЦВА-кривые, зарегистрированные в системе $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) – AuCl (1.5 мМ) после выдерживания электрода при $E = -0.65 \text{ В}$ в течение 1) 0, 2) 60 и 3) 180 с.
Среда: $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ М NaCl}$

В системе $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ (1 г/л) + AgCl (0.4 г/л) компоненты связываются друг с другом. Такой вывод следует из того, что при увеличении времени генерирования $p(\text{MVCA}^{4+}\text{-co-St})$ пик реокисления Ag^0 возрастает и происходит сдвиг потенциала восстановления AgCl в катодную область ($-0.15 \div -0.25 \text{ В}$) (Рисунок 2.27). Ag^0 адсорбируется совместно с $[p(\text{MVCA}^{4+}\text{-co-St})]_n$ на поверхности электрода. Образующиеся в результате их реокисления $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ и AgCl связываются. Такой ассоциат вследствие пониженной скорости диффузии накапливается вблизи поверхности электрода, поэтому происходит рост пика восстановления связанного AgCl.

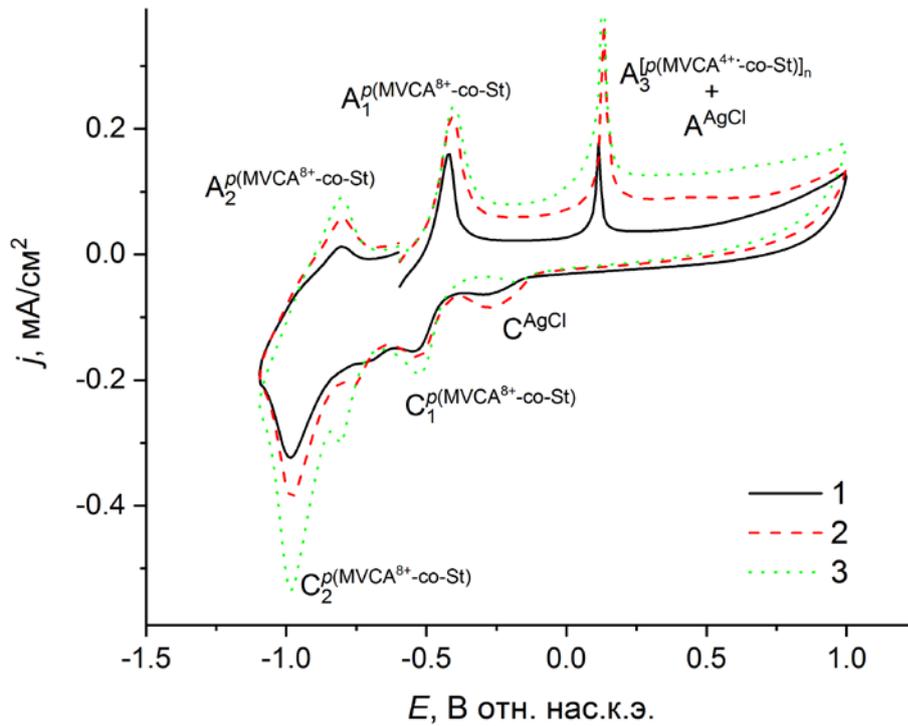


Рис. 2.27. ЦВА-кривые, зарегистрированные в системе $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) – AgCl ($0.4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) после выдерживания электрода при $E = -0.60 \text{ В}$ в течение 1) 0, 2) 60 и 3) 180 с. Среда: $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ М NaCl}$

Препаративные электросинтезы нанокompозитов всех НЧ были проведены в условиях диафрагменного электролиза. Было пропущено в случае Pd – порядка 2 F (№18), а в случае Au (№100) и Ag (№79) 1 F на моль прекурсора. Электролизаты в конце процесса были мутноватым и темно-коричневым, гомогенным и сиреневым, мутноватым и желто-коричневым, соответственно. Характеристики пиков $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ на ЦВА практически не изменяются и появляется пик окисления НЧ-М: Pd – при $E_A = 0.46 \text{ В}$, Au – при $E_A = 1.10 \text{ В}$ и Ag – при $E_A = 0.20 \text{ В}$. Как оказалось, восстановление AgCl происходит не количественно, это проявляется в заметном увеличении пика реокисления Ag^0 при записи ЦВА со стационарного потенциала с начальной разверткой потенциала в катодную область (Рисунок 2.28). Присутствие AgCl в продукте также было подтверждено методом ПРД (Рисунок 2.29). Проведение электролиза с пропуском количества электричества, в 2.5 раза превышающее теоретически рассчитанное значение, также не привело к полному восстановлению AgCl .

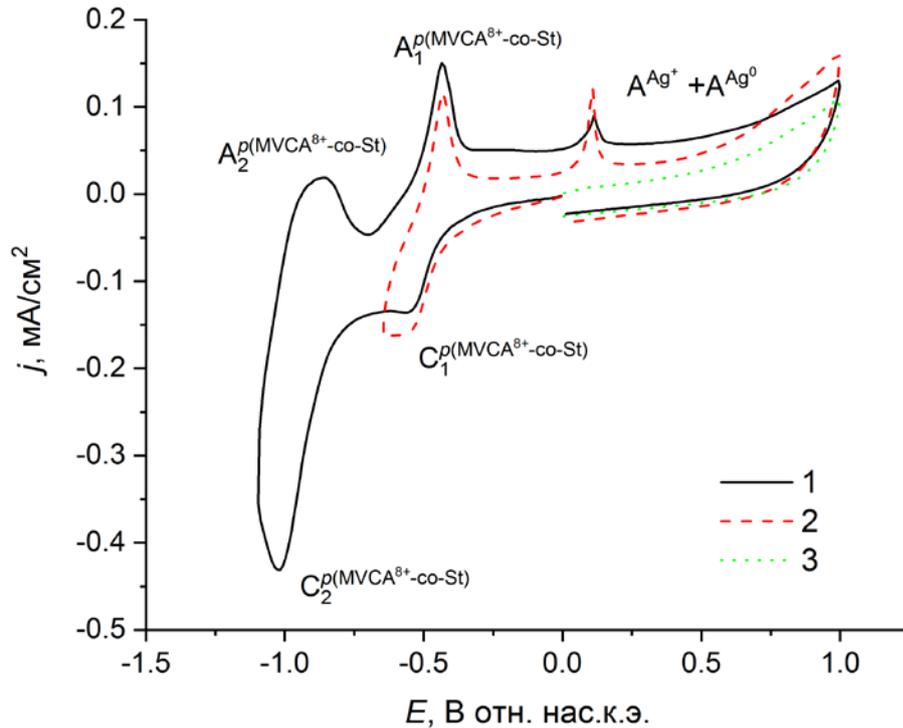


Рис. 2.28. ЦВА-кривые систем $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) – AgCl ($0.4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) после электролиза при $E = -0.65 \text{ В}$ ($Q = 1 \text{ F/ моль AgCl}$) с начальной разверткой потенциала в сторону 1,2) катодных и 3) анодных потенциалов. Среда: $\text{H}_2\text{O}/ 0.1 \text{ M NaCl}$

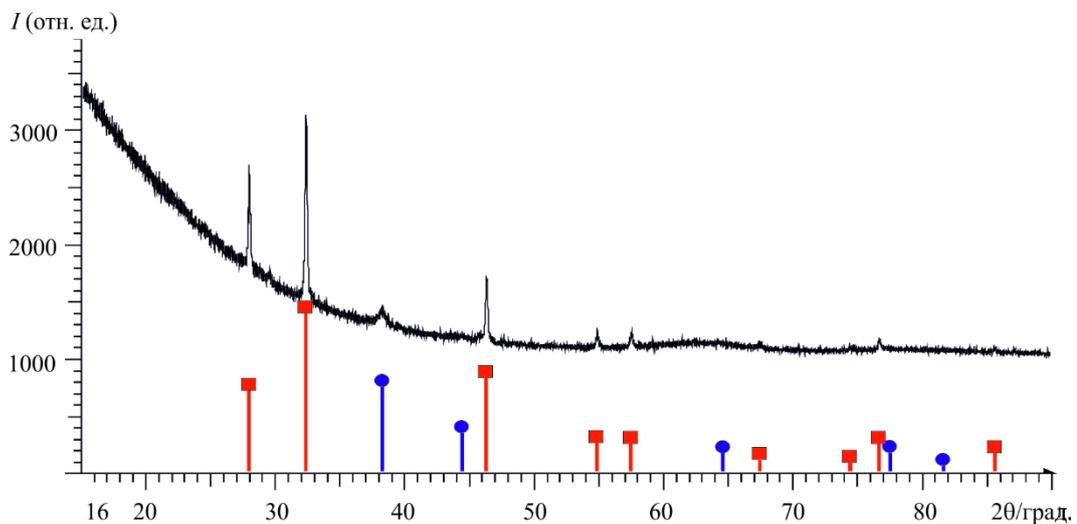


Рис. 2.29. Экспериментальная порошковая дифрактограмма продукта электролиза в системе $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ ($1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) – AgCl ($0.4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$). Вертикальными штрихами, отмеченными квадратами, показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме хлорида серебра AgCl (syn., код №01-085-1355); вертикальными штрихами, отмеченными кругами, показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме серебра Ag (syn., код № 01-087-0720)

Ранее неоднократно было показано, что свободные MV^{+} могут эффективно восстанавливать AgCl и другие осадки. Возможно, что уменьшение подвижности медиатора за счет закрепления MV^{2+} на поверхности частиц, в 100 и более раз превышающих их размеры,

понижает эффективность процесса восстановления веществ, находящихся в осадке. Другими словами затрудняется подход MV^{+} к субстрату. Усугубляет ситуацию и образование π -полимеров $[p(MVCA^{4+}-co-St)]_n$.

Из анализа ПЭМ-снимков (Рисунок 2.30) следует, что восстановленные частицы металла практически количественно стабилизируются внутри полимерной НЧ.

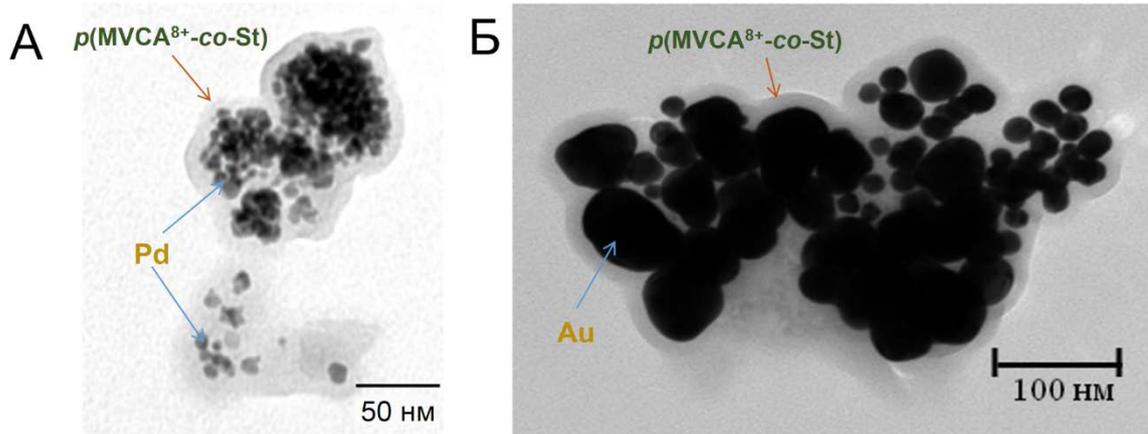


Рис. 2.30. ПЭМ-снимки нанокмпозитов (А) $Pd@p(MVCA^{8+}-co-St)$ и (Б) $Au@p(MVCA^{8+}-co-St)$

Таким образом, несмотря на адсорбцию $p(MVCA^{4+}-co-St)$ на поверхности электрода и их π -полимеризацию, $p(MVCA^{8+}-co-St)$ является эффективным медиатором и одновременно стабилизатором НЧ-М (Схема 2), но только в тех случаях когда в качестве прекурсора используется хорошо растворимая соль металла.

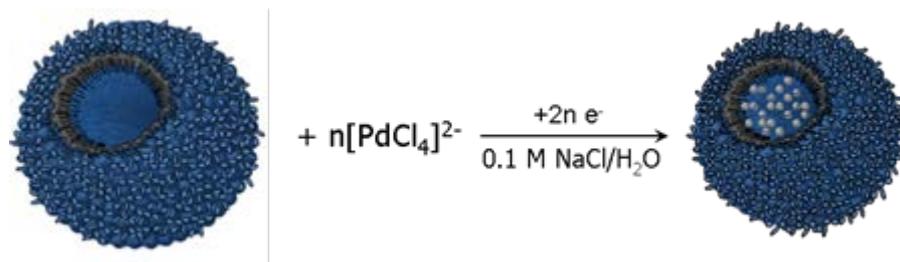


Схема 2. Получение $Pd@p(MVCA^{8+}-co-St)$ электрохимическим методом

г. Циклобис(паракват *n*-фенилен)

Синтез этого макроцикла был разработан Д.Ф. Стоддардом [546-548] с целью создания молекулярных машин псевдоротаксанового, ротаксанового и катенанового строения с различными органическими компонентами [546-551]. СВРQT⁴⁺ (Рисунок 2.2.) содержит два фрагмента параквата (метилвиологена, MV^{2+}), является мощным электроноакцептором, стабилен в реакциях электронного переноса и имеет жесткую нелабильную структуру. Все это обеспечило

возможность связывания электронодонорных частиц, например тетраафульвалена, внутри полости СВРQT⁴⁺ и возможность электрохимического управления этим связыванием.

Исходя из потенциалов окисления НЧ-М, регистрируемых нами после электросинтезов, эти частицы обладают электронодонорными свойствами. Поэтому высока вероятность связывания и НЧ-М внутри полости такого рода макроцикла. С этой точки зрения, данное макроциклическое соединение было выбрано нами в качестве медиатора с целью получения нового типа гибридных (органо-неорганических) наноконпозитов.

Медиаторный электросинтез как нельзя лучше подходит для синтеза такого типа частиц. Восстановление прекурсора происходит катион-радикальными фрагментами самого макроцикла, поэтому атом металла образуется в непосредственной близости от макроцикла (Схема 3). Таким образом создаются условия для мгновенного связывания атома металла внутри полости СВРQT⁴⁺ сразу после его образования. Высока вероятность, что М@СВРQT⁴⁺ продолжит выполнять функцию медиатора, поэтому зародыш металла будет расти внутри полости макроцикла по технологии «снизу вверх». Увеличение числа атомов металла внутри полости должно приводить к затруднению восстановления наноконпозита, следовательно будет одинаковая скорость роста частицы металла для всех частиц наноконпозита. Это должно было привести к получению монодисперсных наноконпозитов НЧ-М строго заданной формы и размера. В зависимости от соотношения металла и СВРQT⁴⁺ наноконпозит может иметь псевдоротаксановое, полипсевдоротаксановое, ротаксановое или катенановое строение. Первостепенной задачей было получение наноконпозитов макроцикла с НЧ Pd, Ag, Au псевдоротаксанового строения [528-530].

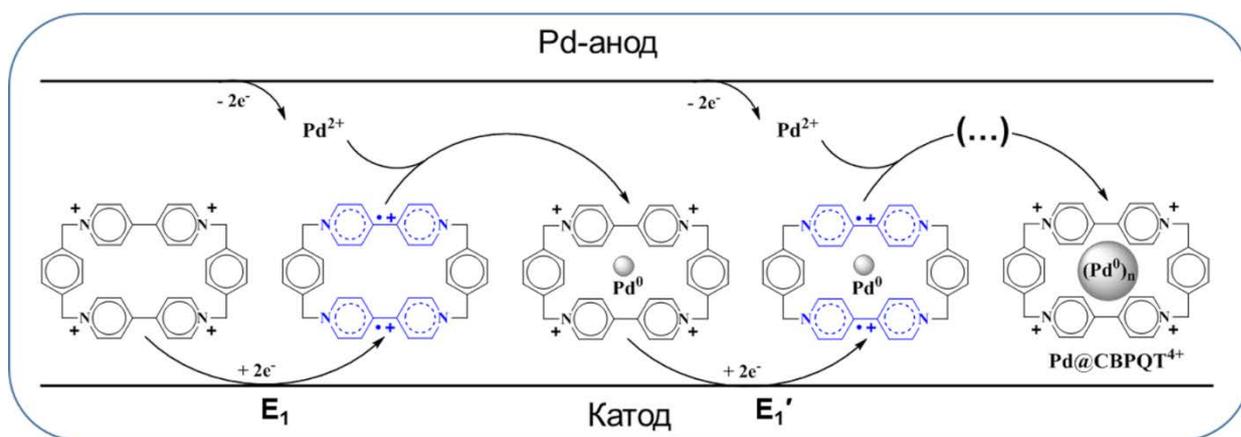


Схема 3. Предполагаемая схема электросинтеза наноконпозита Pd@СВРQT⁴⁺

Для получения представления о максимальном количестве атомов Pd, которое может войти внутрь полости СВРQT⁴⁺, структуре, размере, форме частиц металла внутри полости, а

также всего нанокompозита $M@CBPQT^{4+}$, энергии взаимодействия $CBPQT^{4+}$ с частицей M были проведены теоретические расчеты

Были рассмотрены нанокompозиты, содержащие 3, 6, 10 и 14 атомов металла внутри полости макроцикла. При проведении расчетов рассматривались равновесные структуры, для этого системы были срелаксированы с помощью минимизации потенциальной энергии. В процессе релаксации структур всех указанных нанокompозитов частица металла теряет свою исходную гранецентрированную кристаллическую решетку, и происходит перераспределение атомов металла внутри полости. Поскольку полость макроцикла имеет прямоугольную форму, частица металла сжимается в одном направлении и вытягивается в другом. По мере увеличения числа атомов металла лишние атомы выходят из полости, таким образом вытягивая частицу в перпендикулярном направлении. Расположение атомов для всех металлов схоже, отличие заключается в более компактной упаковке атомов Pd по сравнению с Au и Ag.

Из результатов расчетов следует, что в полости $CBPQT^{4+}$ максимально может уместиться 10-12 атомов металла (Рисунок 2.31А). При дальнейшем увеличении числа атомов происходит рост частицы металла за пределами макроциклического кольца (Рисунок 2.21Б). Поперечный размер НЧ составляет около 4\AA .

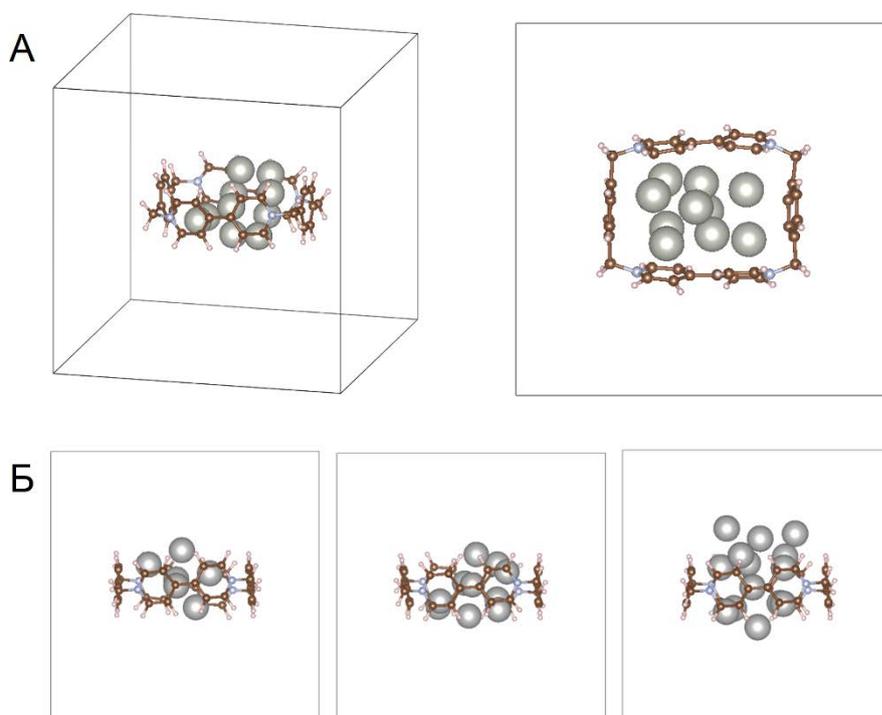


Рис. 2.31. (А) Структура НЧ из 10 атомов металла внутри полости молекулы. (Б) Структура частицы внутри полости молекулы при различных количествах атома металла в частице: 6, 10, 14. Обозначения: коричневые – углерод, светлые – водород, синие – азот, серые – атомы металла

На рисунке 2.32 представлена зависимость энергии связи частицы металла с СВРQT⁴⁺ в зависимости от ее размера. Если для частиц с тремя атомами металла в полости значение энергии связи с макроциклом для металлов близки, то с увеличением количества атомов в полости энергия связи начинает сильно отличаться. Так, энергия связи для частиц с 10 атомами серебра или золота становится практически в 2 раза ниже, чем для Pd (~500 кДж/моль) (Рисунок 2.32). Такая зависимость энергии связи от природы металла может быть объяснена тем, что из-за более рыхлой структуры кластера серебра и золота атомы металла в большей степени экранируют и препятствуют друг другу взаимодействовать с акцепторными фрагментами макроцикла.

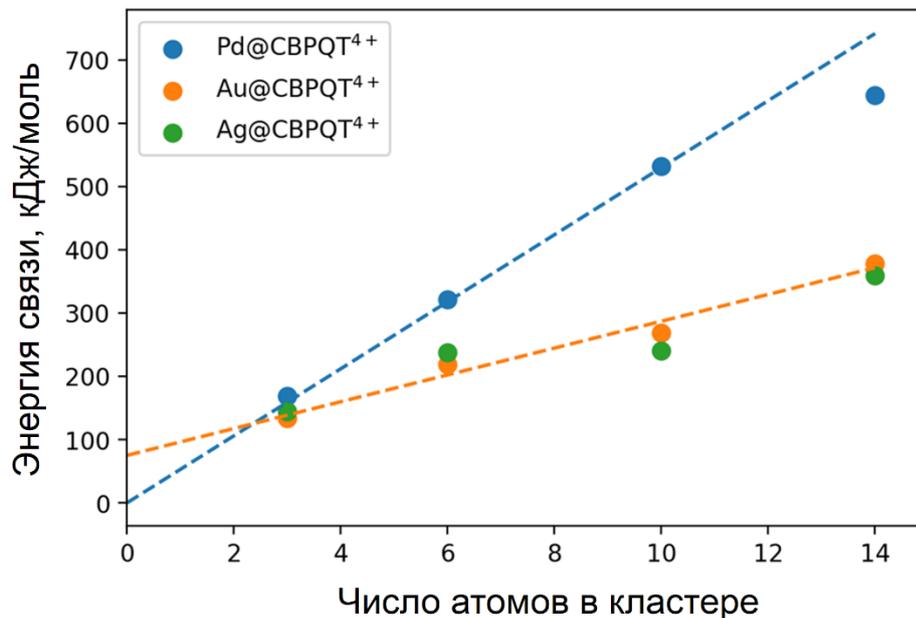


Рис. 2.32. Зависимость энергии связи СВРQT⁴⁺ с частицей металла от количества атомов металла в частице

Для получения нанокompозитов были проведены электросинтезы в условиях бездиафрагменного электролиза с растворением металлического анода. В качестве среды проведения электросинтеза был выбран ацетонитрил (АН)/ 0.05 М Вu₄NPF₆, в котором проводились ранее описанные в литературе работы по созданию молекулярных машин с электрохимическим двигателем. Экспериментально было выяснено, что только серебро эффективно растворяется в данной среде (№53-55), остальные металлы пассивируются (№27). Поэтому нанокompозиты НЧ-Pd (№19-21) и НЧ-Au (№101-103) получали в среде АН – Н₂O (1:1)/ 0.05 М Вu₄NCI. Частицы были получены в отсутствие и присутствии стабилизаторов НЧ-М. Пропускалось количество электричества, необходимое для достижения соотношения концентрация СВРQT⁴⁺ к металлу 1:7. Соотношение 1:10, полученное в результате теоретических расчетов в большей степени соответствуют для частиц в газовой фазе. Перенос частиц в конденсированную среду должно неизбежно привести к уменьшению размеров полости

СВРQT⁴⁺ из-за электростатического взаимодействия с противоионами в первую очередь и молекулами растворителя во вторую.

В обеих средах для СВРQT⁴⁺ наблюдается типичное для виологенов двухступенчатое обратимое восстановление (Рисунок 2.3). В АН потенциалы полностью соответствуют литературным данным [546-551] (Таблица П3). При переходе в 50% АН происходит характерный сдвиг потенциалов пиков в катодную область и снижение токов пиков.

Во время электролиза при $E = -0.45$ В с использованием «жертвенного» Pd анода раствор сначала окрашивается в характерный коричневый цвет и далее интенсивность окраски усиливается и цвет переходит в черный (№19) [528]. Частицы оседают на дне электролизёра и адсорбируются на стенках. ВТ составил 171 %. На ЦВА после электролиза наблюдается снижение токов пиков СВРQT⁴⁺ на 14%, что связано со связыванием СВРQT⁴⁺ в нерастворимый композит Pd@СВРQT⁴⁺. Введение в систему стабилизатора ЦТАХ усилило связывание между макроциклом и частицами металла, а также способствовало кратковременной стабилизации комплекса Pd@СВРQT⁴⁺ в растворе (№ 20). Поэтому методом ЦВА нам удалось обнаружить доказательства образования данного нанокompозита. На ЦВА кривой, записанной через 20 мин после завершения электролиза ($E = -0.65$ В, ВТ = 169%) в катодной области регистрируется 4 пика восстановления и 3 пика реокисления (Рисунок 2.33). Количество пиков на каждой последующей ЦВА (время между записями ЦВА ~ 2 мин) меняется. Два пика восстановления С₁ и С₂ и два пика реокисления А₁ и А₂ относятся к СВРQT⁴⁺, токи этих пиков остаются неизменными. Токи остальных пиков постепенно снижаются, и после ~ 6 мин практически исчезают. По всей видимости, эти пики соответствуют восстановлению комплекса Pd@СВРQT⁴⁺. Полное восстановление СВРQT⁴⁺ до СВРQT⁰ приводит к разрушению комплекса и высвобождению связанных внутри полости СВРQT⁴⁺ частиц палладия, что приводит к заметному возрастанию токов окисления Pd⁰. Комплекс Pd@СВРQT⁴⁺ агрегационно и седиментационно неустойчив, поэтому за короткое время успевает превратиться в электрохимически неактивный осадок. Соответственно на ЦВА остаются лишь пики несвязанного в комплекс СВРQT⁴⁺, высота которых соответствует 46% исходной концентрации СВРQT⁴⁺.

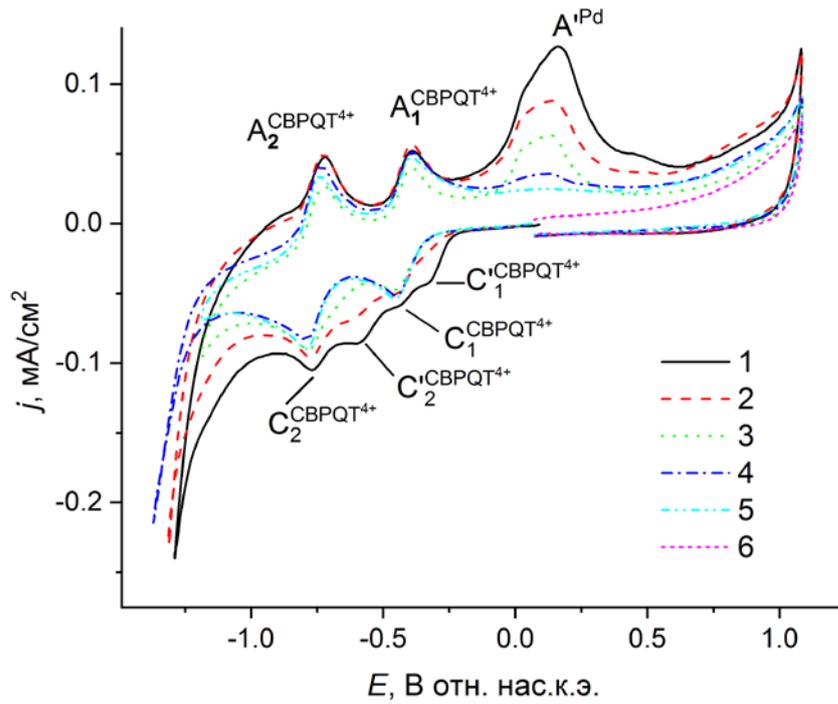


Рис. 2.33. ЦВА системы SVRQT^{4+} (0.5 мМ) – ЦТАХ (75 мМ) после электролиза при $E = -0.65$ В, $Q = 2$ F (в расчете на растворение Pd с концентрацией 3.5 мМ), 1-5 – порядок снятия ЦВА (время между снятием кривых составляет ~ 2 мин), 6- ЦВА анодной области. Среда: АН - H_2O (1:1)/ 0.05 М Bu_4NCl

Электросинтез нанокompозитов Ag@SVRQT^{4+} осуществлялся при потенциале -0.40 В (ВТ 100-106%) [529]. В отсутствие стабилизатора образуется серый осадок, частично оседающий и на поверхности катода (+ 0.6 мг) (№ 53) (Рисунок 2.34). Введение в качестве стабилизатора ПВП₄₀ не привело к улучшению ситуации, снова образуется осадок, вес катода увеличивается на 0.9 мг (№ 54). К тому же, имеет место взаимодействие ПВП₄₀ с SVRQT^{4+} , приводящее к снижению токов SVRQT^{4+} на 11%. Учитывая то, что получаемые в этой системе частицы металла сильно адсорбируются на различных поверхностях, в качестве подложки для НЧ-М была испытана nanoцеллюлоза (НЦ) (№ 55). SVRQT^{4+} связывается с НЦ, токи пиков уменьшаются на 28%. В ходе электролиза визуально наблюдается уменьшение адсорбции образующихся частиц, об этом свидетельствует и меньшая величина прироста веса катода, которая составила 0.4 мг. После всех электролизом в анодной области регистрируется небольшой пик окисления НЧ-Ag при $E = 0.30 - 0.35$ В, пики SVRQT^{4+} в заметной степени не меняются.

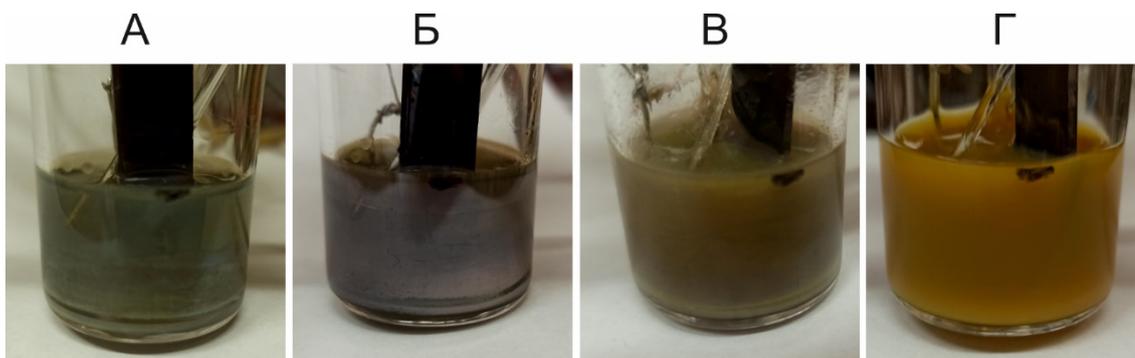


Рис. 2.34. Фото электролизных ячеек после проведения электролизов в растворах: (А) СВРQT⁴⁺ (0.5 мМ); (Б) СВРQT⁴⁺ (0.5 мМ) – ПВП₄₀ (75 мМ); (В) СВРQT⁴⁺ (0.5 мМ) – ПВП₄₀ (75 мМ) – НЦ (0.7 мМ); (Г) MV²⁺ (0.5 мМ) – ПВП₄₀ (75 мМ). Среда: (АН)/ 0.05 М Bu₄NPF₆

Наноконпозиты Au@СВРQT⁴⁺ были получены в отсутствие стабилизаторов (№101), в присутствии ЦТАХ (75 мМ) (№102) и ПВП₄₀ (75 мМ) (№103). Электросинтезы проводились при $E = -0.65$ В. ВТ составляют 92%, а в присутствии ЦТАХ (75 мМ) снижается до 80%. Причиной пониженного значения ВТ является параллельное окисление хлорид-ионов на аноде, что подтверждается фактом уменьшения ВТ с увеличением концентрации хлорид ионов при введении ЦТАХ. Во всех электролизах в конечном счете образуются темные осадки. Увеличение массы катода составляет 0.2-0.4 мг. После завершения электролиза небольшое количество ионов золота остается в растворе, что приводит к увеличению пиков восстановления СВРQT⁴⁺. Недовосстановление ионов металла возможно при наличии дополнительных каналов расходования восстановленной формы медиатора, например, таких как взаимодействие с остаточным кислородом в системе. В анодной области регистрируется пики окисления Au⁰ в области 0.8 – 1.0 В в зависимости от используемого стабилизатора и времени выдерживания индикаторного электрода в электролизате без наложения потенциала и без перемешивания.

Образование Ag@СВРQT⁴⁺ и Au@СВРQT⁴⁺ не отражается на ЦВА-кривых. Но о связывании НЧ-М с СВРQT⁴⁺ ясно свидетельствуют результаты тестирования каталитической активности частиц. Каталитическая активность всех наноконпозитов М@СВРQT⁴⁺ в несколько раз ниже каталитической активности НЧ этих же металлов, полученных MV²⁺- медиаторным электросинтезом в тех же условиях (Рисунок 2.35, Таблица 2.4). Только в случае серебра уменьшение каталитической активности частиц коррелирует с изменениями в размерах НЧ-М, в случае Pd при практически одинаковом размере НЧ-Pd каталитическая активность Pd@СВРQT⁴⁺ меньше в 3.5 раза. Наибольшее влияние СВРQT⁴⁺ оказывает на каталитическую активность Au: она понижается примерно в 25 раз при том, что размер НЧ-Au в конпозите в 2 раза меньше, чем при MV²⁺- медиаторном получении.

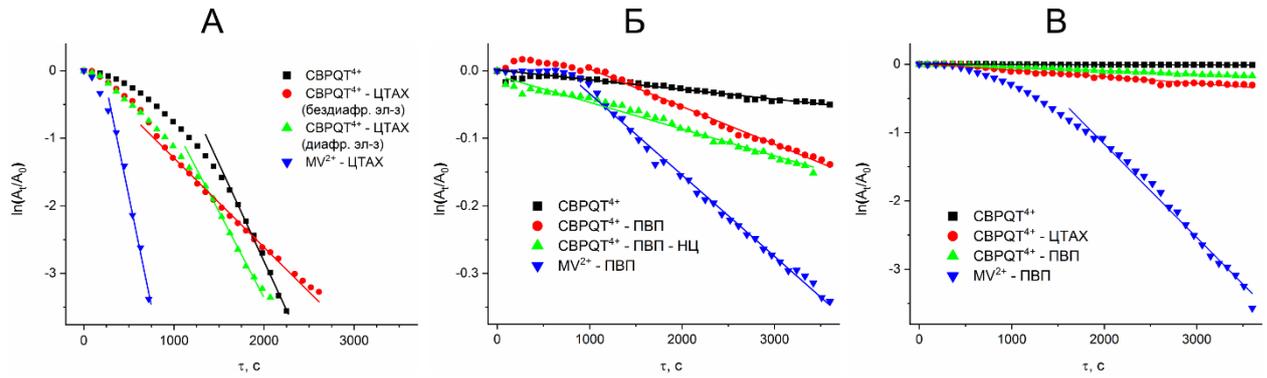


Рис. 2.35. Полулогарифмические кинетические кривые для реакции восстановления *p*-нитрофенола (0.1 мМ) борогидридом натрия (5.0 мМ), катализируемой НЧ (А) Pd, (Б) Ag, (В) Au, полученными в исследованных системах, где A_0 – оптическая плотность до добавления катализатора, A_t – текущая оптическая плотность; H_2O , 25°C

Таблица 2.4. Каталитическая активность НЧ-М, полученных СВРQT⁴⁺ и MV²⁺ медиаторными электросинтезами в одинаковых условиях

НЧ	Медиатор	Стабилизатор	№ электролиза (Табл. П1)	Размер НЧ-М (ПЭМ), нм	Каталитич. активность $c^{-1} M^{-1}$
Pd@СВРQT ⁴⁺	СВРQT ⁴⁺	ЦТАХ	№20	4.9 ± 2.9	$1.58 \cdot 10^2$
Pd	MV ²⁺	ЦТАХ	№8	5.9 ± 1.4	$5.62 \cdot 10^2$
Ag@СВРQT ⁴⁺	СВРQT ⁴⁺	ПВП ₄₀	№54	55 ± 26	$1.19 \cdot 10^1$
Ag	MV ²⁺	ПВП ₄₀	№45	24 ± 11	$2.57 \cdot 10^1$
Au@СВРQT ⁴⁺	СВРQT ⁴⁺	ПВП ₄₀	№103	50 ± 19	$1.23 \cdot 10^1$
Au	MV ²⁺	ПВП ₄₀	№95	95 ± 41	$3.16 \cdot 10^2$

На основании представленных результатов был сделан вывод, что СВРQT⁴⁺ покрывает поверхность НЧ Ag и Au. Учитывая размер полученных частиц металла, лишь ~ 1.5 % исходного количества СВРQT⁴⁺ хватает для полного покрытия НЧ-М мономолекулярным слоем. Такие изменения в концентрации СВРQT⁴⁺ не могут быть обнаружены методом ЦВА. Также высока вероятность, что полость макроциклов, связанных с НЧ-М, не остается пустой а заполняется атомами металла.

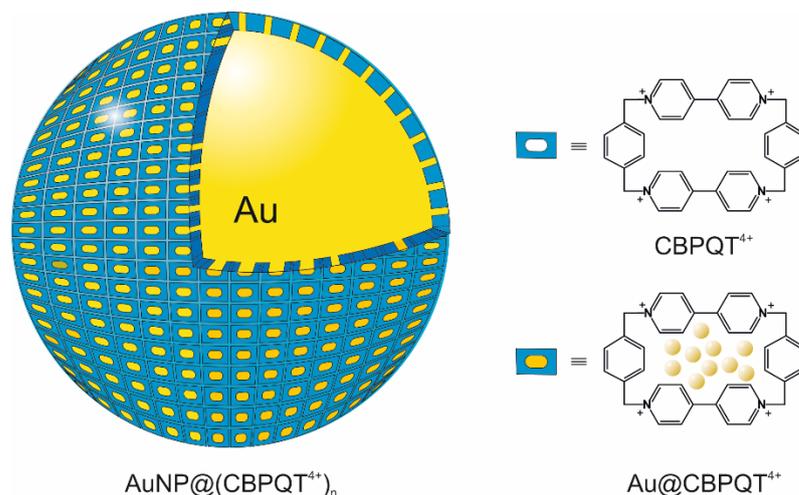


Схема 4. Предположительная структура наноконпозитов $\text{Au} @ \text{CBPQT}^{4+}$

В результате сравнения CBPQT^{4+} и MV^{2+} -медиаторных электросинтезов в одинаковых условиях было замечено, что CBPQT^{4+} также способствует агрегированию и осаждению частиц металла. Наличие двух виологеновых фрагментов у CBPQT^{4+} предоставляет возможность для многоточечного взаимодействия, поэтому CBPQT^{4+} выступает в качестве молекулярного клея для НЧ-М.

2.2.2. Антрацен

Виологеновые соединения показали свою эффективность в качестве медиаторов для получения металлов с невысоким значением равновесного потенциала редокс-пары $\text{M}^{z+}/(\text{M}^0)_n$ (Таблица П2). В попытках получить НЧ более активных металлов, например Co , в исследование в качестве медиатора был вовлечен антрацен [552]. Хорошо известно использование антрацена в качестве медиатора электрохимического восстановления органических субстратов и ионов металлов в апротонных средах [553-561]. Возможность восстановления ионов кобальта анион-радикалами антрацена была высказана ранее [559]. На основе этих работ для исследований выбрали среду ДМФА, в качестве фонового электролита использовали 0.1 М Bu_4NBF_4 или Bu_4NCl .

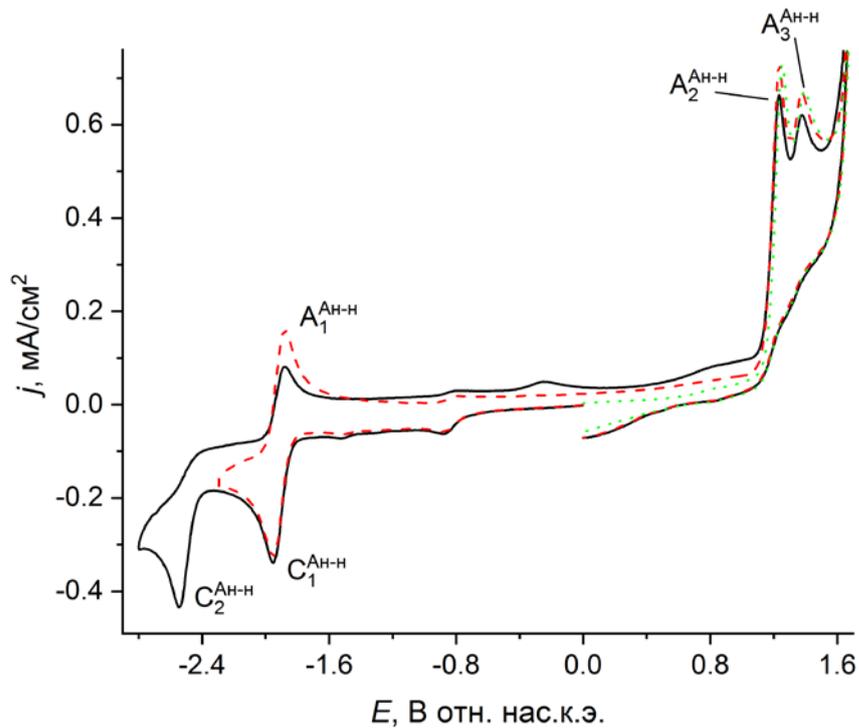


Рис. 2.36. ЦВА-кривые антрацена (1 мМ). Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4

На ЦВА-кривых антрацена, снятых на Cu -электроде, вне зависимости от выбора фонового электролита в катодной области потенциалов наблюдается два диффузионных одноэлектронных пика восстановления (Рисунок 2.36, Таблица П2), первый из которых обратим, а второй необратим. Согласно литературным данным [500, 559], при потенциалах первого пика образуется стабильный анион-радикал, при потенциалах второго – дианион, претерпевающий быстрые необратимые химические превращения. Антрацен восстанавливается практически на 1.5 В труднее MV^{2+} , соответственно восстанавливающая способность анион-радикала антрацена значительно превосходит катион-радикал MV^{2+} . В анодной области на фоне Bu_4NBF_4 регистрируется два плохо разделенных необратимых пика окисления. Первый пик ($E_{A1} = 1.27$ В) является доминирующим, а второй выражен слабо. При использовании в качестве фона Bu_4NCl потенциалы окисления антрацена не достигаются вследствие окисления хлорид ионов при $E = 0.8$ В.

Выбор фонового электролита влияет на потенциал восстановления ионов кобальта. Если на фоне Bu_4NBF_4 восстановление кобальта происходит легче медиатора ($E = -1.15$ В), то на фоне Bu_4NCl образуется комплексный дианион $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, восстанавливающийся труднее медиатора ($E = -2.22$ В) (Рисунок 2.37). Поэтому на данном примере мы смогли продемонстрировать оба варианта ЦВА-доказательства осуществления медиаторного восстановления.

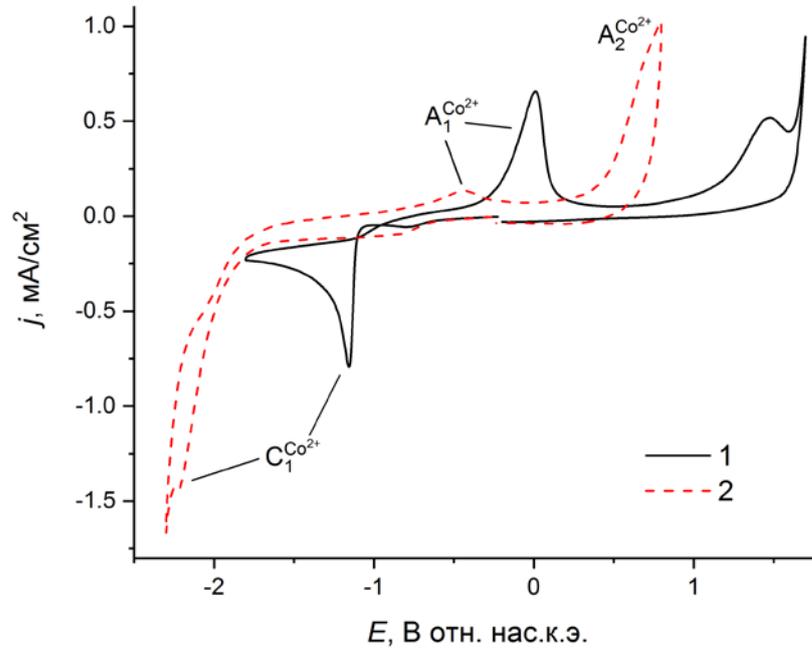


Рис. 2.37. ЦВА-кривые Co^{2+} в ДМФА на фоне 0.1 М (А) Bu_4NBF_4 и (Б) Bu_4NCl

В среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4 с применением метода микроэлектролиза было показано, что при продолжительном генерировании анион-радикалов антрацена при $E = -2.1$ В металлический кобальт в заметных количествах не осаждается на поверхности электрода. Поэтому на ЦВА мы перестаем регистрировать пик реокисления этих частиц. К тому же происходит снижение пика восстановления Co^{2+} за счет обеднения приэлектродного слоя ионами Co^{2+} вследствие их восстановления (Рисунок 2.38).

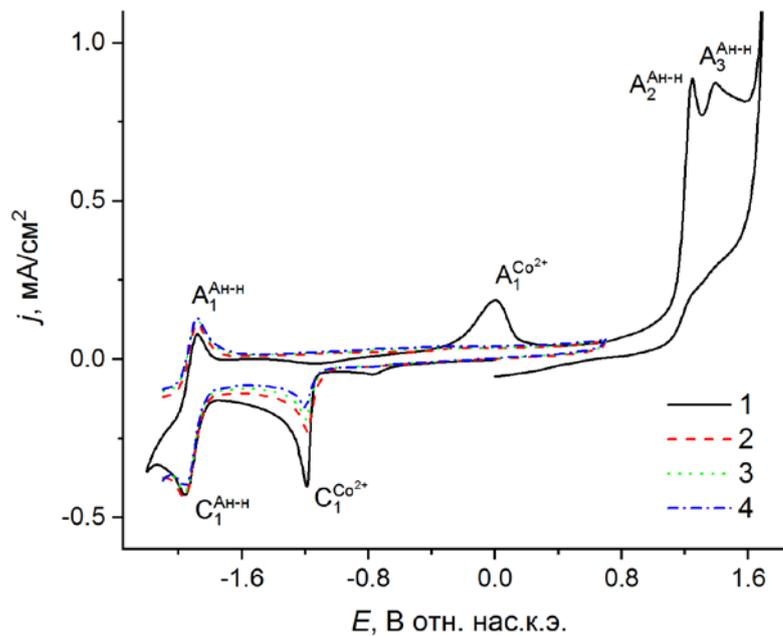


Рис. 2.38. ЦВА-кривые системы антрацен (1 мМ) – Co^{2+} (1 мМ): 1) исходный раствор; после выдерживания электрода при $E = -2.1$ В в течение 2) 1 мин, 3) 2 мин, 4) 3 мин.
Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4

На эффективное медиаторное восстановление в среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NCl указывает прирост первого пика восстановления антрацена с увеличением концентрации $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ в системе. Отсутствие дополнительных пиков восстановления $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ на ЦВА свидетельствует о высокой скорости медиаторного восстановления близкой к скорости диффузии комплексного дианиона к поверхности электрода (Рисунок 2.39).

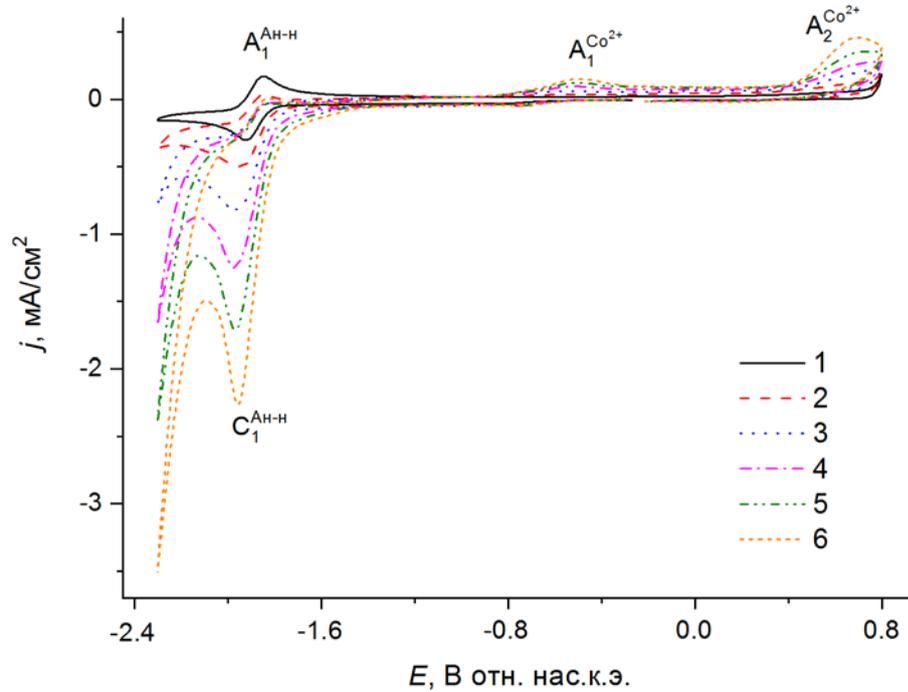


Рис. 2.39. ЦВА-кривые системы антрацен (1 мМ) – $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ при разных концентрациях Co^{2+} , мМ: 1) 0, 2) 1, 3) 2, 4) 3, 5) 4, 6) 5. Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NCl

Электросинтез НЧ-Со проводился в условиях бездиафрагменного электролиза с использованием «жертвенного» кобальтового анода (№119). В качестве фонового электролита был выбран Bu_4NCl , поскольку хлоридная среда способствует растворению металлического кобальта. После пропускания количества электричества, соответствующего 2 F/моль антрацена, масса кобальтового анода уменьшилась в соответствии с законом Фарадея для двухэлектронного растворения Со до Со(II). Полученный раствор был гомогенный темно-коричневого цвета. После электролиза пик восстановления антрацена на ЦВА не меняется, появляется пик окисления (Co^0_{n}) при $E = -0.11$ В (Рисунок 2.40). Все эти факты свидетельствуют об успешности медиаторного электросинтеза НЧ-Со. Но подтвердить это другими физико-химическими методами нам не удалось, поскольку при контакте с воздухом происходит окисление частиц. Визуально это проявляется в стремительном осветлении системы и конечным окрашиванием в темно-зеленый цвет. На ЦВА такой системы в анодной области также регистрируется пик, но уже при более анодных значениях потенциала $E_A = 0.21$ и меньшей интенсивности.

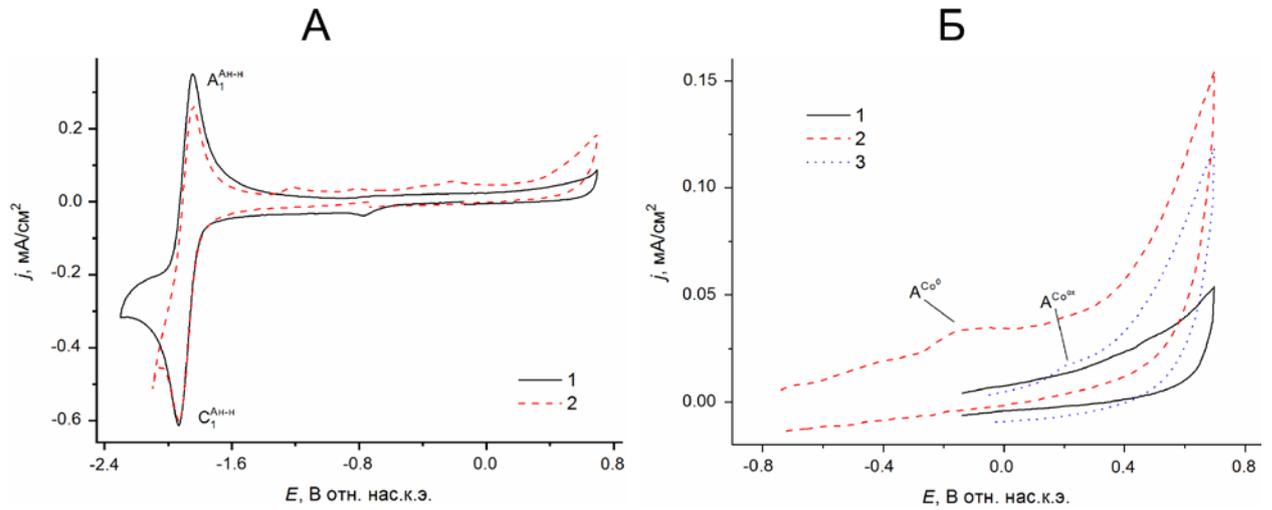


Рис. 2.40. ЦВА-кривые системы антрацен (2 мМ) – Co^0 , записанные с начальной разверткой потенциала в (А) катодную и (Б) анодную сторону 1) до и 2) после электролиза при $E = -2.3$ В ($Q = 2$ F/ моль антрацена), 3) через 1 час после электролиза. Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NCl

2.2.3. Кислород

Использование молекулярного кислорода в качестве медиатора восстановления ранее еще не было описано. Для многих кислород воспринимается как типичный окислитель, и возможность его использования для восстановления ионов металлов является оригинальным решением [562-566]. Применение кислорода в качестве реагента является экологически привлекательным, исключает необходимость в очистки НЧ-М от него и в работе в инертной атмосфере.

Обратимое восстановление кислорода возможно только в апротонных средах. Поэтому для проведения электросинтезов подходят только такие растворители. На ЦВА-кривых молекулярного кислорода, растворенного в среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NCl (Bu_4NPF_6 для Ag) в обычных условиях при контакте с воздухом, в полном соответствии с литературными данными [500] фиксируется два пика восстановления (Рисунок 2.41, Таблица П2). Первый из них является химически обратимым, а второй – необратимым. При потенциалах первого пика $E = -0.96$ В происходит перенос одного электрона с образованием анион-радикала кислорода $\text{O}_2^{\cdot-}$, или по-другому супероксид иона. Из сравнения высот пика восстановления кислорода и пика одноэлектронного восстановления MV^{2+} в тех же условиях следует, что концентрация растворенного в ДМФА кислорода составляет ~ 3.2 мМ. Такой концентрации медиатора вполне достаточно, и необходимости дополнительного барботирования O_2 нет. При потенциалах второй ступени образуется дианион O_2^{2-} , который быстро вступает в необратимые химические реакции.

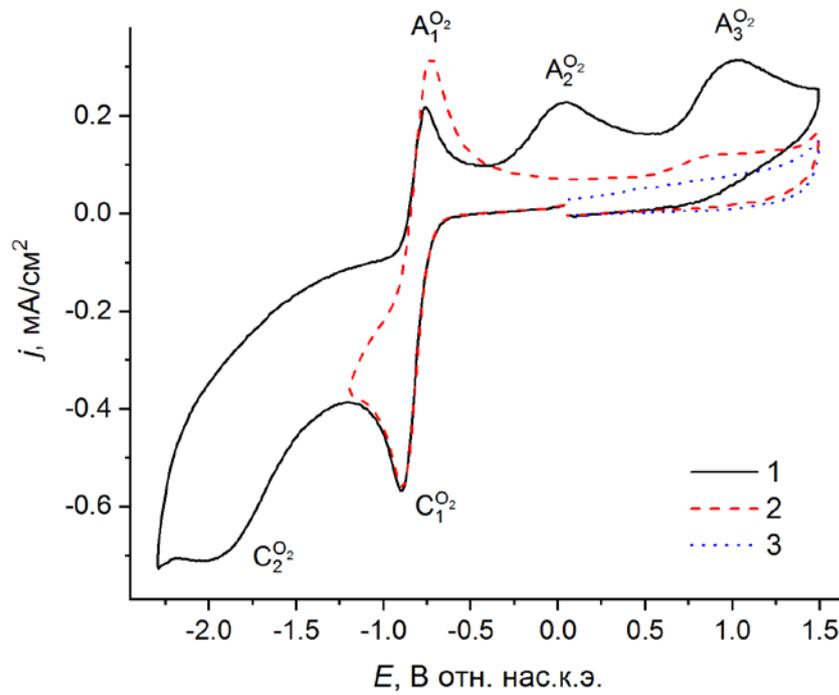


Рис. 2.41. ЦВА-кривые O_2 (~ 3.2 мМ) с начальной разверткой потенциала в катодную (1, 2) и анодную области (3). Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NPF_6

В качестве прекурсоров НЧ-М использовались $AuCl$ [562], $AgNO_3$ [563], $PdCl_2$ [563]. Восстановление Au^+ , Ag^+ происходит при -0.08 , 0.07 В соответственно, на ЦВА $[PdCl_4]^{2-}$ регистрируется 2 пика, первый из которых при -0.78 В соответствует восстановлению $PdCl_2$, а второй при -1.65 В - восстановлению $[PdCl_4]^{2-}$. Морфология ЦВА-кривых смеси O_2 с Au^+ (Ag^+) соответствует аддитивной кривой отдельно взятых компонентов, аддитивной величине равна и сумма токов пиков восстановления Au^+ (Ag^+) и O_2 по первой ступени (Рисунок 2.42). Это означает, что при потенциалах первого пика восстановления кислорода происходит количественное восстановление и Au^+ (Ag^+) до Au^0 (Ag^0) и O_2 до $O_2^{\cdot-}$. Однако ЦВА-кривые не дают ответа на вопрос, каким образом восстанавливается прекурсор металла: медиаторно или непосредственно на электроде.

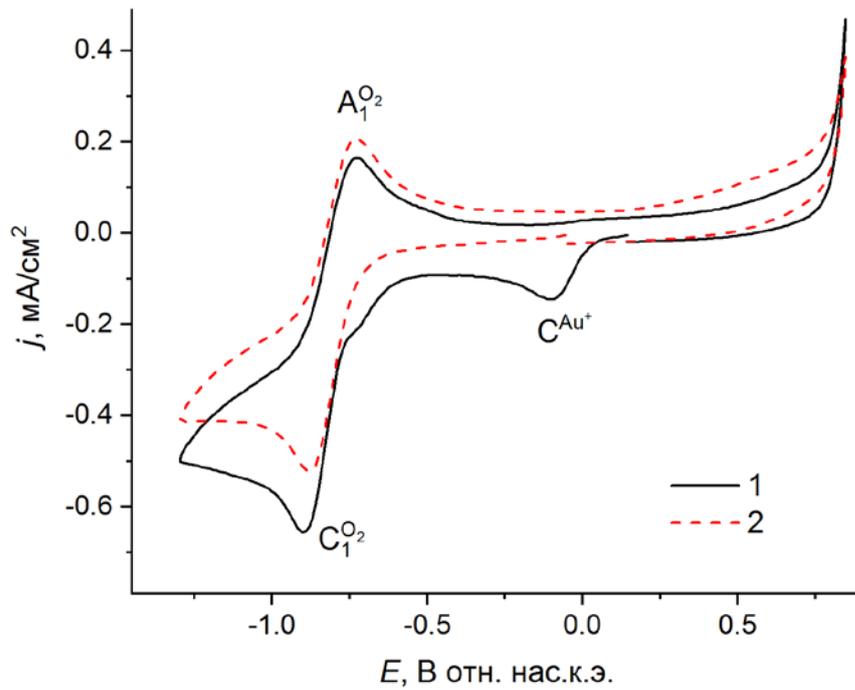


Рис. 2.42. ЦВА-кривые O_2 (~ 3.2 мМ) – Au^+ (1.5 мМ) – ПВП₄₀ (75 мМ) 1) до и 2) после электролиза при $E = -1.10$ В ($Q = 1.0$ F/моль в расчете на $AuCl$). Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NPF_6

Подсчет количества металлического Ag , осажденного на электроде в ходе записи ЦВА и микроэлектролизов при потенциале восстановления Ag^+ ($E =$ от -0.20 до -0.35 В) и медиатора ($E = -1.20$ В) (Таблица 2.5), показал, что в ходе медиаторного восстановления $Ag^+ Ag^0$ образуется практически количественно в объеме раствора. Лишь единицы процентов генерируемого Ag^0 осаждаются на электроде. Вместе с тем при увеличении времени генерирования $O_2^{\cdot-}$ на ЦВА кривых появляются дополнительные пики реокисления, по потенциалам соответствующие окислению продуктов необратимой реакции восстановленных форм кислорода (Рисунок 2.43). Кратковременная стабильность $O_2^{\cdot-}$ позволяет проводить процесс только в условиях диафрагменного электролиза, поскольку генерирование Ag^+ *in situ* за счет растворения серебряного анода увеличивает время контакта реагентов, и тем самым увеличивает вероятность гибели $O_2^{\cdot-}$ в нецелевой реакции.

Таблица 2.5. Режимы восстановления ионов Ag^+ в условиях ЦВА и микроэлектролиза и характеристики образующегося Ag_{dep} в среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NPF_6

Медиатор	Восстановление Ag^+			Характеристики Ag_{dep}			
	режим	E^a , В	τ^b , мин	диапазон E при расчете Q_{ox} , В	Q_{ox} , мА/см ² · с	m_{dep} , мкг	ВТ, %
В отсутствие ПВП₄₀							

-	ЦВА	-0.35	-	0.29-1.00	1.50	1.68	95
	микроэлектролиз	-0.35	1	0.29-1.00	3.71	4.14	95
		-0.35	3	0.29-1.00	7.10	7.95	95
O ₂	ЦВА	-0.25	-	0.28-1.00	1.32	1.45	100
		-1.20	-	0.20-1.00	0.80	0.89	-
	микроэлектролиз	-0.25	1	0.29-1.00	3.22	3.58	98
		-0.25	3	0.29-1.00	5.71	6.38	93
		-1.20	1	0.40-0.75	0.11	0.12	3
		-1.20	3	0.40-0.75	0.16	0.18	2
В присутствии ПВП₄₀ (8.3 г/л)							
O ₂	ЦВА	-0.20	-	0.29-1.00	1.80	2.01	90
		-1.15	-	0.20-1.00	1.93	2.13	-
	микроэлектролиз	-0.20	1	0.29-1.00	4.22	4.70	83
		-0.20	3	0.29-1.00	7.83	8.73	80
		-1.15	1	0.40-0.75	0.08	0.09	1
		-1.15	3	0.40-0.75	0.07	0.08	0.7

^a Потенциал реверса в ЦВА или потенциал микроэлектролиза; ^б Время микроэлектролиза

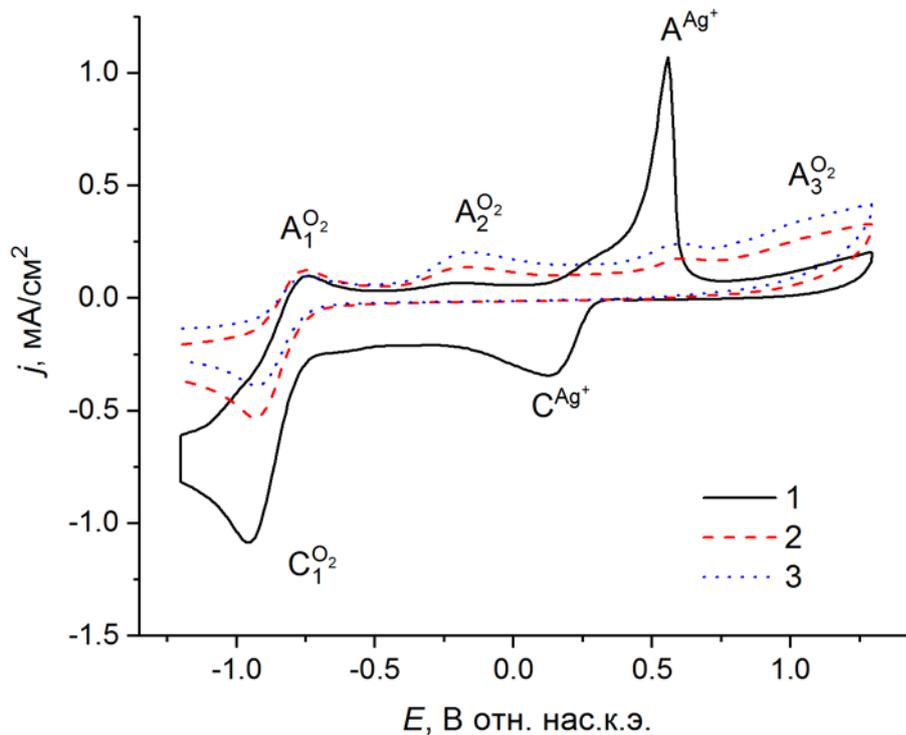


Рис. 2.43. ЦВА-кривые системы O₂ (~3.2 mM) – Ag⁺ (1.5 mM) после выдержки электрода при E = -1.20 В (б) в течение мин: 1) 0, 2) 1, 3) 3. Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu₄NPF₆

В системе $[\text{PdCl}_4]^{2-} - \text{O}_2$ ожидаемого каталитического прироста пика восстановления O_2 на ЦВА нет. Очевидно, что во временной шкале записи ЦВА-кривых O_2 -медиаторное восстановление $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ с заметной скоростью не происходит. Тем не менее кинетического и термодинамического ограничения восстановления PdCl_2 анион-радикалами кислорода нет, поэтому в условиях электролиза медиаторный синтез может быть осуществим.

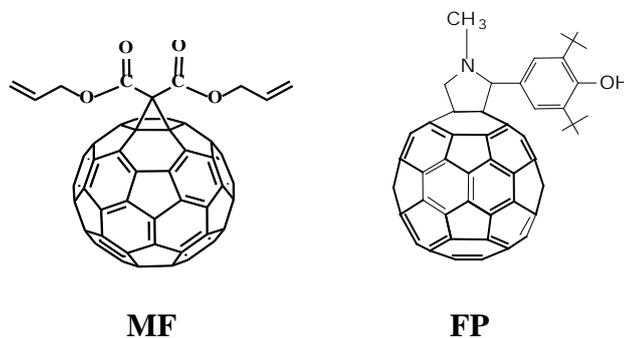
Электросинтезы НЧ всех металлов проводились в присутствии ПВП₄₀ при $E = -1.00 \div -1.10$ В, были пропущены теоретически рассчитанные количества электричества. На ЦВА кривых, снятых после электросинтезов НЧ-Ag (№56) и НЧ-Au (№104) (Рисунок 2.42) присутствуют только пики, соответствующие медиатору O_2 . После электросинтеза НЧ-Pd (№22), 13% PdCl_2 остается в растворе, увеличение времени электролиза не приводит к снижению пиков восстановления. Примечательно, что электролизаты в случае золота и палладия во время и после электролиза визуально не меняются. Центрифугирование этих растворов не приводит к образованию осадков. Это свидетельствует об ультрамалых размерах полученных частиц металлов. Окрашивание растворов происходит в дальнейшем при выдерживании раствора в течении нескольких дней в темном месте.

Таким образом, кислород может быть использован в качестве медиатора для электросинтеза НЧ-М в апротонных средах в условиях диафрагменного электролиза. Вероятная гибель анион-радикалов кислорода в результате их участия в необратимых побочных реакциях компенсируется растворением новых порций кислорода из воздуха, но может привести к увеличенным затратам электричества.

2.2.4. Фуллерены

Способность принимать до шести электронов на молекулу с образованием стабильных моно- и мультианионов [567-572] делает фуллерены и их производные привлекательными для использования в качестве медиаторов в электросинтезе НЧ-М. Анион-радикалы и дианионы фуллеренов и их производных не протонируются такими донорами протонов как вода и фенол [572-576]. Следовательно, фуллерены и их производные могут выполнять функцию медиаторов при потенциалах генерирования этих анионных частиц не только в апротонных, но и в умеренно протонодонорных средах. Это существенно расширяет границы их применения как медиаторов. Синтетический потенциал фуллеренов и их производных как медиаторов раскрыт далеко не полностью, известны лишь отдельные работы по изучению медиаторных свойств фуллеренов C_n при потенциалах генерирования анион-радикалов $\text{C}_n^{\bullet-}$, дианионов C_n^{2-} и радикал-трианионов $\text{C}_n^{\bullet 3-}$ в процессах электровосстановления органических соединений [577-591], кислорода [592], нитрит-ионов [593].

В исследования были вовлечены фуллерены C_{60} [594-596], C_{70} [595, 597], а также производные фуллерена 61-бис(аллил)-61-(карбонил)метано[60]фуллерена (**MF**) [597] и N-метил-2-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)фуллерено- C_{60} -[1,2-с]пирролидина (**FP**) [597].



Были проведены исследования по получению НЧ-Au в средах *o*-дихлорбензол (ДХБ) - ДМФА (2:1)/ 0.1 М Bu_4NCl [594], толуол-ДМФА (2:1)/ 0.1 М Bu_4NCl [597] и НЧ-Ag в средах толуол-ДМФА (2:1 или 3:1)/ 0.1 М Bu_4NPF_6 [595]. В этих средах в доступной области потенциала можно зарегистрировать до 4 диффузионно контролируемых обратимых пиков восстановления фуллеренов (Рисунок 2.44). Изучалась возможность использования данных соединений в качестве медиатора при потенциалах генерирования анион радикалов. Поэтому далее будут обсуждаться характеристики только первых пиков восстановления и реокисления. Все фуллерены восстанавливаются при близких значениях потенциалов. Потенциалы восстановления сдвигаются в катодную область в ряду C_{70} (-0.30 В), MF (-0.34 В), C_{60} (-0.38 В), FP (-0.44 В) (Таблица П2); ΔE между крайними значениями составляет всего 0.14 В. Генерированные анион-радикалы в выбранных средах стабильны, на электроде не адсорбируются, о чем свидетельствует неизменность характеристик его пиков на ЦВА, записанных после выдерживания электрода при потенциалах первого пика восстановления. Восстановление Au(I) в этой среде происходит при $E = -0.03$ В, обратный пик реокисления металлического золота в доступной области не регистрируется, восстановление Ag(I) происходит при 0.37 В, осажденный металл окисляется при $E = 0.75$ В (Таблица П3).

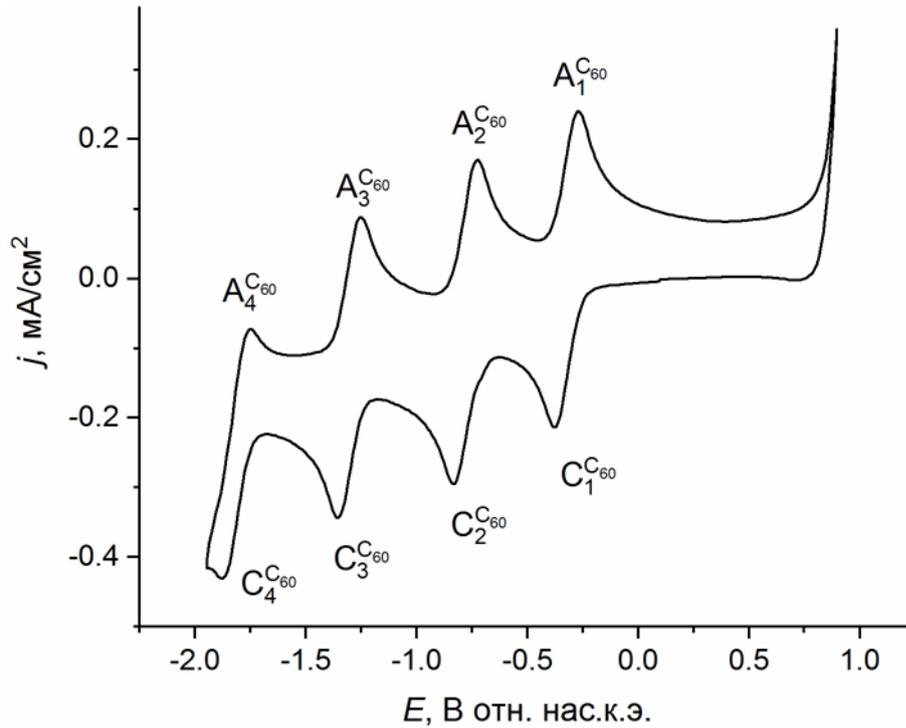


Рис. 2.44. ЦВА-кривая C_{60} (1.3 мМ). Среда: ДХБ-ДМФА (2:1)/ 0.1 М Bu_4NCl

ЦВА кривые смеси фуллерена и $AuCl$ представляют собой аддитивную кривую отдельно взятых компонентов. Об отсутствии взаимодействия между веществами также свидетельствуют и данные УФ-Вид, на которых регистрируются идентичные спектры фуллерена в отсутствие и присутствии $AuCl$ (Рисунок 2.45).

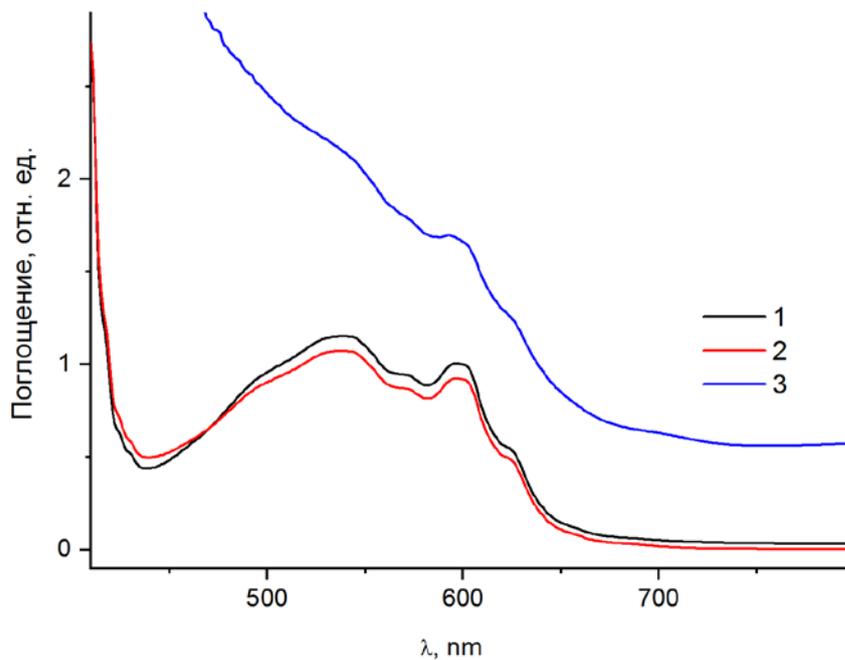


Рис. 2.45. Спектр поглощения в УФ и видимой области C_{60} (1.3 мМ) (1), системы C_{60} (1.3 мМ) – $AuCl$ (1.0 мМ) до (2) и после (3) электролиза при $E = -0.4$ В ($Q = 1.0$ F/моль в расчете на $AuCl$). Среда: ДХБ-ДМФА (2:1)/ 0.1 М Bu_4NCl

Реокисление металлического золота в доступной области не регистрируется. В таких случаях вывод о реализации медиаторного процесса можно сделать на основе наблюдения пика восстановления ионов золота на обратной ветви ЦВА кривой, записанной с начальной развёрткой потенциалов в анодную область после выдерживания электрода при потенциалах восстановления иона металла и медиатора. В первом случае выдерживание $E = -0.10$ В приводит к небольшому снижению обсуждаемого пика вследствие обеднения приэлектродной зоны ионами Au^+ (Рисунок 2.46А). Причиной увеличения толщины диффузионного слоя является невозможность окисления адсорбированного на электроде металла в доступной области потенциалов. Во втором случае при выдерживании $E = -0.40$ В в течение тех же периодов времени снижение пика восстановления Au^+ выражено гораздо сильнее (Рисунок 2.46Б). Генерированный при данных потенциалах анион-радикал переходит в раствор и восстанавливает там Au^+ , уменьшая его приэлектродную концентрацию. При увеличении времени генерирования анион-радикалов до 3 мин пик восстановления Au^+ совсем исчезает. Вышеописанное справедливо для фуллеренов C_{60} , MF и FP. Генерирование $\text{C}_{70}^{\bullet-}$, по непонятным нам причинам, наоборот, приводит к возрастанию обсуждаемого пика восстановления Au^+ .

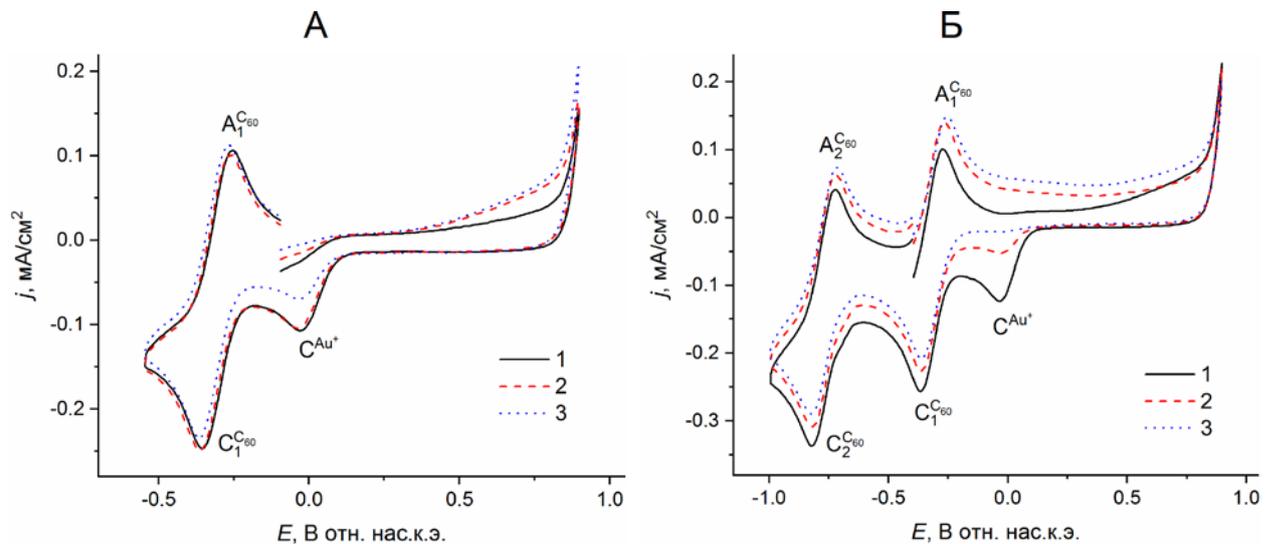


Рис. 2.46. ЦВА-кривая системы C_{60} (1.3 мМ) – AuCl (1 мМ) после выдерживания потенциала (А) $E = -0.10$ В и (Б) $E = -0.40$ В в течение: 0 (1), 1 (2) и 3 (3) мин.
Среда: ДХБ-ДМФА (2:1)/ 0.1 М Bu_4NCl

Тем не менее, электросинтезы НЧ-Аи были проведены с использованием всех фуллеренов в условиях диафрагменного электролиза: с C_{60} (№107) в среде ДХБ-ДМФА (2:1)/ 0.1 М Bu_4NCl и с C_{70} (№108), MF (№109) и FP (№110) в среде толуол-ДМФА (2:1)/ 0.1 М Bu_4NCl . После пропускания теоретически вычисленного количества электричества исходный раствор, окрашенный в фиолетовый цвет фуллеренов, становится темно-коричневым (C_{60}), либо не изменяется (C_{70}), либо цвет раствора становится более насыщенным (MF и FP). Во всех случаях

после электролиза на ЦВА пик восстановления Au^+ исчезает, наблюдается небольшое снижение токов пиков фуллеренов, а в случае C_{70} происходит раздвоение его пика восстановления (Рисунок 2.47). Изменения в сигналах фуллеренов происходят, как показали дальнейшие результаты исследования полученных частиц, из-за образования нанокompозитов металл-фуллерен.

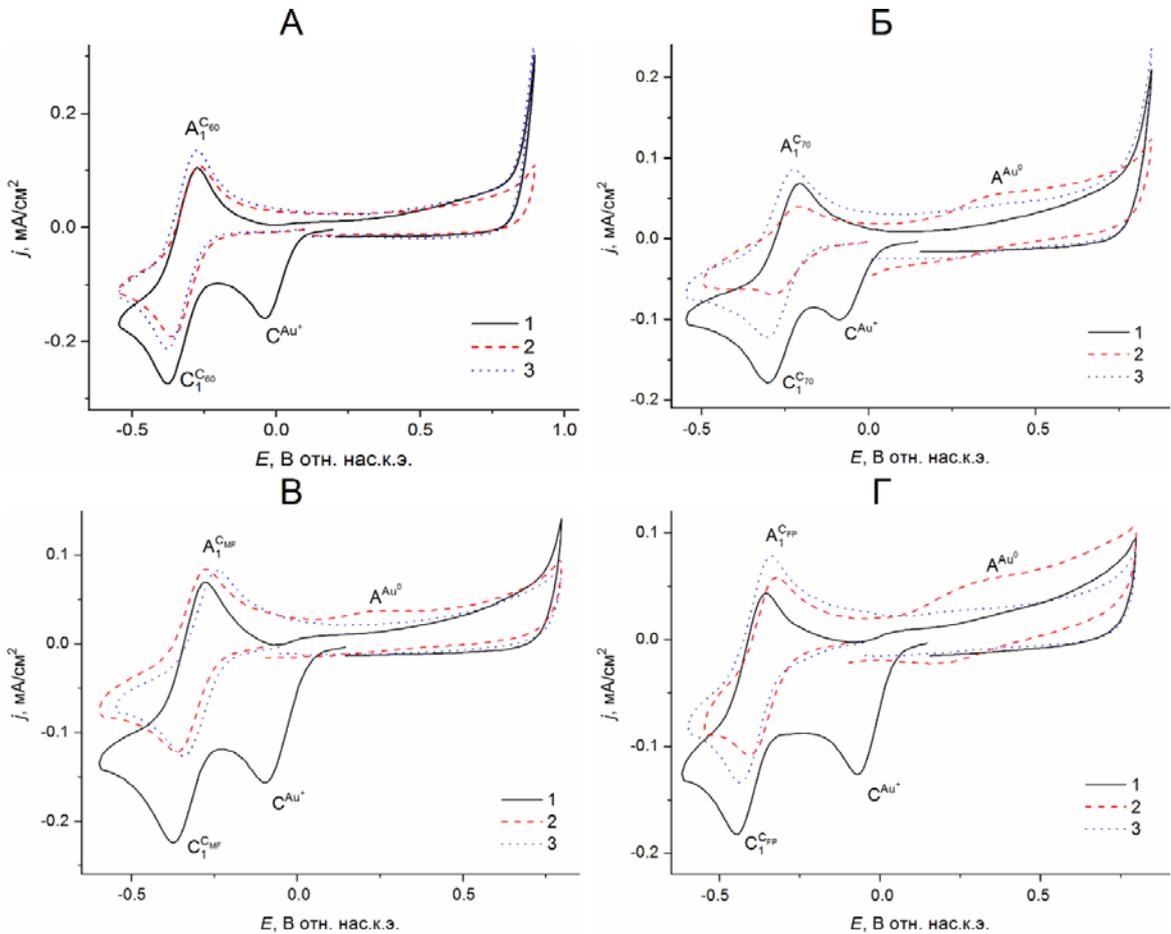


Рис. 2.47. ЦВА-кривые для систем фуллерен – AuCl (1.0 мМ), где фуллерен соответствует (А) C_{60} (1.3 мМ), (Б) C_{70} (0.7 мМ), (В) MF (0.7 мМ), (Г) FP (0.7 мМ) до электролиза (1), после эл-за при потенциале первого пика восстановления фуллерена (2), ЦВА раствора отдельно взятого фуллерена (3)

Возможность фуллерен-медиаторного получения НЧ-Аг была изучена с использованием C_{60} (№66-69) и C_{70} (№71-74) в качестве медиаторов в среде толуол-ДМФА (2:1 или 3:1)/ 0.1 М Bu_4NPF_6 . Подсчет количества металла осажденного на электроде при различных режимах снятия ЦВА без и с предварительным выдерживанием потенциалов восстановления иона металла и медиатора подтвердил осуществление медиаторного восстановления (Таблица 2.6).

Возможность фуллерен-медиаторного получения НЧ-Аг была изучена с использованием C_{60} (№66-69) и C_{70} (№71-74) в качестве медиаторов в среде толуол-ДМФА (2:1 или 3:1)/ 0.1 М Bu_4NPF_6 . Подсчет количества металла осажденного на электроде при различных режимах снятия

ЦВА без и с предварительным выдерживанием потенциалов восстановления иона металла и медиатора подтвердил осуществление медиаторного восстановления (Таблица 2.6).

Таблица 2.6. Режимы восстановления ионов Ag^+ в среде толуол-ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4 и характеристики осажденного на электроде Ag . Ag^+ - 1.5 мМ, C_{60} - 2 мМ, C_{70} - 0.7 мМ, ПВП₄₀ - 8.3 г/л.

Медиатор	Восстановление Ag^+			Характеристики Ag_{dep}			
	режим	E^a , В	τ^6 , мин	диапазон E при расчете Q_{ox} , В	Q_{ox} , мкА·с	m , мкг	ВТ, %
В отсутствие ПВП₄₀							
-	ЦВА	-0.25	-	0.23-1.30	138.78	0.15	80
	микроэлектролиз	-0.25	1	0.23-1.30	265.67	0.30	
		-0.25	3	0.23-1.30	785.22	0.88	
C_{60}	ЦВА	-0.10	-	0.23-1.30	68.29	0.08	54
		-0.66	-	0.23-1.30	46.28	0.05	
	микроэлектролиз	-0.10	1	0.23-1.30	136.41	0.15	
		-0.10	3	0.23-1.30	257.37	0.29	
		-0.66	1	0.23-1.30	13.38	0.01	
		-0.66	3	0.23-1.30	13.08	0.01	
C_{70}	ЦВА	-0.21	-	0.23-1.30	84.56	0.09	66
		-0.48	-	0.23-1.30	80.26	0.09	
	микроэлектролиз	-0.21	1	0.23-1.30	153.70	0.17	
		-0.21	3	0.23-1.30	278.20	0.31	
		-0.48	1	0.23-1.30	30.93	0.03	
		-0.48	3	0.23-1.30	23.91	0.02	
В присутствии ПВП₄₀ (8.3 г/л)							
-	ЦВА	-0.15	-	0.23-1.30	61.26	0.07	58
	микроэлектролиз	-0.15	1	0.23-1.30	107.96	0.12	
		-0.15	3	0.23-1.30	185.77	0.21	
C_{60}	ЦВА	-0.10	-	0.23-1.30	54.04	0.06	62
		-0.75	-	0.23-1.30	30.13	0.03	
	микроэлектролиз	-0.10	1	0.23-1.30	95.49	0.10	
		-0.10	3	0.23-1.30	157.63	0.17	
		-0.75	1	0.23-1.30	8.18	0.009	

		-0.75	3	0.23-1.30	7.47	0.008	
С ₇₀	ЦВА	-0.15	-	0.23-1.30	41.54	0.05	59
		-0.55	-	0.23-1.30	29.92	0.03	
	микроэлектролиз	-0.15	1	0.23-1.30	64.64	0.07	
		-0.15	3	0.23-1.30	95.99	0.11	
		-0.55	1	0.23-1.30	7.30	0.008	
		-0.55	3	0.23-1.30	7.32	0.008	

^a Потенциал микроэлектролиза или реверса отн. нас.к.э.; ^б время микроэлектролиза

Препаративные электросинтезы НЧ-Ag были проведены в отсутствие и присутствии стабилизатора ПВП₄₀ в условиях бездиафрагменного электролиза с *in situ* генерированием Ag⁺ в результате анодного растворения металлического серебра или изначальным введением Ag⁺ в виде растворимой соли AgNO₃. Электросинтезы проводились при потенциалах первого пика восстановления фуллеренов E = -0.43 ÷ -0.68 В. Исходные растворы фиолетовый С₆₀ и красно-коричневый С₇₀ во всех случаях в конце электролиза стали черно-коричневыми. В отсутствие ПВП₄₀ растворы были мутными, а в его присутствии – гомогенными. Убыль веса Ag-анода в бездиафрагменных электролизах составила от 131 до 163 %. На ЦВА растворов после электролиза явно выраженные пики восстановления ионов Ag⁺ и окисления НЧ-Ag отсутствуют, хотя в некоторых случаях и фиксируется небольшой подъем тока в области потенциалов окисления металлического серебра (0.5 ÷ 0.6 В). ЦВА характеристики фуллеренов после электролиза в основном соответствуют отдельно взятому соединению. Исключение составляет С₇₀ – медиаторные диафрагменные электролизы. После электролиза перед первым пиком восстановления С₇₀ появляется предпик, интенсивность которого в присутствии ПВП₄₀ ниже, а в отсутствие – выше (Рисунок 2.48). Суммарный ток предпика и последующего пика соответствует исходной концентрации С₇₀, поэтому появление предпика возможно связано с восстановлением С₇₀, связанного с НЧ-Ag.

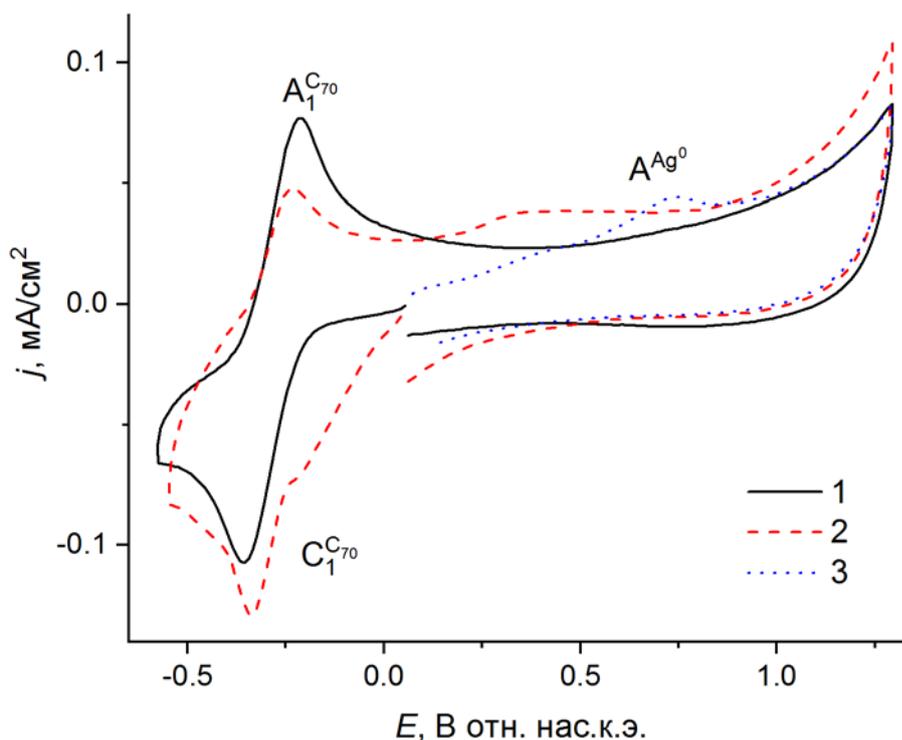


Рис. 2.48. ЦВА-кривые C_{70} (0.7 мМ) (1) и системы C_{70} (0.7 мМ) – $AgNO_3$ (1.5 мМ) после электролиза при $E = -0.43 \div -0.68$ В ($Q = 1$ F/моль в расчете на $AgNO_3$) с разверткой потенциала в катодную (2) и анодную (3) область. Среда: толуол-ДМФА (3:1)/ 0.1 М Bu_4NPF_6

2.2.5. Металлокомплексные соединения

В качестве медиаторов для водной среды были использованы трехзарядные комплексы Cr(III) и Co(III) $[Cr(bipy)_3]^{3+}$, $[Co(bipy)_3]^{3+}$ и $[Co(sep)]^{3+}$ в виде солей $[Cr(bipy)_3](ClO_4)_3$, $[Co(bipy)_3](ClO_4)_3$ и $[Co(sep)]Cl_3$ [598]. На вольтамперограммах в соответствии с литературными данными [599] для $[Co(sep)]^{3+}$ наблюдается один, а для $[Cr(bipy)_3]^{3+}$, $[Co(bipy)_3]^{3+}$ два пика восстановления. Восстановление этих металлокомплексов по первой ступени происходит электрохимически обратимо в близкой области потенциалов и обусловлен внутрисферным переносом одного электрона на центральный ион $M(III) \rightarrow M(II)$. При медиаторном восстановлении будет происходить внешнесферный перенос одного электрона и скорость процесса будет определяться потенциалом редокс системы $M(III)/M(II)$. Легче всего восстанавливается $[Co(bipy)_3]^{3+}$, $[Cr(bipy)_3]^{3+}$ и $[Co(sep)]^{3+}$ восстанавливаются на 0.55 и 0.64 В труднее, соответственно (таблица П2). Токи пиков восстановления лимитируются скоростью диффузии металлокомплексов к поверхности электрода.

Была исследована возможность использования этих соединений в качестве медиаторов для получения НЧ-Ag. Были использованы различные прекурсоры НЧ-M: ионы Ag^+ в виде растворимой соли $AgNO_3$ для $[Cr(bipy)_3]^{3+}$; ионы Ag^+ , генерированные *in situ* в результате

анодного растворения металлического серебра, для $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$; и малорастворимая соль AgCl для $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$.

В случае $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ медиаторное восстановление AgCl проявляется на ЦВА в виде двухкратного прироста тока диффузионного пика восстановления $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ до $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$ после введения AgCl (Рисунок 2.49). Для доказательства осуществления медиаторного восстановления Ag^+ в случае двух других металлокомплексов провели сравнительную оценку количества металла, адсорбирующегося на поверхности электроде при выдерживании потенциала восстановления металла и медиатора. В таблице 2.7 представлены результаты.

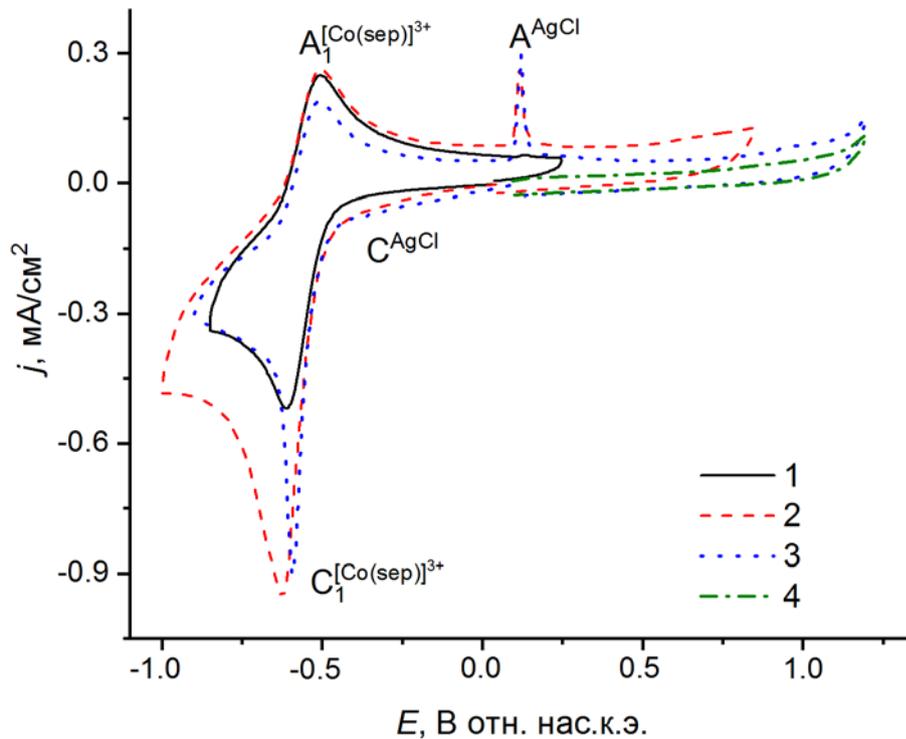


Рис. 2.49. ЦВА-кривые $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ (2 мМ) (1), системы $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ (2 мМ) – AgCl (1.5 мМ) в отсутствие (2) и в присутствии ПВП₄₀ (75 мМ) (3, 4) с начальной разверткой потенциала в катодную (1–3) и анодную области (4). Среда: $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$

Таблица 2.7. Режимы восстановления ионов Ag^+ в условиях ЦВА и микроэлектролиза и характеристики образующегося Ag_{dep} в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaClO}_4$.

Медиатор	Восстановление Ag^+			Характеристики Ag_{dep}			
	режим	E^a , В	τ^b , мин	диапазон E при расчете Q_{ox} , В	Q_{ox} , $\text{mA/cm}^2 \cdot \text{c}$	m , мкг	$\text{BT}_{\text{эл}}$, %
В отсутствие ПВП₄₀							
-	ЦВА	-0.35	-	0.29-1.00	2.06	2.30	80
	микроэлектролиз	-0.35	1	0.29-1.00	4.35	4.86	80
		-0.35	3	0.29-1.00	8.51	9.52	80

[Cr(bipy) ₃] ³⁺	ЦВА	-0.30	-	0.29-1.00	3.70	4.14	85
		-0.75	-	0.29-1.00	4.08	4.57	-
	микроэлектролиз	-0.30	1	0.29-1.00	12.11	13.55	100
		-0.30	3	0.29-1.00	24.30	27.19	100
		-0.75	1	0.29-1.00	2.35	2.63	23
		-0.75	3	0.29-1.00	4.33	4.85	22
[Co(bipy) ₃] ³⁺	ЦВА	0.10	-	0.29-1.00	0.53	0.59	95
		-0.10	-	0.29-1.00	1.57	1.75	-
	микроэлектролиз	0.10	1	0.29-1.00	2.56	2.87	87
		0.10	3	0.29-1.00	9.22	10.3	87
		-0.10	1	0.29-1.00	4.15	4.64	76
		-0.10	3	0.29-1.00	4.70	5.26	44
В присутствии ПВП₄₀ (8.3 г/л)							
[Cr(bipy) ₃] ³⁺	ЦВА	-0.30	-	0.29-1.00	2.37	2.65	86
		-0.75	-	0.29-1.00	2.48	2.78	-
	микроэлектролиз	-0.30	1	0.29-1.00	7.53	8.43	100
		-0.30	3	0.29-1.00	13.70	15.33	100
		-0.75	1	0.25-0.55	0.13	0.14	2
		-0.75	3	0.25-0.55	0.10	0.11	1
[Co(bipy) ₃] ³⁺	ЦВА	0.10	-	0.29-1.00	0.84	0.94	90
		-0.10	-	0.29-1.00	1.11	1.24	-
	микроэлектролиз	0.10	1	0.29-1.00	2.70	3.02	99
		0.10	3	0.29-1.00	6.08	6.80	100
		-0.10	1	0.29-1.00	2.90	3.25	100
		-0.10	3	0.29-1.00	4.63	5.18	87

Как видно, если вести процесс при потенциалах восстановления только иона металла в режиме регистрации ЦВА-кривых или предмикроэлектролиза большая часть (80–100%) генерированного металла осаждается на электроде как в отсутствие, так и в присутствии медиатора и стабилизатора ПВП₄₀. Если же аналогичный процесс проводить при потенциале восстановления медиатора, количество осажденного на электроде серебра зависит от природы медиатора и присутствия в растворе ПВП₄₀. В случае [Cr(bipy)₃]³⁺ ВТ_{эл} составляет 22–23 и 1–2% в отсутствие и в присутствии ПВП₄₀ соответственно. [Co(bipy)₃]³⁺ восстанавливается легче [Cr(bipy)₃]³⁺ ($\Delta E_p = 0.50$ В), следовательно, восстановительная способность [Co(bipy)₃]²⁺

существенно ниже, чем $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Вследствие этого $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -медиаторное восстановление Ag^+ если и протекает, то очень медленно. В основном же ионы Ag^+ восстанавливаются на электроде, и в присутствии ПВП₄₀ генерированный металл, практически количественно осаждается на электроде (таблица 2.7).

Таким образом, согласно данным циклической вольтамперометрии, $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ являются эффективными медиаторами электровосстановления ионов Ag^+ и AgCl соответственно. При их использовании в качестве медиатора препаративный электросинтез НЧ-Ag можно проводить в катодном пространстве диафрагменного электролизера с изначальным введением в раствор этих субстратов (Ag^+ и AgCl) и их восстановлением при потенциалах восстановления медиатора. В то же время $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ показывает очень низкую медиаторную эффективность при электрохимическом восстановлении ионов Ag^+ в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaClO}_4$ в присутствии ПВП₄₀. Поскольку ионы Ag^+ на СУ-электроде восстанавливаются легче металлокомплекса, при их изначальном введении в раствор они в основном будут восстанавливаться и осаждаться на электроде. Для увеличения эффективности медиаторного процесса необходимо увеличить время реакции между $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ и Ag^+ , что можно сделать в том случае, когда ионы серебра изначально в растворе отсутствуют и их генерирование происходит *in situ* в ходе электролиза в результате растворения серебряного анода. В связи с вышесказанным, препаративный электролиз системы $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ – ПВП₄₀ проводили в бездиафрагменном электролизере с использованием серебряного анода.

Таблица. 2.8. Условия потенциостатического медиаторного электровосстановления $\text{Ag}(\text{I})$ (1.5 мМ) в водной среде в присутствии ПВП₄₀ (75 мМ). Температура 295 К.

Медиатор	Фоновый электролит	E эл-за	Q , Ф	Убыль м анода, мг	ВТ, %
$[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$	NaClO_4	-0.70	0.90		
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	NaClO_4	-0.30	1.00	2.1	130
$[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$	NaCl	-0.85	1.00		

Условия и результаты препаративного электролиза при контролируемом потенциале восстановления медиатора по первой ступени представлены в табл. 2.8. В ходе электролиза системы $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ - Ag^+ -ПВП₄₀ происходит пассивация катода, о чем свидетельствует снижение тока от 2 мА до 2 мкА. Вследствие этого даже при длительном электролизе (45 мин) удается пропустить лишь 90% от количества электричества, необходимого для восстановления Ag^+ ($Q = 1.45 \text{ Кл}$). На ЦВА-кривых полученного раствора регистрируются пики восстановления и реокисления, относящиеся к металлокомплексу и ионам серебра (Рисунок 2.50). Кроме того, фиксируется и пик окисления генерированных НЧ-Ag. Сравнение токов пиков восстановления

$[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ и Ag^+ до и после электролиза показывает, что в ходе электролиза израсходовалось ~20% металлокомплекса и ~88% ионов Ag^+ . По всей видимости, восстановленная форма медиатора $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$, стабильная в шкале времен записи ЦВА-кривых (секунды), неустойчива в условиях длительного электролиза и продукты ее деструкции осаждаются на электроде и пассивируют электрод. И хотя $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -медиаторное восстановление Ag^+ происходит эффективно и приводит к образованию НЧ серебра в объеме раствора, $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ не может быть рекомендован в качестве медиатора при электросинтезе НЧ-Ag. При использовании в качестве медиатора двух других металлокомплексов электролиз протекает гладко без пассивации электродов.

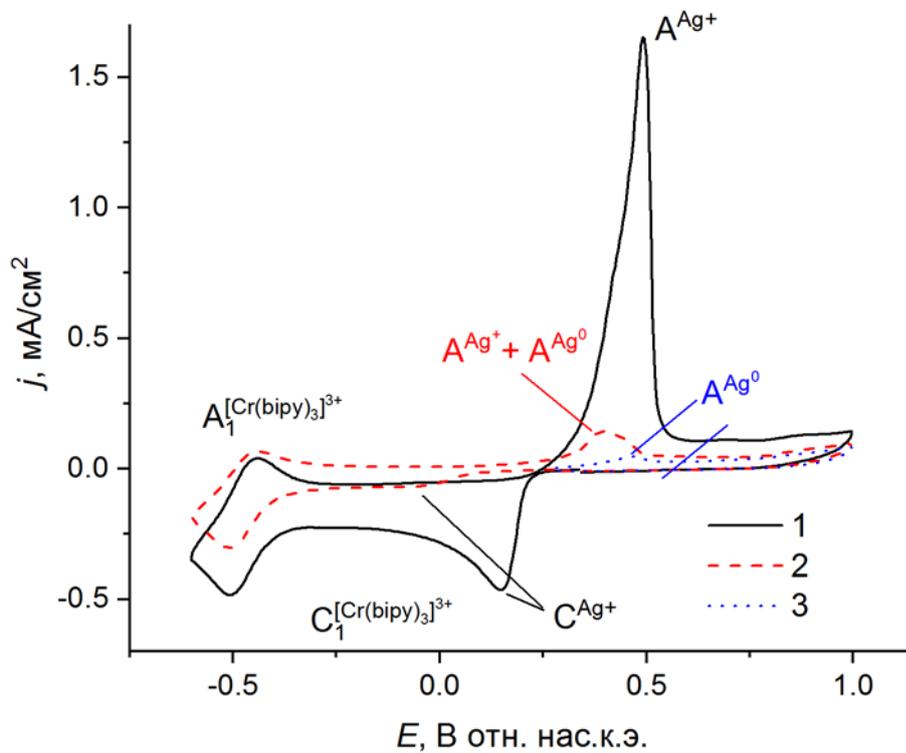


Рис. 2.50. ЦВА-кривые системы $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ (2 мМ) – AgNO_3 (1.5 мМ) – ПВП₄₀ (75 мМ) до (1) и после электролиза при $E = -0.70$ В ($Q = 1.45$ Кл) (2, 3) с начальной разверткой потенциала в катодную (1, 2) и анодную сторону (3). Среда: $\text{H}_2\text{O}/0.1$ М NaClO_4

В ходе электролиза (26 мин) системы $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ - Ag^+ -ПВП₄₀ (№75) пропустили количество электричества $Q = 1.45$ Кл, теоретически необходимое для генерирования в растворе ионов Ag^+ в концентрации 1.5 мМ. Во время электролиза исходный гомогенный раствор зеленовато-желтой окраски мутнеет и к концу электролиза становится мутным зеленовато-болотным. Масса серебряного анода уменьшается на 30% больше теоретически вычисленного значения. На ЦВА-кривых полученного раствора регистрируются пики восстановления и реокисления металлокомплекса, идентичные таковым в исходном растворе (Рисунок 2.51А).

Таким образом, несмотря на низкую скорость восстановления ионов Ag^+ ионами $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$, в условиях длительного бездиафрагменного preparative электролиза удастся осуществить эффективное $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -медиаторное восстановление анодно генерированных ионов Ag^+ . В результате электролиза системы $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ – AgCl –ПВП₄₀ (№80) исходный мутный молочно-оранжевый раствор стал гомогенным и приобрел темно-коричневый цвет. На ЦВА-кривых полученного раствора регистрируются пики восстановления и реокисления металлокомплекса, практически идентичные кривым $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ в отсутствие AgCl (Рисунок 2.51Б). Исчезновение из раствора коллоида AgCl и снижение тока пика восстановления $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ до уровня отдельно взятого металлокомплекса свидетельствуют о практически полном восстановлении AgCl . В обеих системах незначительное количество прекурсоров НЧ-М все же остается невосстановленным после пропускания теоретически рассчитанного количества электричества, о чем свидетельствует наличие пика реокисления адсорбированного на электроде металла на обратной анодной ветви ЦВА при $E_{A1} = 0.36$ В и $E_{A1} = 0.11$ В соответственно (Рисунок 2.51).

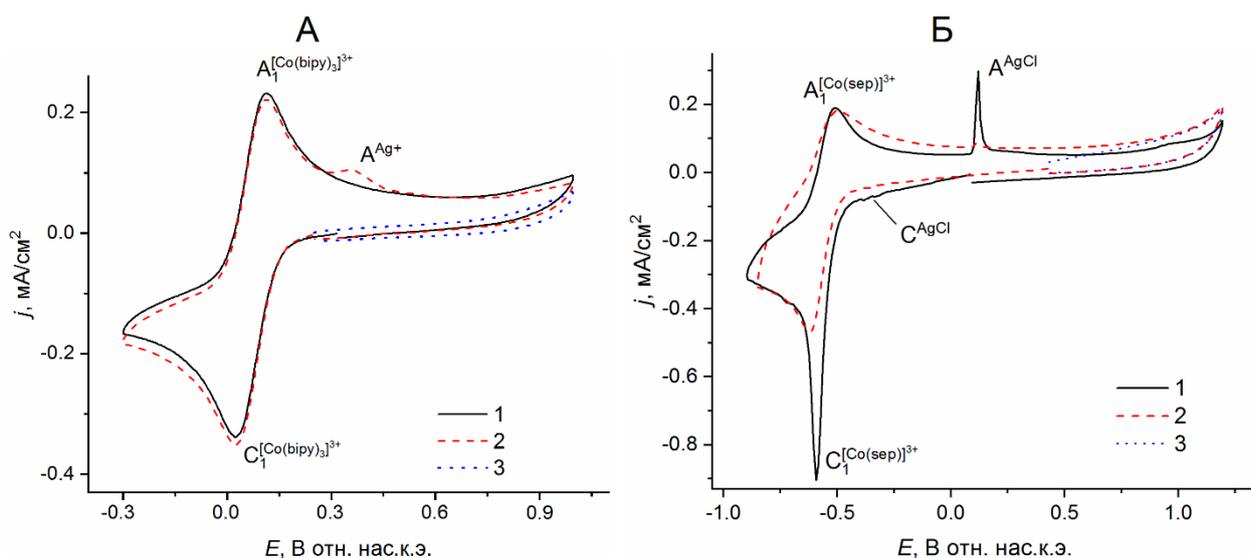


Рис. 2.51. ЦВА-кривые системы (А) $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ (2 мМ) – ПВП₄₀ (75 мМ) – серебряный анод и (Б) $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ (2 мМ) – AgCl (1.5 мМ) – ПВП₄₀ (75 мМ) до (1) и после электролиза при $E = -0.30$ В ($Q = 1.45$ Кл) для (А) и $E = -0.85$ В ($Q = 2.9$ Кл) для (Б) (2, 3) с начальной разверткой потенциала в катодную (1, 2) и анодную сторону (3). Среда: $\text{H}_2\text{O}/0.1$ М NaClO_4 (А) или NaCl (Б)

2.2.6. Бензимидазо[1',2';1.2]хинолино[4.3-b][1.2.5]оксодиазоло[3.4-f]хиноксалин

В качестве нового потенциального медиатора для процессов электровосстановления наше внимание привлекла синтезированная в лаборатории Мамедова В.А. (Лаборатория химии гетероциклических соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН) гетероциклическая система – бензимидазо[1',2';1.2]хинолино[4.3-b][1.2.5]оксодиазоло[3.4-f]хиноксалин (BIQOQ).

Восстановление ВІQOQ в ДМФА по первой ступени протекает химически и электрохимически обратимо (рис. 2.52) с переносом одного электрона и образованием стабильных анион-радикалов [600]. ВІQOQ восстанавливается примерно на 0.5 В труднее MV^{2+} , поэтому потенциально может быть использован для получения как НЧ-М, ранее полученных MV^{2+} -медиаторным электросинтезом, так и металлов, ионы которых восстанавливаются при более отрицательных потенциалах. Ожидалась также и более высокая скорость ВІQOQ-медиаторного восстановления, которая должна привести к образованию более мелких НЧ-М. Для стабилизации частиц металла в систему ввели НЦ и ПВП₄₀ или ЦТАХ. Была исследована возможность получения НЧ таких металлов, как Ag, Au, Pd, Pt, Ir и Rh [601, 602].

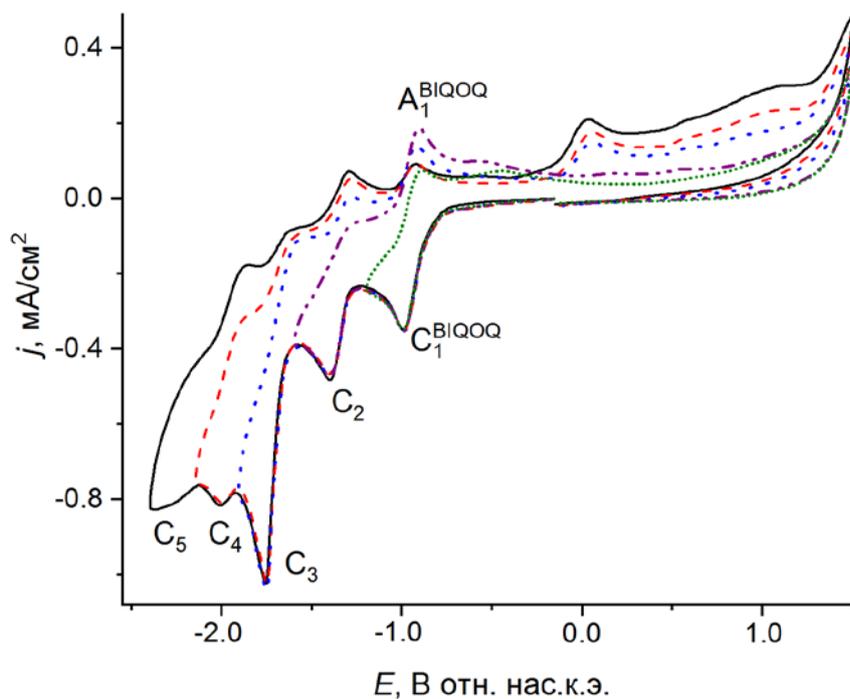


Рис. 2.52. ЦВА ВІQOQ (1.3 мМ) в присутствии НЦ (0.25 г/л). Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4

Для получения НЧ Ag использовали Ag^+ в виде $AgNO_3$, а также $AgCl$ [601]. ЦВА системы ВІQOQ (1.3 мМ) - Ag^+ (1.5 мМ) - НЦ (0.25 г/л) в отсутствие и присутствии ПВП₄₀ (75 мМ) в среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4 представляет собой аддитивную кривую отдельно взятых ВІQOQ и Ag^+ , что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между компонентами (Рисунок 2.53). Выдерживание потенциала восстановления ВІQOQ $E = -1.20$ В без введения ПВП₄₀ в течение 1 и 3 мин приводит к осаждению на электроде 30 и 51 % генерированного металла соответственно. В присутствии ПВП₄₀ эти значения снижаются до 11 и 5 %.

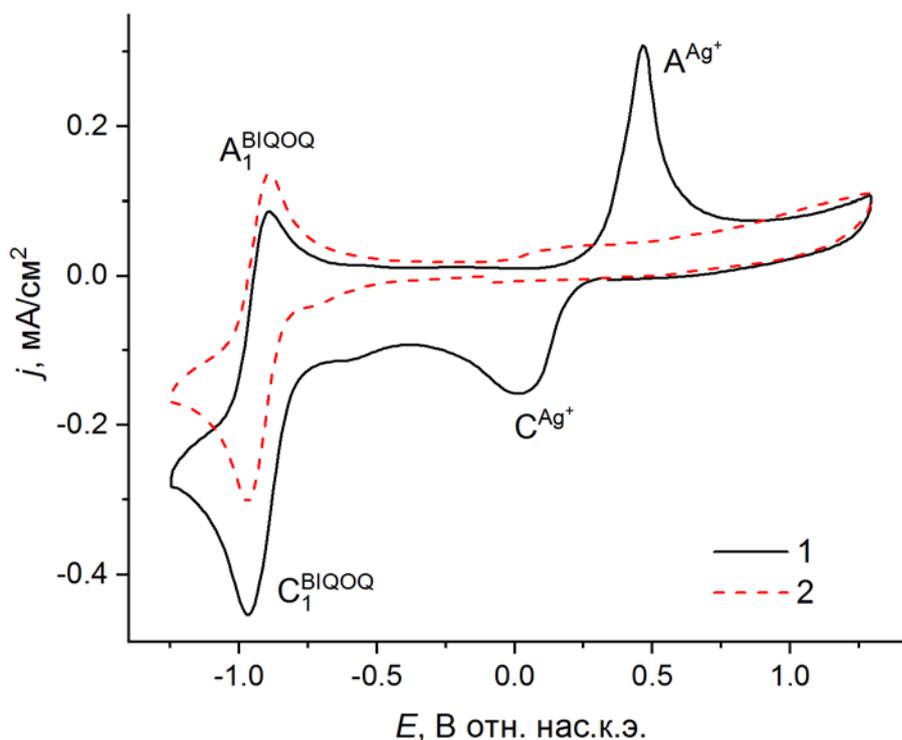


Рис. 2.53. ЦВА системы BIQOQ (1.3 мМ) – Ag⁺ (1.5 мМ) – НЦ (0.25 г/л) – ПВП₄₀ (75 мМ) до (1) и после (б) препаративного электролиза при $E = -1.10$ В ($Q = 1$ F в расчете на 1.5 мМ Ag⁺).
Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu₄NBF₄

На ЦВА системы BIQOQ (1.3 мМ) – AgCl (1.5 мМ) – НЦ (0.25 г/л) – ЦТАХ (75 мМ) пик восстановления AgCl отсутствует, при этом высота пика восстановления BIQOQ соответствует суммарной высоте отдельно взятых BIQOQ и AgCl, на обратной ветви регистрируется пик реокисления Ag⁰. При выдерживании потенциала восстановления медиатора $E = -1.20$ В значительное количество металла осаждается на электроде. AgCl (1.5 мМ) восстанавливается гораздо труднее Ag⁺, видимо поэтому скорость BIQOQ - медиаторного восстановления в данном случае ниже, и не сопоставима со скоростью подвода AgCl. Вследствие этого при потенциалах восстановления BIQOQ наряду с медиаторным восстановлением осуществляется и электродное восстановление AgCl.

В качестве прекурсоров других металлов были использованы AuCl, K₃[IrCl₆], PdCl₂, PtCl₂, RhCl₃ [602]. Перечисленные соли плохо растворяются в среде ДМФА/ 0.1 М Bu₄NBF₄. Лучше растворяется AuCl, для лучшего растворения PdCl₂ заменили фоновый электролит на Bu₄NCl. ЦВА характеристики этих соединений представлены в таблице ПЗ. ЦВА систем BIQOQ (1.3 мМ) – MX (1.5 мМ) – НЦ (0.25 г/л) – ПВП₄₀ (75 мМ) для всех металлов представляют собой аддитивные кривые отдельно взятых BIQOQ и MX, что говорит об отсутствии взаимодействия между компонентами систем и независимости восстановления BIQOQ от присутствия других компонентов системы.

С использованием препаративного электросинтеза была оценена эффективность BIQOQ – медиаторного восстановления в условиях диафрагменного электролиза в получении НЧ-Ag (№76), Au (№111), Pd (№26), Pt (№116), Ir и Rh (№123), стабилизированных ПВП₄₀ на поверхности НЦ. Электросинтез проводили при $E = -1.05 \div -1.10$ В. Исходный раствор желтый и мутный. Во всех случаях было пропущено теоретическое количество электричества: 3 F в случае $K_3[IrCl_6]$, $RhCl_3$, 2 F в случае $PdCl_2$, $PtCl_2$ и 1 F в случае $AgNO_3$ и $AuCl$. Во всех электролизах масса катода сохраняется неизменной.

В случае Ag, Ir и Pt электролизаты в конце электролиза становились коричневыми, в случае Pd и Rh – черными, а в случае Au появлялся зеленый оттенок. На ЦВА кривой, снятой после электролиза, в области до $E = -1.2$ В пики восстановления прекурсоров НЧ-М отсутствуют, присутствуют пики медиатора, интенсивность которых не всегда соответствует исходной концентрации BIQOQ. Только в случае Ag и Au BIQOQ не расходуется во время электросинтезов (Рисунок 2.53). При получении других металлов BIQOQ участвует в необратимых процессах. Концентрация медиатора снижается до 60 % в случае восстановления $K_3[IrCl_6]$, 55% – $PdCl_2$, 47% – $PtCl_2$ и 80% – $RhCl$ после электролиза. Часть электричества затрачивается на необратимое восстановление медиатора, и, следовательно, полная конверсия МХ в НЧ-М не осуществляется.

2.3 Характеристики полученных монометаллических наночастиц и электрохимические свойства их предшественников

В данном разделе в обобщенном виде представлены характеристики полученных в ходе медиаторных электросинтезов монометаллических НЧ. Для выявления влияния условий электросинтеза на параметры частиц информация собрана по каждому металлу отдельно – Pd, Ag, Au, Pt и Rh и Cu. В ходе выполнения работ были проведены многочисленные исследования по изучению: 1) электрохимических характеристик различных прекурсоров НЧ-М в разнообразных средах, 2) анодного растворения целого ряда металлов. Анализ результатов этих исследований может в дальнейшем помочь исследователям сориентироваться в выборе природы прекурсора металла и способа его введения для осуществления успешного медиаторного электросинтеза НЧ-М с заданными свойствами.

2.3.1. Палладий

В ЦВА-исследованиях и в электросинтезах, проводимых в условиях диафрагменного электролиза, в качестве предшественника НЧ-Pd использовали $PdCl_2$. Данная соль трудно

растворяется в воде и других используемых в работе растворителях, растворимость улучшается в присутствии хлорид ионов за счет образования комплексного дианиона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

Восстановление PdCl_2 (1.5 мМ) в 60% водном ДМФА на фоне 0.1 М NaClO_4 регистрируется на ЦВА в виде растянутого электрохимически необратимого пика при потенциалах $E_C = -0.59$ В [502, 524] (Рисунок 2.54). Продуктом восстановления является металлический палладий $(\text{Pd}^0)_n$, осаждающийся на электроде, окисление которого проявляется в виде некоторого постепенного роста фарадеевского тока в анодной области потенциалов ($E_A \approx +0.80$ В). В области более катодных потенциалов наблюдается подъем тока, отсутствующий в фоновом электролите. По-видимому, при этих потенциалах происходит восстановление воды на осажденном палладии с образованием водорода (молекулярного или атомного), адсорбирующегося на $(\text{Pd}^0)_n$ и окисляющегося при $E_p \approx -0.45$ В. При добавлении в раствор возрастающих количеств хлорида натрия морфология ЦВА кривых сохраняется и происходит описанный в литературе [603] сдвиг пика восстановления в сторону катодных потенциалов (Рисунок 2.54). При замене фонового электролита на 0.1 М NaCl на ЦВА присутствует также один необратимый пик восстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ при $E_{p,\text{red}}^3 = -0.91$ В. Продуктами восстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ также являются частицы металлического $(\text{Pd}^0)_n$, окисляющиеся в виде четкого пика при $E_{p,\text{reox}}^3 = +0.66$ В.

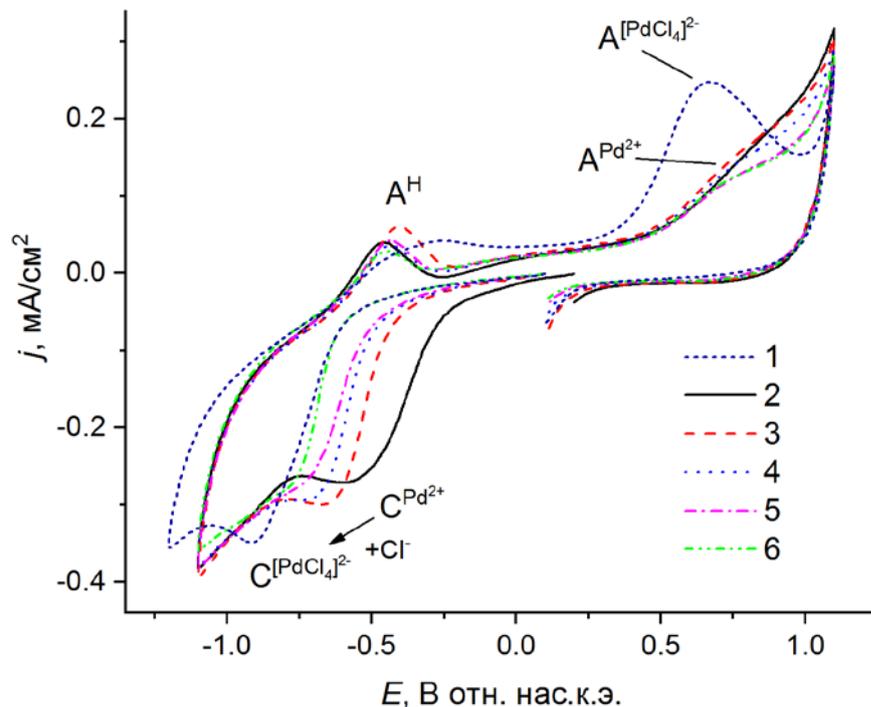


Рис. 2.54. ЦВА-кривые PdCl_2 (1.5 мМ) и на фоне 0.1 М NaCl (1) и NaClO_4 (2) в отсутствие (2) и в присутствии различных количеств NaCl , мМ: 3.0 (3), 7.5 (4), 15.0 (5) и 30.0 (6).

Растворитель: ДМФА: H_2O (3:2)

В ДМСО восстановление PdCl_2 на фоне 0.1 М Bu_4NClO_4 происходит при двух значениях потенциала [503] (Таблица П2). На первой ступени восстанавливается PdCl_2 , вторая ступень обусловлена восстановлением $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, генерируемого в ходе восстановления PdCl_2 . При переходе к хлоридному фоновому электролиту (0.1 М Bu_4NCl) пик восстановления PdCl_2 исчезает и регистрируется только пик восстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ удвоенной интенсивности. Образующиеся в результате восстановления мелкодисперсные частицы металлического палладия (Pd^0)_n осаждаются на электроде и окисляются в интервале потенциалов от 0 до 0.52 В. Две ступени восстановления PdCl_2 регистрируется также и на фоне 0.1 М Bu_4NCl в ДМФА. В данной среде анодная область потенциалов на СУ-электроде ограничена окислением хлорид-ионов. Осажденный на СУ-электроде палладий, по-видимому, катализирует, и тем самым облегчает окисление хлорид-ионов. Окисление палладия «закрывается» окислением хлорид-ионов.

В водной среде восстановление $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ происходит при менее катодных значениях потенциала $E = -0.15$ В [506, 518, 522]. На обратной ветви ЦВА фиксируется растянутый пик реокисления (Pd^0)_n. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ взаимодействует со ЦТАХ, образуя осадок [508, 513, 515]. Это приводит к затруднению восстановления комплексного иона и резкому снижению токов пиков (Рисунок 2.13А).

ЦВА характеристики пиков (потенциал, ток, форма пика) восстановления ионов и комплексов металлов очень чувствительны к состоянию поверхности индикаторного электрода, и имеет место быть небольшая флуктуация в этих значениях. Поэтому величины, полученные в одних и тех же условиях, несколько разнятся (Таблица П2).

В условиях бездиафрагменных электролизов ионы Pd(II) генерировались в результате анодного растворения Pd-анода [565]. Эффективное растворение Pd-анода впервые было показано в среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NCl . В ходе диафрагменного электролиза при контролируемом потенциале $E = 0.60$ В происходит ожидаемое уменьшение веса Pd-анода, на ЦВА электролизата в катодной области наблюдаются пик, по потенциалам соответствующий восстановлению $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, и пик реокисления Pd^0 на обратной анодной ветви ЦВА (Рисунок 2.55). Величина убыли веса анода на 50% больше, чем вычисленное по закону Фарадея значение. Это свойственно для всех «жертвенных» металлических анодов, использованных в работе (Ag, Pd, Co, Fe, Zn, Al, Ti, кроме Au). Предполагается, что наряду с анодным растворением металла происходит диспергирование материала электрода вследствие неравномерности процесса растворения. В результате электросинтезов с «жертвенным» Pd-анодом в средах ДМСО- H_2O (1:1)/ 0.1 М Bu_4NCl [520, 521] ВТ металла составил от 108 до 144 % . В ходе электросинтеза, проведенного в среде АН/ 0.05 М Bu_4NPF_6 , удается растворить лишь 20% рассчитанного количества металла [528]. Эффективность растворения металлического палладия повышается в присутствие хлорид-ионов. Поэтому в среде АН – H_2O (1:1)/ 0.05 М Bu_4NCl ВТ увеличивается до

170-180% [528]. Но наличие Cl^- не является исключительным условием растворения Pd. В водной среде на фоне NaCl металлический палладий не растворяется.

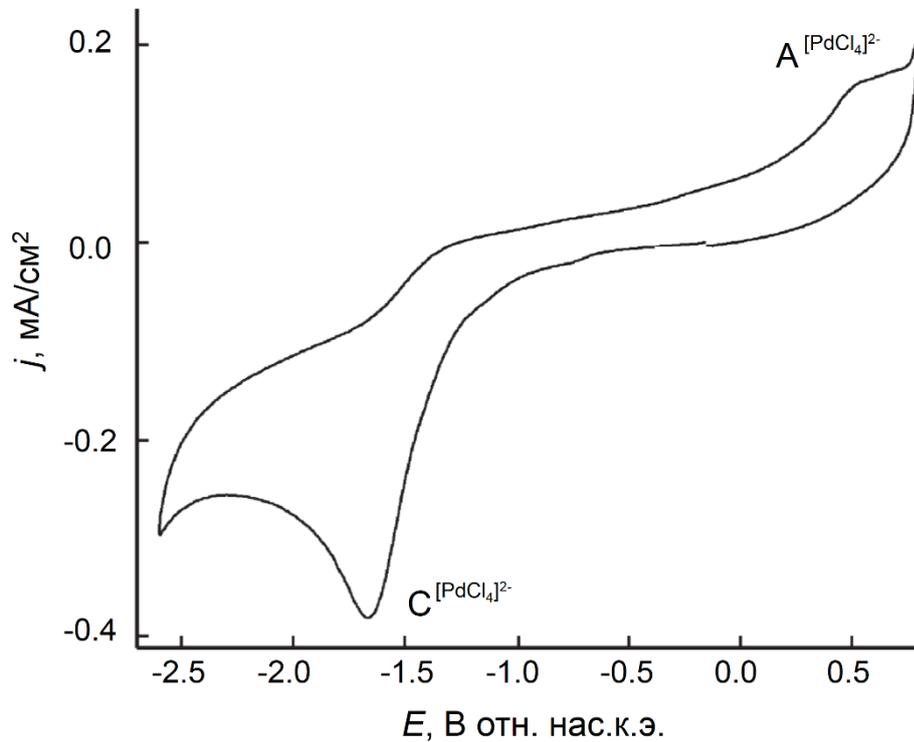


Рис. 2.55. ЦВА-кривые фонового раствора после растворения Pd-анода при $E = 0.60$ В ($Q = 2$ F в расчете на получение раствора $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (1.5 мМ). Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NCl

При проведении первых медиаторных электросинтезов НЧ-Pd представляло интерес сравнить результаты препаративного медиаторного и электродного восстановления $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в одних и тех же условиях. Поэтому был проведен диафрагменный электролиз раствора $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (1.5 мМ) в среде ДМФА- H_2O (3:2)/ 0.1 М NaCl при потенциалах восстановления (-1.0 В) $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (№1) [524]. Характерного для НЧ-Pd визуального изменения раствора не происходило, поскольку весь Pd^0 осаждался на поверхности катода. На ЦВА также отсутствовали пики, соответствующие окислению НЧ-Pd.

При успешных медиаторных электросинтезах образующиеся и стабилизированные НЧ-Pd окрашивают раствор в темно-коричневый цвет. НЧ-Pd, независимо от условий получения, имеют относительно небольшие размеры. Для наших частиц средний размер, определенный из ПЭМ-снимков, находится в диапазоне 1-8 нм. Примерно в том же диапазоне находится и размер кристаллитов металла. При получении в отсутствие стабилизаторов формируются также мелкие частицы НЧ-Pd, они не укрупняются, но сильно агрегируют и образуют черный осадок. В результате проведенных работ были получены НЧ, имеющую форму, близкую к сферической (Рисунок 2.56). Полученные НЧ-Pd в некоторых условиях адсорбируются на поверхности индикаторного электрода, это приводит к появлению на ЦВА пика окисления, потенциал

которого находится в диапазоне 0.35 – 0.46 В. В некоторых случаях НЧ-Pd с ПВП₄₀ образуют единую глобулу, напоминающую ягоду малины, как например при O₂-медиаторном электросинтезе в ДМФА (№22) [563] (Рисунок 2.56Б).

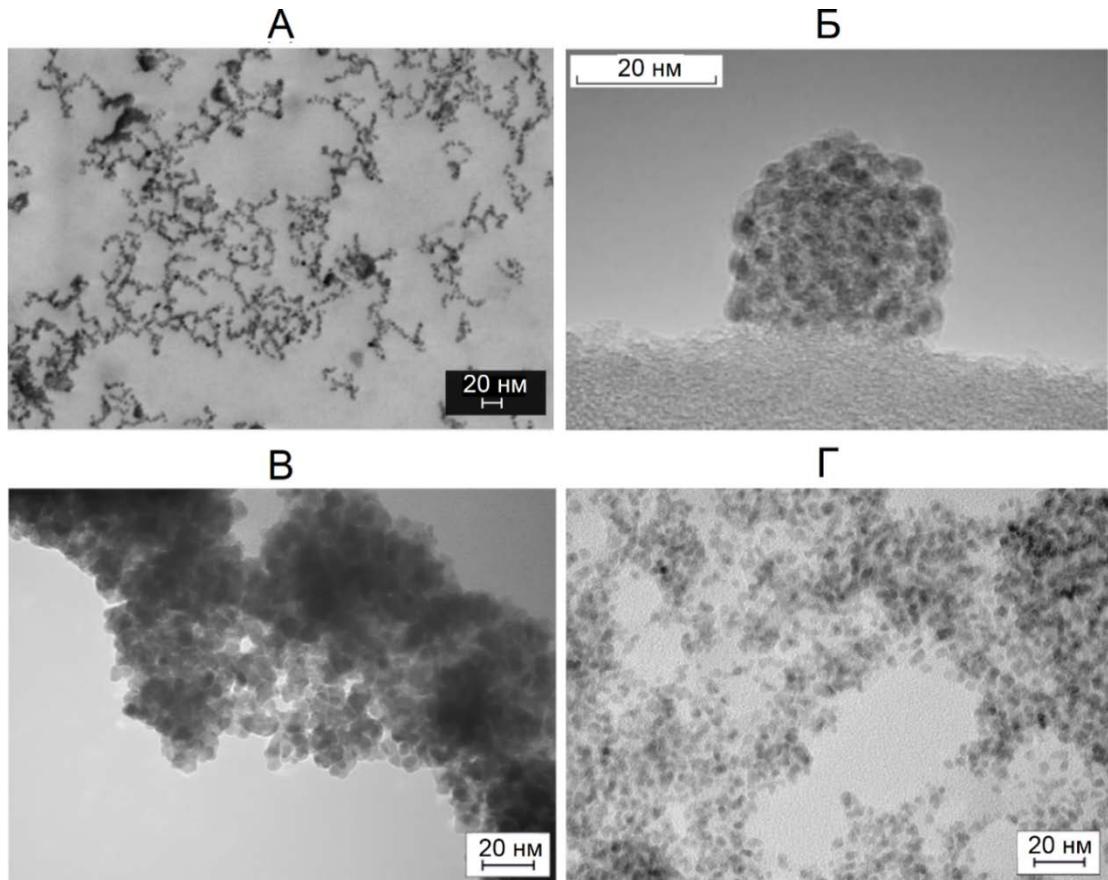


Рис. 2.56. НЧ-Pd, полученные медиаторным электросинтезом в разных условиях: (А) медиатор – MV^{2+} (2.0 мМ), прекурсор – $PdCl_2$ (1.5 мМ), стабилизатор – ЦТАХ (0.02 мМ), среда – H_2O / 0.02 мМ ЦТАХ (№ 28) [508]; (Б) O_2 (3.2 мМ) – $PdCl_2$ (1.5 мМ) – ПВП₄₀ (75 мМ), ДМФА/ 0.1 мМ Bu_4NCl (№22) [563]; (В) MV^{2+} (1.0 мМ) – «жертвенный» Pd-анод – ЦТАХ (75 мМ), АН- H_2O (1:1)/ 0.05 мМ Bu_4NCl (№8) [528]; (Г) $СВРQT^{4+}$ (0.5 мМ)– «жертвенный» Pd-анод – ЦТАХ (75 мМ), АН/ 0.05 мМ Bu_4NPF_6 (№20) [528]

Результаты исследования методом РФЭС образцов, полученных в результате $СВРQT^{4+}$ и MV^{2+} - медиаторных электросинтезов, показали, что Pd в частицах находится в основном в виде Pd^0 [528]. В двух из четырех исследованных системах до 14% Pd может находиться в окисленном состоянии, предположительно в виде PdO_2 (Рисунок 2.57).

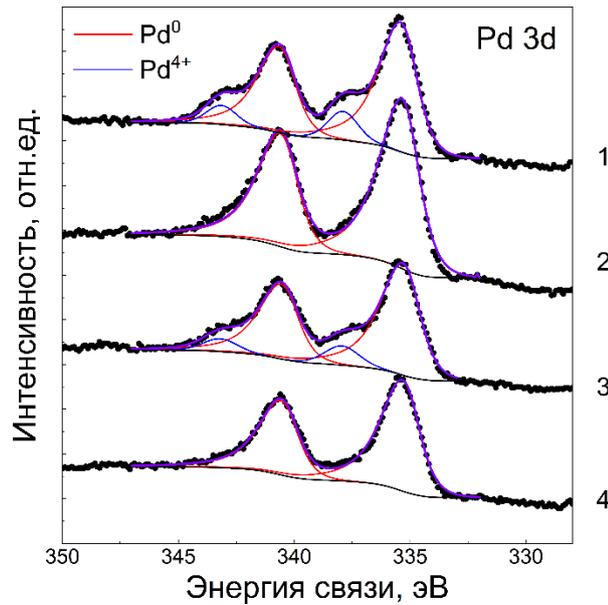


Рис. 2.57. Pd 3d РФЭС спектр образцов полученных в ходе СВРQT⁴⁺ - (1-3) и MV²⁺(4) – медиаторных электросинтезов: 1,2,4 – бездиафрагменные электролизы, 3 – диафрагменный; 2-4 – в присутствии ЦТАХ (75 мМ). Среда: АН - Н₂О (1:1)/ 0.05 М Вu₄NCI

2.3.2. Серебро

Для получения НЧ-Ag в качестве предшественников использовались ионы Ag⁺, вводимые в систему в виде растворимый соли AgNO₃ или генерируемые в ходе электролиза в результате анодного растворения массивного серебра. Прекурсором также была нерастворимая соль AgCl, образующаяся в результате смешения в растворителе AgNO₃ и хлоридной соли другого компонента – медиатора, стабилизатора, фонового электролита (см. Таблица П1).

Восстановление Ag⁺ во всех растворителях регистрируется на ЦВА схожим образом. В катодной области присутствует одноэлектронный диффузионно контролируемый пик восстановления, на обратной анодной ветви – адсорбционный пик реокисления осажденного на электроде Ag⁰ (Рисунок 2.58 А). Так же как и в случае палладия наблюдаются некоторые колебания потенциала и тока пика, а также и крутизны пика. Потенциал восстановления Ag⁺ не так сильно зависит от природы растворителя и находится в узкой области потенциалов 0.01-0.20 В, наиболее анодное значение наблюдается в смеси растворителей толуол-ДМФА 0.37 В [595]. В присутствии хлорид ионов происходит образование малорастворимого AgCl. Это приводит к сильному понижению регистрируемых пиков, а также к сдвигу пиков в область более катодных потенциалов. В воде AgCl восстанавливается в области -0.06 ÷ -0.50 В, в ДМФА потенциал восстановления доходит до -1.60 В. Соответственно сдвигается и пик реокисления Ag⁰. При выдерживании электрода при потенциале восстановления AgCl (-0.50 В) пик окисления адсорбированного серебра практически не изменяется (Рисунок 2.59А). Это означает, что на электроде восстанавливаются только частицы AgCl, изначально осажденные на электроде в ходе

перемешивания раствора. Коллоидный AgCl, со временем осаждающийся и во время записи ЦВА находящийся в растворе в виде осадка, не восстанавливается. Смешивание водных растворов AgNO₃ (0.05 М) со ЦТАХ (0.02 М) в воде приводит к образованию наносфер AgCl@ЦТА⁺, имеющих средний гидродинамический радиус ~330 нм [510]. Связывание AgCl ПАВом приводит к снижению высоты пика его восстановления. Выдерживание потенциала восстановления AgCl в течение 1-3 мин приводит к соответствующему увеличению интенсивности пика реокисления Ag⁰ (Рисунок 2.59Б). Это означает, что происходит восстановление не осажденного на электроде AgCl, а подводимого из раствора путем диффузии. Большой размер и соответственно низкий коэффициент диффузии AgCl@ЦТА⁺ являются причинами низких токов восстановления.

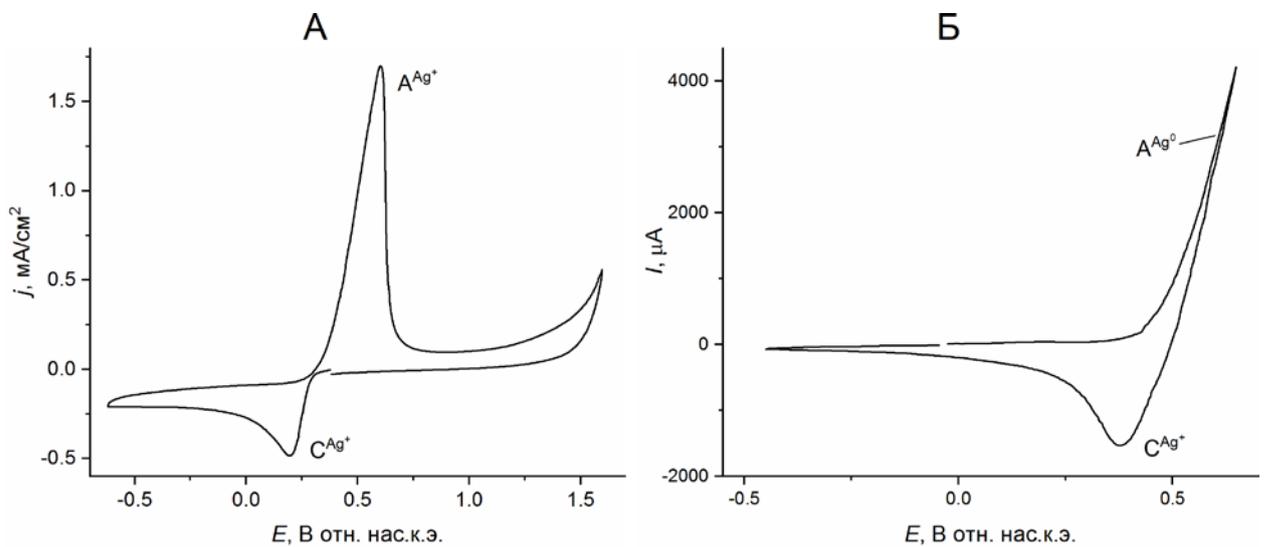


Рис 2.58. ЦВА-кривые (А) Ag⁺ (1.5 мМ), снятые на СУ-электроде, и (Б) окисление металлического Ag ($S = 0.3 \text{ см}^2$) в фоновом растворе. Среда: ДМФА/ 0.1 М Вu₄NPF₆

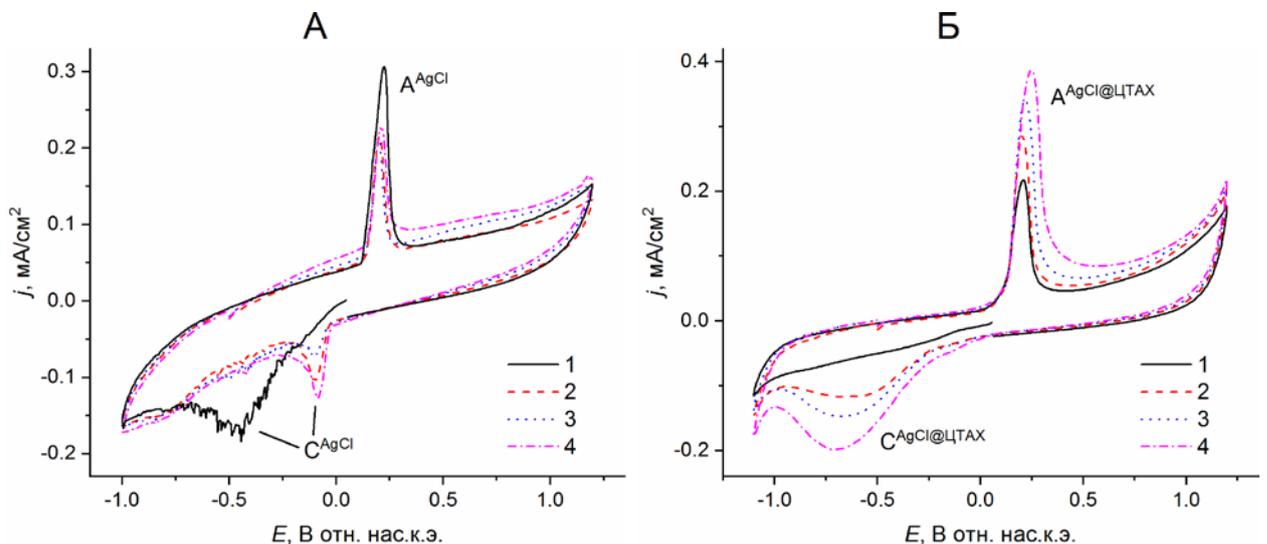


Рис. 2.59. ЦВА-кривые AgCl (0.4 г/л) в воде на фоне 0.02 М (А) NaCl и (Б) 0.02 М ЦТАХ после выдерживания $E = -0.5 \text{ В}$ в течение: 0 (1), 1 (2), 2 (3) и 3 (4) мин.

Металлическое серебро при анодной поляризации беспрепятственно растворяется в различных средах. В среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NPF_6 было показано, что при потенциале +0.60 В начинается непрерывный рост тока анодного растворения массивного металлического серебра (Рисунок 2.58 Б). На обратной ветви ЦВА кривой появляется пик восстановления продукта окисления. Потенциал пика соответствует восстановлению Ag^+ . Растворение Ag-анода осуществляли в ДМФА, 40 об. % ДМФА- H_2O , воде, толуол-ДМФА (3:1, 2:1), АН, а также в двухфазной системе вода—изооктан на фоне Bu_4NPF_6 , Bu_4NBF_4 , KPF_6 , KNO_3 , NaClO_4 . При использовании хлоридных солей наблюдается пассивация анода, металл перестает растворяться из-за адсорбции AgCl на его поверхности. Величины ВТ серебра в описанных системах были от 100 до 175%. Была выявлена тенденция влияния концентрации ПВП₄₀ на ВТ: с увеличением концентрации ПВП₄₀ ВТ металла в растворе возрастает (№35-44) [514]. Закономерности во влиянии состава растворителя и фонового электролита на ВТ выявлено не было (№32-34) [509].

Стабилизированные НЧ-Ag, как правило, окрашивают раствор в желтый цвет, при увеличении их концентрации цвет переходит в коричнево-оранжевый. Полоса поглощения на спектрах УФ и видимой области растворов полученных частиц находится в диапазоне 400-460 нм (Рисунок 2.60). Размеры НЧ-Ag, полученных в ходе медиаторных электросинтезов, широко варьируются. Частицы с наименьшим значением среднего размера (около 5 нм) были получены в органических растворителях, ДМФА или АН, в результате кислород-медиаторных электросинтезов в присутствии ПВП₄₀ (75 или 20 мМ) в качестве стабилизатора, в присутствии или отсутствие в качестве носителя CoO-xCo(OH)_2 (3 мМ) (№ 56,63,65) (Рисунок 2.61А, № 56). В отличие от палладия, отсутствие стабилизации или ее неэффективность становятся причинами как укрупнения частиц, так и их агрегации. Серебру свойственна большая вариативность форм образуемых НЧ. Наиболее распространенная форма частиц – сферическая. Нами были получены также наностержни, нанонити, эллипсоиды, пластинки в виде шестиугольников и треугольников, кубы, тетраэдры. В нашем случае селективное образование одной определенной формы не наблюдалось. Всегда образуется смесь частиц различной формы, среди которых всегда преобладают квази-сферические частицы. Впервые образование наностержней наблюдалось при MV^{2+} -медиаторном электровосстановлении AgCl в присутствии 0.02 М ЦТАХ в воде (№81) (Рисунок 2.61Б). Примерное значение диаметра стержней – 13-22 нм, а длина была 85 нм и более. Соотношение стержней и сферических частиц, исходя из анализа одного СТЭМ-снимка, составляло 1:25.

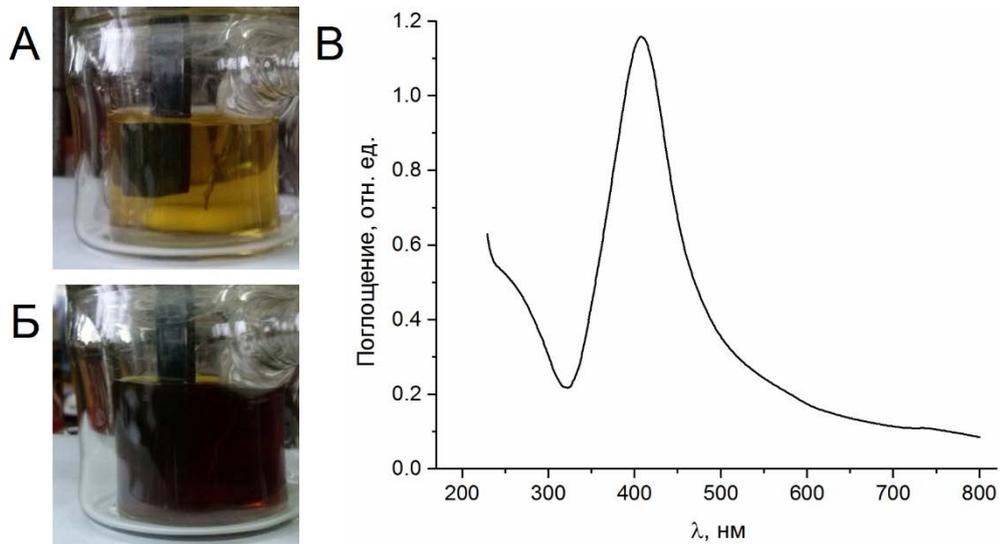


Рис. 2.60. (А,Б) фотографии электролизных ячеек в ходе MV^{2+} - медиаторного бездиафрагменного электролиза с «жертвенным» серебряным анодом в присутствии ПВП₄₀ (75 мМ) в среде ДМФА/ 0.1 М KPF_6 (№34) после пропускания (А) 20% и (Б) 100 % количество электричества, теоретически рассчитанного на генерирование и восстановление раствора Ag^+ с концентрацией 1.5 мМ. (В) УФ-Вид спектр конечного раствора

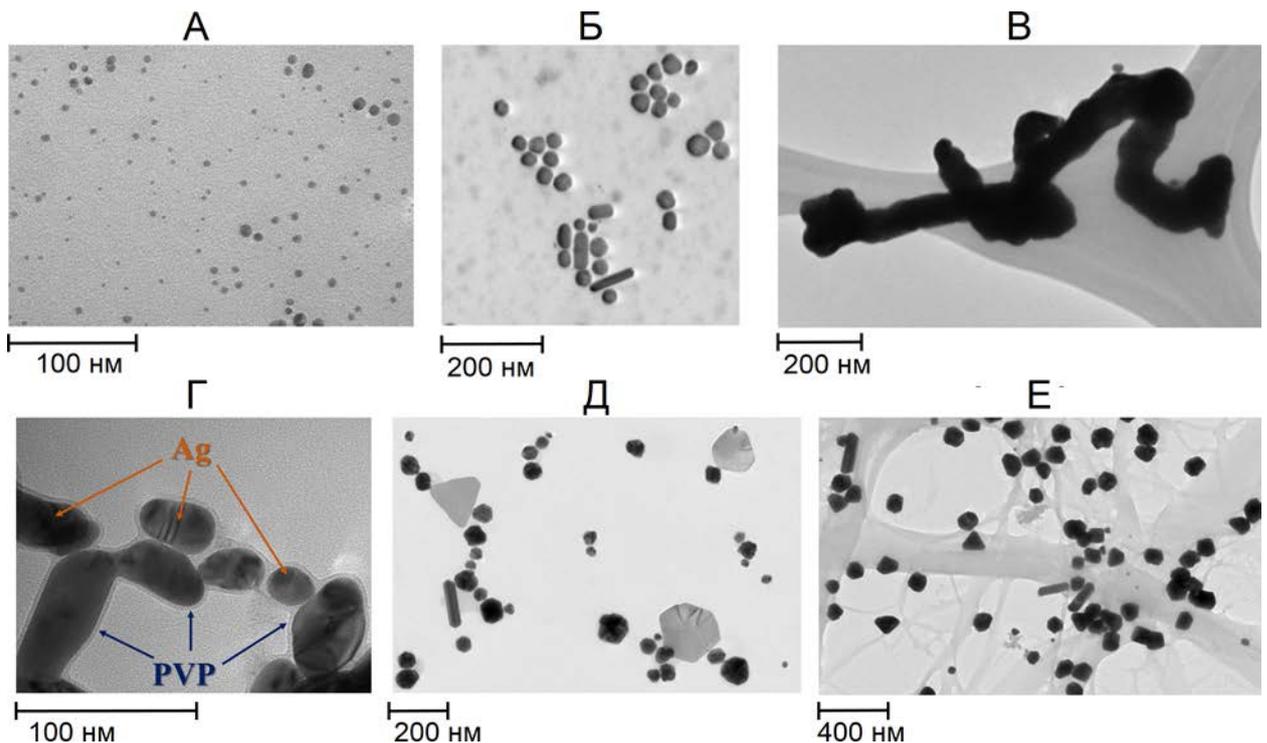


Рис. 2.61. НЧ-Аg разной формы, полученные в условиях медиаторного электросинтеза

Образование серебряных нанонитей наблюдается в результате $[Co(bipy)_3]^{3+}$ -медиаторного электровосстановления Ag^+ в водной среде в присутствии ПВП₄₀ (№75) (Рисунок 2.61В). Их геометрические параметры составляют $l = 1216 \pm 664$ нм, $d = 94 \pm 17$ нм. Аналогичное $[Co(ser)]^{3+}$ -медиаторное электровосстановления $AgCl$ (№80) приводит к образованию НЧ эллипсоидной формы с размерами $l = 46 \pm 19$ нм, $d = 27 \pm 7$ нм (Рисунок 2.61Г).

НЧ-Ag, имеющие формы, отличные от сферической, образуются в СВРQT⁴⁺-медиаторных электросинтезах в присутствии ПВП₄₀ в АН (№54). Наряду с частицами квазисферической формы происходит образование частиц с плоской треугольной и шестиугольными формами и небольшое количество наностержней (Рисунок 2.61Д). Добавление НЦ к аналогичной системе приводит к кардинальному изменению характеристик получаемых частиц. Было предположено, что НЦ частично связывает СВРQT⁴⁺, поэтому медиаторное восстановление происходит в этих агломератах. В результате образуются крупные частицы (97 ± 29 нм), имеющие в основном квазисферическую форму, а также некоторое количество тетраэдров, кубов и стержней (№55) (Рисунок 2.61Е).

Образование НЧ-Ag, имеющих форму, отличную от сферической предположительно становится возможным благодаря низкой скорости восстановления прекурсора металла и влияния стабилизатора. В представленных примерах низкая скорость восстановления обусловлена слабыми восстанавливающими способностями медиатора, в случае $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ и СВРQT⁴⁺ ($E_{\text{C1}} = 0.02$ В и $E_{\text{C1}} = -0.30$ В соответственно), или нахождением прекурсора в осадке, в случае AgCl. Значительное влияние на форму частиц оказывает и стабилизатор. Для ПВП характерна адсорбция на определенной грани кристаллита зародыша металла [604]. Таким образом ПВП ограничивает рост частицы в одном из направлений, поэтому становится возможным образование частиц различных форм.

Чтобы оценить роль растворителя на характеристики получаемых частиц были проведены MV²⁺-медиаторные электросинтезы НЧ Ag в присутствии ПВП₄₀ в условиях бездиафрагменного электролиза с *in situ* генерированием Ag(I) в средах с различным содержанием воды и органического растворителя ДМФА/ 0.1 М KPF₆ (№34), ДМФА (40 об. %)-H₂O/ 0.1 М KNO₃ (№33), H₂O/ 0.1 М KNO₃ (№32). Природа растворителя не отражается на эффективности медиаторного процесса, на форме НЧ, а проявляется только во влиянии на средний размер частиц и, как следствие, на длину волны (λ_{max}) их полосы поглощения. НЧ-Ag, полученные в ДМФА, имеют средний размер 20 ± 7 нм, с оболочкой – 39 ± 10 нм, $\lambda_{\text{max}} = 408$ нм, в водном ДМФА те же величины составили – 38 ± 12 нм, 51 ± 7 нм, $\lambda_{\text{max}} = 416$ нм, а в воде – 26 ± 6 нм, 35 ± 9 нм, $\lambda_{\text{max}} = 406$ нм. В данном случае прослеживается прямая зависимость длины волны от размера НЧ-М: чем меньше размер частицы, тем ниже значение длины волны полосы плазмонного резонанса. Но отсутствует какая-либо корреляция размера частиц от содержания воды и органического растворителя.

Результаты по медиаторному электрохимическому синтезу наноструктур, содержащих наночастицы серебра, были ранее представлены в кандидатской диссертационной работе Фазлеевой Р.Р. «Медиаторный электросинтез наночастиц серебра в объеме раствора», защищенной в 2020 году. Исследования по данной теме выполнялись при поддержке в том числе

гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00420 «Электрохимический синтез биметаллических наночастиц Ag-Pd в растворе с использованием медиатора – метилвиологена» (2016-2017)), руководителем проекта являлся автор настоящей докторской диссертации. Работы, представленные в кандидатской диссертации, были выполнены в рамках задач, поставленных в докторской диссертации и при непосредственном участии ее автора. Поэтому результаты указанной кандидатской диссертации являются неотъемлемой частью данной докторской диссертации ввиду их ключевой значимости для целостного представления обсуждаемого материала и для достижения научно обоснованных заключений.

2.3.3. Золото

Основным источником золота для получения НЧ была соль AuCl, а также «жертвенный» Au-анод.

Морфология ЦВА-кривых AuCl очень чувствительна к состоянию поверхности электрода. Восстановление Au(I) может регистрироваться на ЦВА в виде одного или двух пиков как в органических, так и в водных средах (Рисунок 2.17). Но всегда доминирующим является первый пик и его ток контролируется диффузией ($i_{p1} \sim \nu^{1/2}$). В воде восстановление протекает при $E = 0.25 \div 0.40$ В, в большинстве случаев регистрируется дополнительный более катодный пик восстановления при $E = -0.08 \div 0.09$ В. В органических растворителях, в ДМФА и в смеси ДМФА с толуолом или ДХБ, восстановление Au(I) происходит труднее, при $E = -0.08 \div 0.00$ В, в единичных случаях регистрируется дополнительный пик при $E = -0.22$ В. Реокисление адсорбированного на электроде Au⁰ в воде происходит при $E = 0.92 \div 1.12$ В, в органических растворителях область потенциалов окисления Au⁰ «закрыта» окислением растворителя. Учитывая, что появление более катодного пика восстановления в большей степени характерно для водных сред, можно предположить, что причиной данного явления является адсорбция примесных органических компонентов раствора на небольшой части гидрофобного СУ-электрода. На таких участках создается барьер, провоцирующий затруднение восстановления Au(I).

Известно, что Au(I) в присутствии избытка хлорид-ионов может существовать в растворе как в виде AuCl, так и в виде комплексного иона [AuCl₂]⁻ [444]. В нашем случае ЦВА характеристики восстановления Au(I) не зависят от фонового электролита, в присутствии и 0.1 М NaCl и KNO₃ морфология ЦВА кривых аналогичная. Поэтому предполагаем, что в растворе образование комплексного иона не происходит.

Активное анодное растворение золота, как известно [141], происходит в присутствии хлорид ионов. На Рисунке 2.62 представлены ЦВА-кривые 0.1 М водного раствора NaCl, снятые

на золотом электроде. В диапазоне 0.80-1.30 В наблюдается область активного растворения, при более положительных потенциалах электрод пассивируется. На обратной ветви ЦВА регистрируется два пика ревосстановления, потенциалы пиков 0.70 и 0.48 В, соответственно. Первый пик выражен слабо, основным является пик при менее анодных потенциалах, который и относится к ревосстановлению генерируемых ионов золота. Продуктом окисления золота является Au(I), более анодный потенциал пика обусловлен более легким восстановлением Au(I) на поверхности золота вследствие нуклеации генерируемого Au(0).

В условиях preparative электролиза Au-анод растворяется в меньшей степени, чем следует из закона Фарадея (Таблица 2.8). В результате MV^{2+} -медиаторных и безмедиаторных в среде $H_2O/0.1\text{ M NaCl}$ и бездиафрагменных электролизов с использованием золотого анода после пропускания количества электричества, теоретически рассчитанного для получения 1.5 мМ раствора Au(I) удается растворить 32-87% от рассчитанного количества металла (№87-90) [512]. Уменьшенный ВТ связан с протеканием на аноде параллельно с растворением золота побочной реакции окисления хлорид ионов до молекулярного хлора. Возможно, что первый пик на ЦВА растворения золота, соответствует восстановлению Cl_2 . В пользу этой гипотезы говорит и тот факт, что уменьшение концентрации хлорид ионов до 0.05 М приводит к увеличению ВТ до 92 % в случае электролиз в среде АН – H_2O (1:1)/ 0.05 М Bu_4NCl , а после добавления ЦТАХ (75 мМ) ВТ снижается до 80% (№101-103) [530].

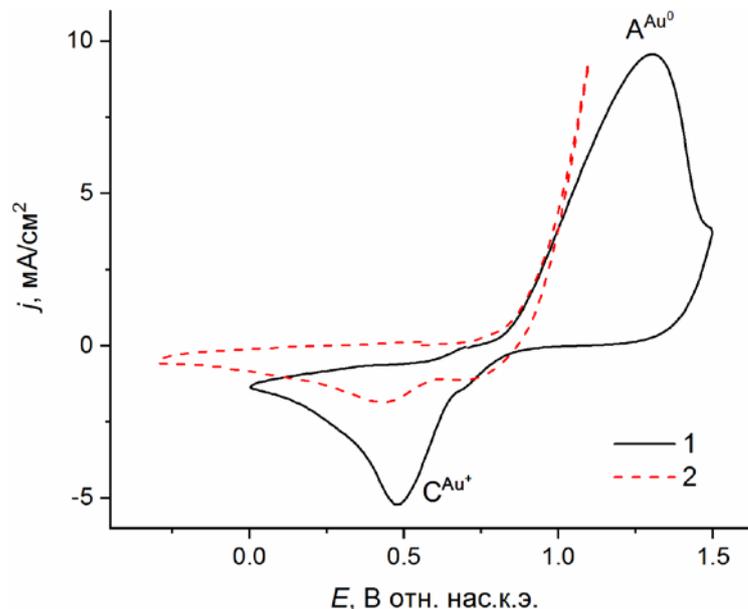


Рис. 2.62. ЦВА-кривые фонового раствора, снятые на Au электроде в разной области потенциалов: от 1.5 до 0.0 В (1) и от 1.1 до -0.3 В. Среда: $H_2O/0.1\text{ M NaCl}$

Таблица 2.8. Условия и результаты метилвиологен-медиаторного и безмедиаторного бездиафрагменного электролиза с использованием золотого анода в среде $H_2O/0.1 M NaCl$

№	рН/ПВП ₄₀	Параметры электролиза*				СУ-катод		Au-анод		
		реж им	E, В	-I, mA	Q, F	S, см ²	привес, мг	S, см ²	убыль веса, мг	ВТ, %
медиатор – метилвиологен, 2 мМ										
1	5.0/ПВП ₄₀	П	-0.85	~1.0	1.0	2.4	0	2.4	3.0	68
2	5.0/ПВП ₄₀	Г	-0.99- -0.86	2.0	1.0	3.4	0	2.4	1.8	41
3	3.0/ПВП ₄₀	П	-0.90	~2.0	1.0	3.0	0	2.4	2.0	46
4	3.0/ПВП ₄₀	П	-0.80	1.22- 1.49	1.0	3.0	0	2.4	1.4	32
без медиатора										
5	5.0/ -	П	+1.00	~1.0	0.1	3.0	0	2.1	0.4	100
6	5.0/ -	П	+1.00	1.00- 0.42	0.75	3.0	1.3	2.1	1.5	71
7	5.0/ -	Г	+0.95 - +1.00	1.0	1.0	3.0	0.8	2.1	1.5	50
8	3.0/-	П	+1.00	~1.0	1.0	3.0	1.5	2.1	2.6	87
9	3.0/ПВП ₄₀	П	+1.00	~1.5	1.0	3.0	0.7	2.1	1.3	43

Полученные в результате медиаторных электросинтезов растворы НЧ-Au чаще всего окрашиваются в розовый, малиновый или фиолетовый цвет. На УФ-Вид спектрах этих растворов регистрируется полоса поглощения в области 520-680 нм (Рисунок 2.63).

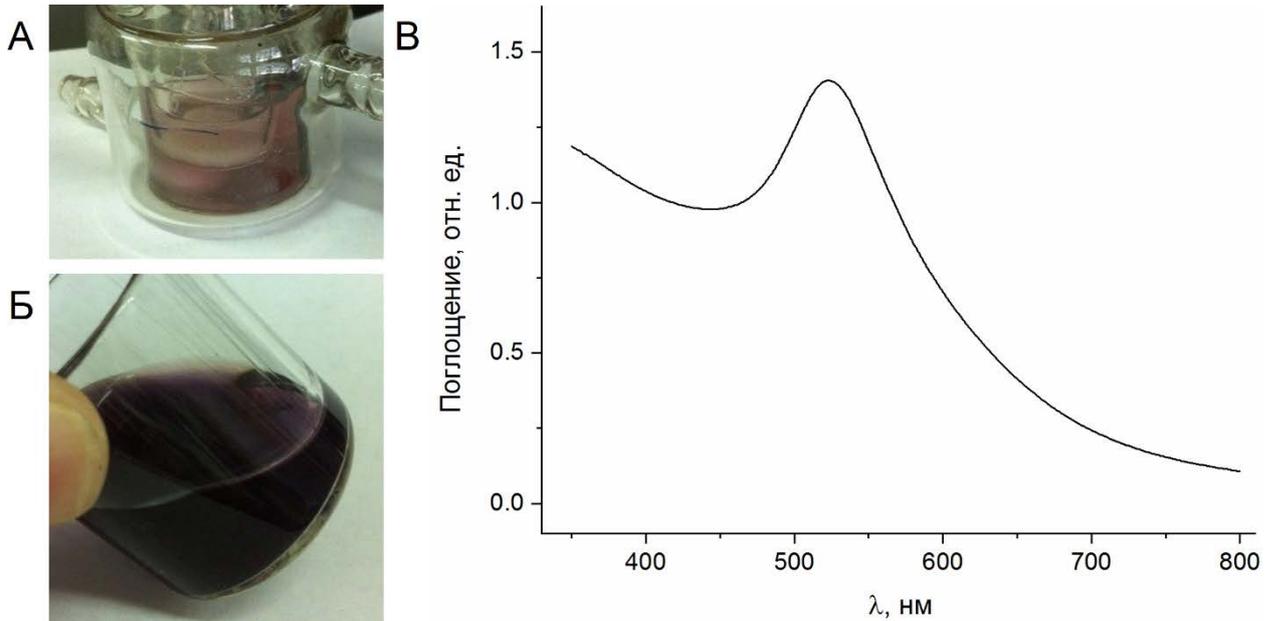


Рис. 2.63. (А,Б) фотографии раствора системы MV^{2+} (2.0 мМ) – $AuCl$ (1.5 мМ) – PVP_{40} (75 мМ) в ходе электролиза при $E = -0.90$ В после пропускания (А) $Q = 0.2$ F и (Б) 1.1 F в расчете на моль $AuCl$. (В) УФ-Вид спектр конечного раствора. Среда: $H_2O/0.1$ M $NaCl$

Золото, как и серебро, в зависимости от условий проведения медиаторных электросинтезов образовывало НЧ различных размеров. Частицы наименьшего размера получились в результате O_2 – медиаторного электросинтеза в ДМФА в присутствии PVP_{40} (75 мМ) (№104). Частицы были настолько маленькими, что их раствор был прозрачным и неокрашенным. В полученном растворе методом ДСР регистрировались частицы с гидродинамическим диаметром 7 нм, а на УФ-Вид спектре регистрировалась малоинтенсивная полоса при 550 нм. Извлечь НЧ- Au для характеристики с использованием центрифуги было невозможно. Для выделения частиц из части раствора в вакууме водоструйного насоса отогнали ДМФА и сухой остаток соникацией диспергировали в этанол и в воду. Изначальный раствор в ДМФА при хранении в темноте при комнатной температуре долгое время оставался бесцветным, но затем стал медленно окрашиваться в фиолетовый цвет НЧ- Au и через 15 дней приобрел интенсивный фиолетовый цвет. Аналогичные превращения растворов в этаноле и в воде произошли значительно быстрее, через 48 и 8 часов, соответственно.

Методом ПЭМ и СЭМ было показано, что НЧ- Au в каждом из трех образцов отличаются своими размерами и формами. В ДМФА образуется смесь V-образных ($l = 135 \pm 61$ нм, $d = 48 \pm 17$ нм по СЭМ и 112 ± 53 нм и 58 ± 22 нм по ПЭМ) и многогранные НЧ со средним размером ($d = 70 \pm 46$ нм по СЭМ и 46 ± 14 нм по ПЭМ), в спирте образуются в большей степени НЧ неправильной многоугольной формы (56 ± 25 нм), и в меньшей степени НЧ гексагональной формы (105 ± 29 нм). В воде же сформировались частицы сферической формы 13 ± 8 нм. Различие в морфологии частиц отразилось и на УФ-Вид спектрах дисперсий выделенных частиц

(Рисунок 2.64). Наименьшее значение длины волны полосы плазмонного поглощения закономерно соответствует частицам наименьшего размера, полученным из воды. В этаноле образуются два типа частиц, двукратное различие их размеров вероятно стало причиной регистрации двух полос поглощений на спектре. В ДМФА образуются частицы с большим разбегом по размерам, поглощение которых регистрируется в виде широкой полосы.

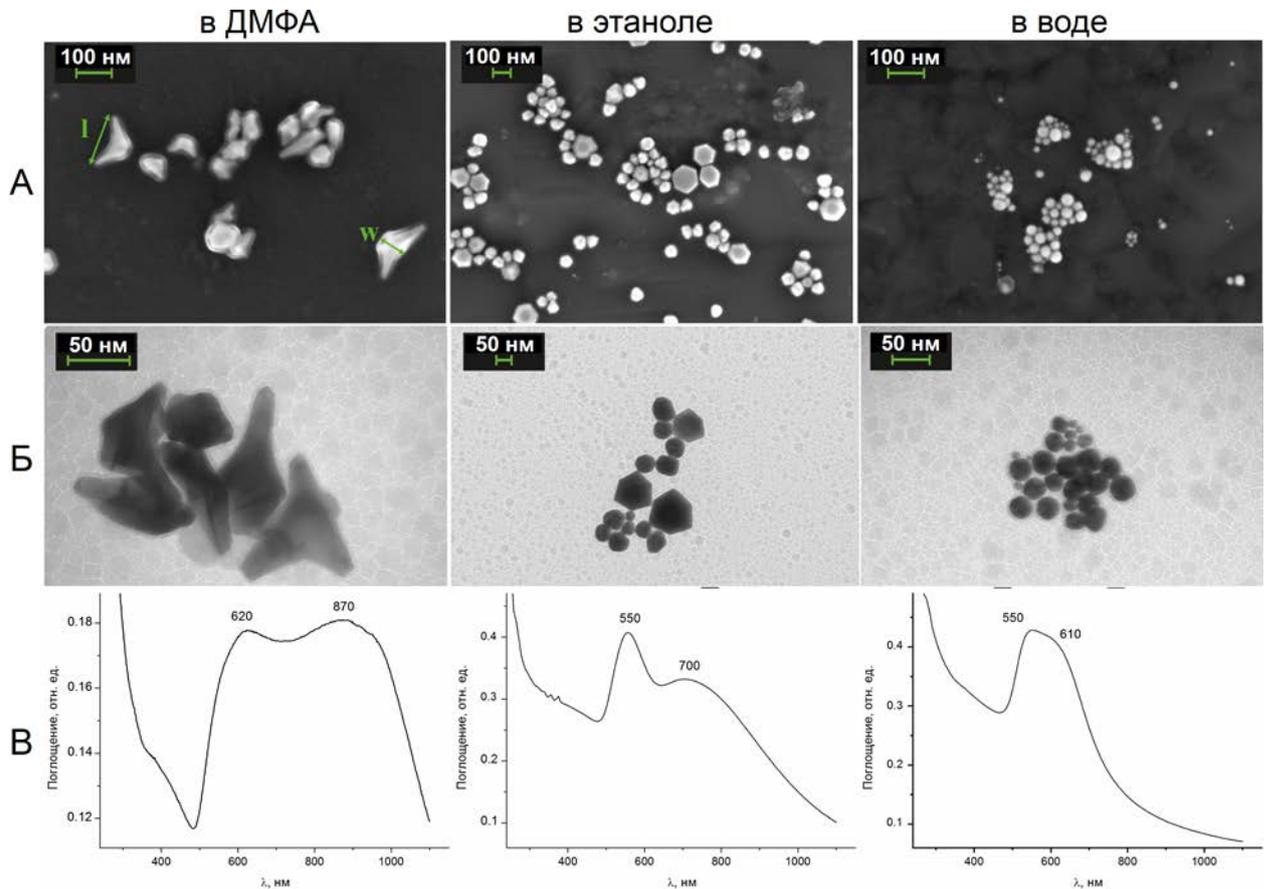


Рис. 2.64. (А) СЭМ, (Б) ПЭМ изображения и (В) УФ-Вид спектры растворов НЧ-Ау, полученных кислород-медиаторным электросинтезом в среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NCl в присутствии ПВП₄₀ (75 мМ) и диспергированных в различных растворителях

Таким образом, на примере данной работы было показано влияние микроокружения на характеристики получаемых НЧ-Ау. Микроокружение, в первую очередь, определяет скорость роста зародыша металла. В ДМФА эта скорость наименьшая, в воде – наибольшая, а в этаноле – занимает промежуточное значение. Соответственно, в этих трех растворителях и формируются частицы различной формы и размера.

В остальных исследованиях для золота в основном было характерно формирование частиц квазисферической формы со средним размером порядка 10-30 нм. Образование НЧ-Ау наименьшего размера (2.7 ± 0.5 нм) было зафиксировано в результате MV^{2+} -медиаторного электросинтеза нанокompозита НЧ-Ау с оксидом меди в ДМФА (№ 92).

2.3.4. Платина

В качестве прекурсора НЧ-Pt была использована соль PtCl_2 [511]. В водных и водно-органических средах [$\text{H}_2\text{O}/ 0.1 \text{ M NaCl}$ и ДМФА– H_2O (3:1)/ 0.1 M NaCl ($0.05 \text{ M Bu}_4\text{NCl}$)] по аналогии с Pd образуется комплексный дианон $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, который в доступной области потенциалов не восстанавливается. В неводной среде ДМСО/ $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NCl}$ для $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ фиксируется два необратимых пика восстановления (Рисунок 2.65, кривая 1). Первый пик слабо выражен и доминирующим является второй пик. Для PtCl_2 в аналогичных условиях на фоне Bu_4NBF_4 или Bu_4NPF_6 фиксируется также два пика в той же области потенциалов, но в этом случае доминирует уже первый пик (Рисунок 2.65, кривая 2). Очевидно, в обоих случаях первый пик относится к восстановлению PtCl_2 , а второй – $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Разница в потенциалах восстановления двух форм составляет $\Delta E_p = 0.95 \text{ В}$. Генерируемая при восстановлении металлическая платина в доступной области потенциалов анодно не растворяется. Чем легче восстанавливается ион металла, тем выше вероятность успешного медиаторного электросинтеза НЧ-М. Даже на фоне нехлоридных фоновых электролитов в растворе присутствует трудно восстанавливаемый $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, что понижает шансы его количественного медиаторного восстановления. Равновесие между PtCl_2 и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ можно сдвинуть в сторону легко восстанавливаемой формы при повышении диэлектрической проницаемости среды ϵ . Чем выше ϵ , тем выше энергия сольватации, соответственно выше степень диссоциации $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Поэтому получение НЧ-Pt осуществляли в среде 40 об. % ДМФА – $\text{H}_2\text{O}/ 0.1 \text{ M KPF}_6$ с минимально приемлемым содержанием органического растворителя. PtCl_2 (1.5 mM) в этой среде растворяется плохо, поэтому на ЦВА присутствует лишь небольшой подъем тока во всей доступной области катодных потенциалов (Рисунок 2.65, кривая 3).

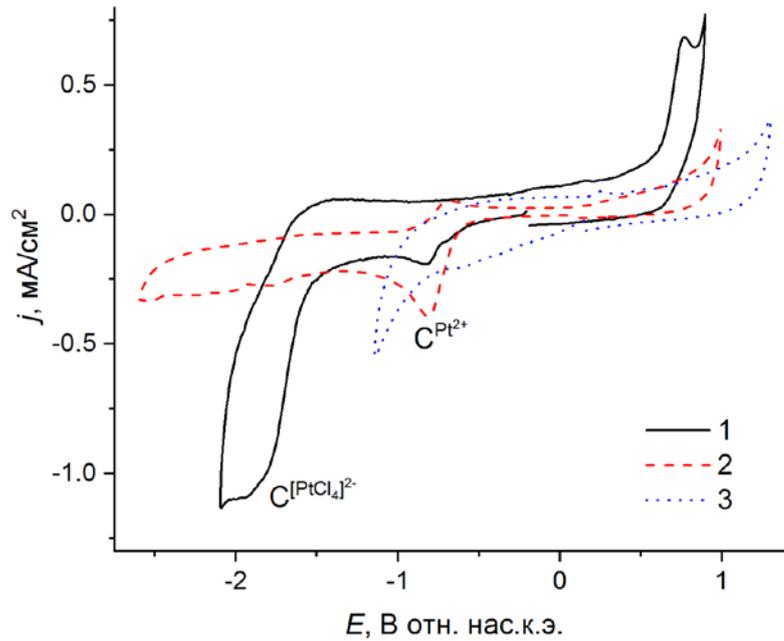


Рис. 2.65. ЦВА-кривые (1) $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ (1.5 мМ) в среде ДМСО/ 0.1 М Bu_4NCl ; (2-3) PtCl_2 (1.5 мМ) в среде (2) ДМСО/ 0.1 М Bu_4NPF_6 и (3) ДМФА– H_2O (2:3)/ 0.1 М KPF_6

НЧ-Рт в отсутствие стабилизатора в среде ДМФА– H_2O (2:3)/ 0.1 М KPF_6 образуют черный осадок, в присутствии ПВП₄₀ в качестве стабилизатора образуется гомогенный раствор коричневого цвета. В отсутствие стабилизатора они образуют крупные агрегаты, состоящие из частиц разного размера и формы. ПВП₄₀ стабилизирует НЧ-Рт ($\sim 18 \pm 9$ нм), образуется единая органическая масса с вкраплениями металла. Независимо от присутствия стабилизатора для НЧ-Рт характерно формирование при высыхании на твердой подложке дендримерных структур типа «снежинок» (№112, 115) (Рисунок 2.66).

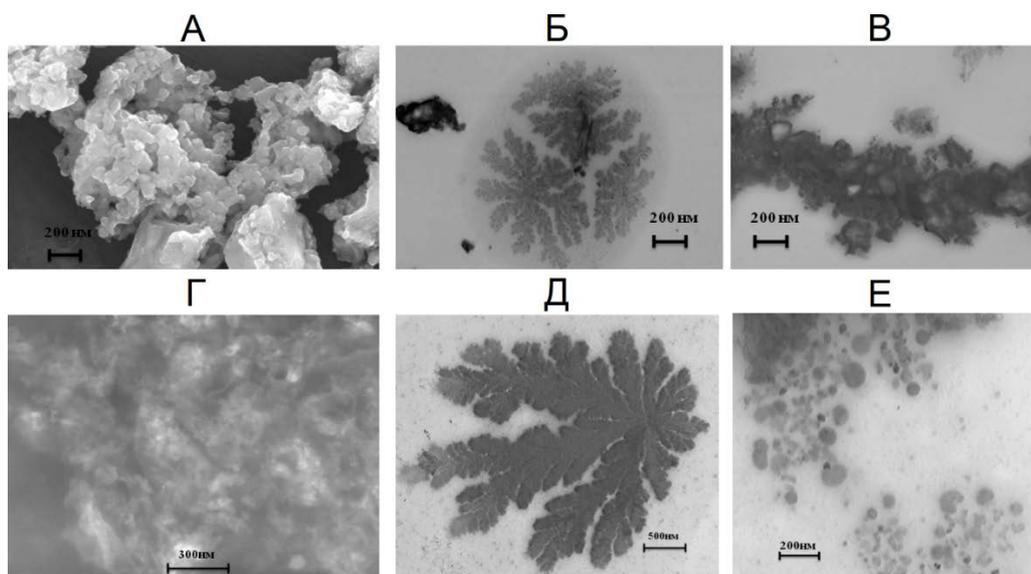


Рис. 2.66. (А,Г) СЭМ и (Б,В,Д,Е) ПЭМ изображения НЧ-Рт, полученных MV^{2+} - медиаторным электросинтезом в среде ДМФА– H_2O (2:3)/ 0.1 М KPF_6 (А-В) в отсутствие и в присутствии (Г-Е) ПВП₄₀ (75 мМ)

2.3.5. Родий

В качестве прекурсора НЧ-Rh были использованы соли $K_3[RhCl_6]$ [515] и $RhCl_3$ [519, 602]. На ЦВА $K_3[RhCl_6]$ (1.5 мМ), снятых в среде $H_2O/0.1$ М KCl , регистрируется один необратимый пик восстановления $[RhCl_6]^{3-}$ при $E_{CRh} = -0.57$ В. $[RhCl_6]^{3-}$ восстанавливается одноступенчато с переносом трех электронов и элиминированием хлорид-ионов до $Rh(0)$ (Рисунок 2.22) [141]. В процессе восстановления $[RhCl_6]^{3-}$ образуется металлический родий, осаждающийся на поверхности электрода. Восстановление $[RhCl_6]^{3-}$ на модифицированной поверхности происходит легче, поэтому на обратной ветви ЦВА регистрируется спад тока восстановления при менее катодных потенциалах. Окисляется $Rh(0)$ не при одном потенциале, а в широком интервале от 0 до 1.0 В. В присутствии стабилизаторов ПВП₄₀, ЦТАХ морфология ЦВА не меняется.

На ЦВА $RhCl_3$, снятой в среде $H_2O/0.1$ М KNO_3 , наблюдаются два пика восстановления при $E = -0.29$ В и $E = -0.50$ В (таблица ПЗ, Рисунок 2.67). На обратной ветви ЦВА-кривой регистрируется пик реокисления при $E = -0.39$ В. Видимо, на осажденном родии протекает каталитическое восстановление воды с выделением водорода, и данный пик обусловлен окислением адсорбированного молекулярного водорода. Происходит закономерное возрастание интенсивности этого пика при сдвиге потенциала реверса в более катодную область. Подъем тока в области $0 \div 1$ В на обратной ветви ЦВА кривой соответствует окислению осажденного на электроде металлического Rh. При введении НЦ морфология ЦВА меняется, происходит катодный сдвиг первого пика восстановления, а при дальнейшем добавлении ПВП₄₀ на ЦВА регистрируется один пик восстановления при потенциале второго пика $E = -0.50$ В. Сравнение высоты этого пика с пиком одноэлектронного восстановления MV^{2+} свидетельствует о переносе трех электронов. Из совокупности данных становится ясно, что при обоих потенциалах пиков происходит восстановление $Rh(III)$. Наличие второго пика восстановления не может быть связано с образованием $[RhCl_6]^{3-}$ в результате восстановления $RhCl_3$, поскольку добавление НЦ и ПВП₄₀ не может влиять на соотношение концентраций $RhCl_3 - [RhCl_6]^{3-}$, но приводит к изменению потенциалов восстановления $Rh(III)$. Причина восстановления $Rh(III)$ при потенциале первого пика остается неясным.

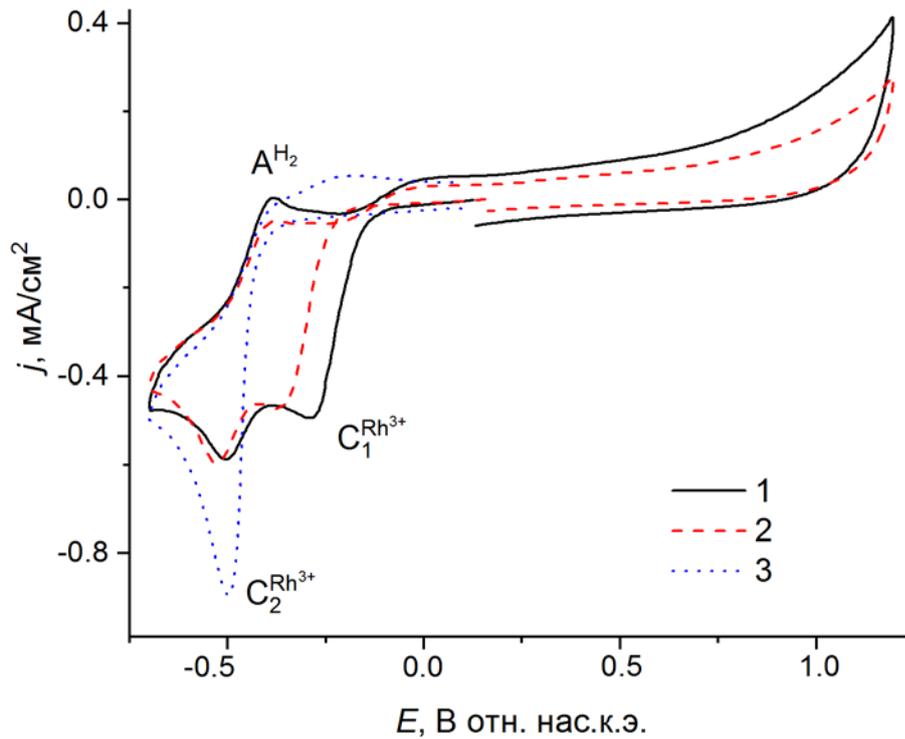


Рис. 2.67. ЦВА-кривые RhCl_3 (1.5 мМ) (1) после добавления НЦ (0.7 мМ) (2) ПВП₄₀ (75 мМ) (3).
Среда: $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M KNO}_3$

В органической среде восстановление Rh(III) регистрируется в виде двух пиков, потенциалы которых более чем на 1 В сдвинуты в катодную область относительно пиков, зарегистрированных в водной среде [602].

В ходе проведенных электросинтезов были получены монодисперсные НЧ-Rh с размерами 1-2 нм (№ 120-123) (Рисунок 2.68). Размер частиц металла не зависит от природы стабилизатора. На микроскопических снимках НЧ-Rh регистрируются в виде мелких вкраплений в матрице стабилизатора. В некоторых случаях измерить отдельное зерно Rh, как в № 123, не удастся. Хотелось бы отметить, что из-за столь малых размеров НЧ-Rh ни разу не удалось зарегистрировать дифракционные пики кристаллитов данного металла (Рисунок 2.69).

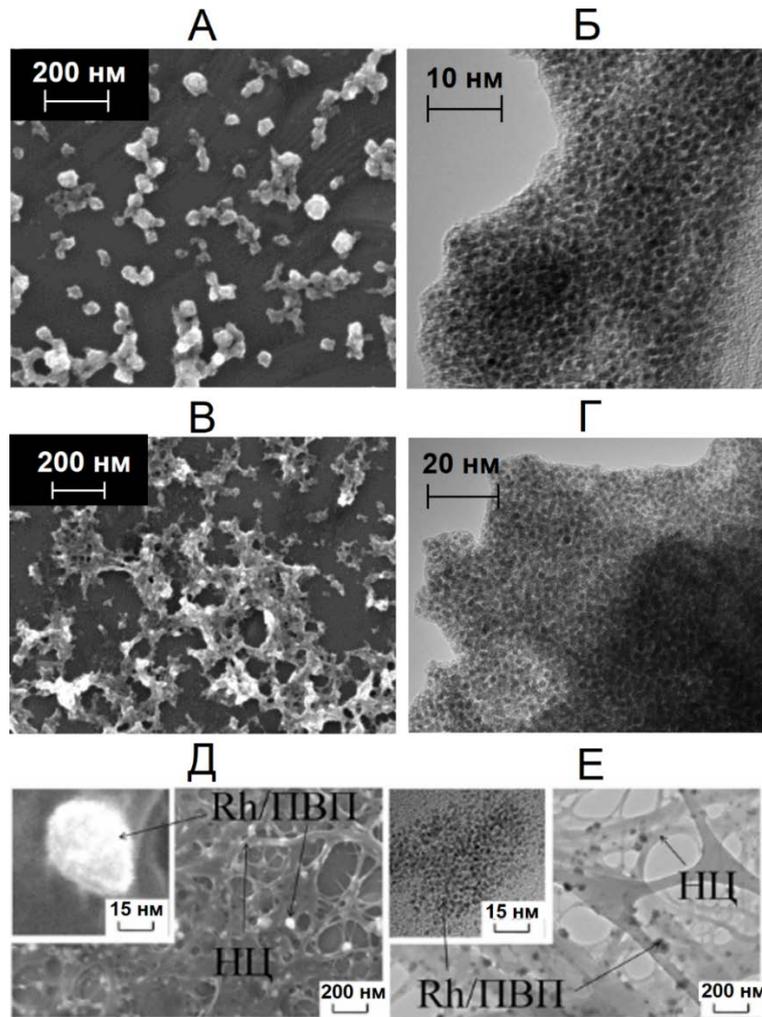


Рис. 2.68. (А,В,Д) СЭМ и (Б,Г,Е) ПЭМ изображения НЧ-Rh, полученных MV^{2+} - медиаторным электросинтезом в воде (А-Г) на фоне 0.1 М КСl в присутствии (А,Б) ПВП₄₀ (75 мМ) (№ 120) и (В,Г) ЦТАХ (75 мМ) (№121), (Д,Е) на фоне 0.1 М КNO₃ в присутствии НЦ (0.7 мМ) и ПВП₄₀ (75 мМ) (№122)

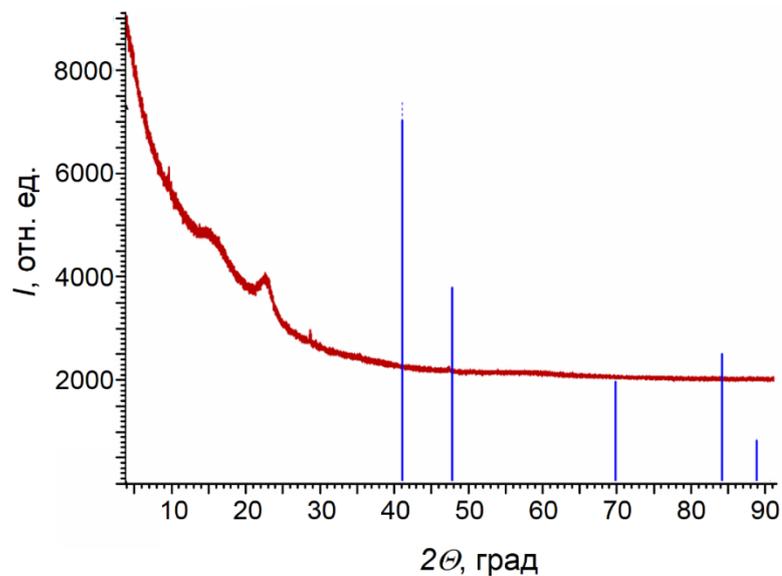


Рис. 2.69. Экспериментальная порошковая дифрактограмма для образца Rh@ПВП₄₀/НЦ. Вертикальными штрихами показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме родия (Rh, код № 00-005-0685)

2.3.6. Кобальт

С целью проверки возможности получения НЧ-Со были исследованы электрохимические свойства растворов $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5 мМ) в ДМФА на фоне 0.1 М Bu_4NBF_4 и Bu_4NCl [552]. В среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4 указанная соль диссоциирует, и на ЦВА регистрируется острый пик двухэлектронного восстановления $\text{Co}(\text{II})$ диффузионной природы при $E = -1.15$ В (Рисунок 2.37, кривая 1). Высокая крутизна пика обусловлена более легким восстановлением ионов Co^{2+} на свежесажженных частицах кобальта, что согласуется со спадом тока восстановления на обратной ветви ЦВА-кривой при менее катодных потенциалах (гистерезис). На обратной анодной ветви наблюдаются адсорбционный пик около 0.00 В и широкий пик при $E = 1.48$ В. С увеличением концентрации ионов $\text{Co}(\text{II})$ пропорционально возрастают пик восстановления и первый пик реокисления, а второй пик реокисления несколько снижается (Рисунок 2.70). Первый пик реокисления соответствует окислению осажденного на электроде металлического кобальта $\text{Co}(\text{O})$, при потенциалах второго пика реокисления предположительно происходит окисление фонового электролита. Облегчение окисления фонового раствора вызвано активацией поверхности электрода в ходе осаждения металла и последующего его окисления.

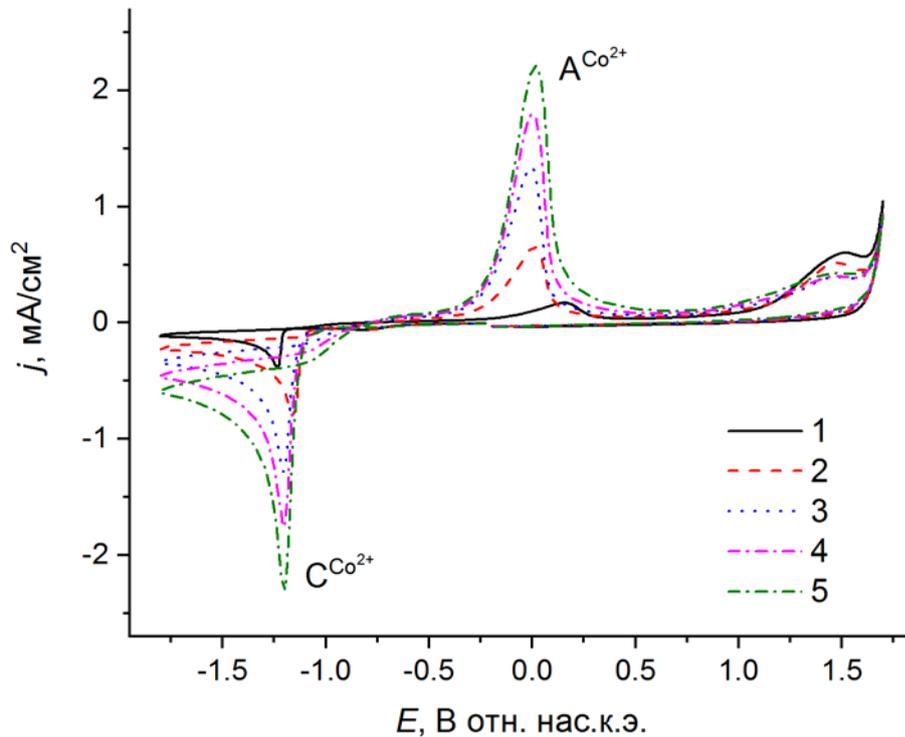


Рис. 2.70. ЦВА-кривые Co^{2+} в среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4 при разных концентрациях, мМ: 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д) Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4

В среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NCl $\text{Co}(\text{II})$ образует комплексный дианион $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, что визуально проявляется в изменении розового цвета раствора $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ на голубой, а на ЦВА в

сдвиге пика восстановления на 1.07 В в сторону отрицательных потенциалов. Продукты восстановления окисляются в виде двух пиков в области -0.44 и 0.72 В (Рисунок 2.37, кривая 2).

Окисление металлического кобальта на фоне и Bu_4NBF_4 и Bu_4NCl начинается при нуле вольт. В присутствии Bu_4NCl наблюдается активация поверхности металла, после которой окисление металлического Со происходит начиная с $E = -0.44$ В. Поэтому эта среда более привлекательна для выполнения бездиафрагменных электролизис с «жертвенным» Со-анодом.

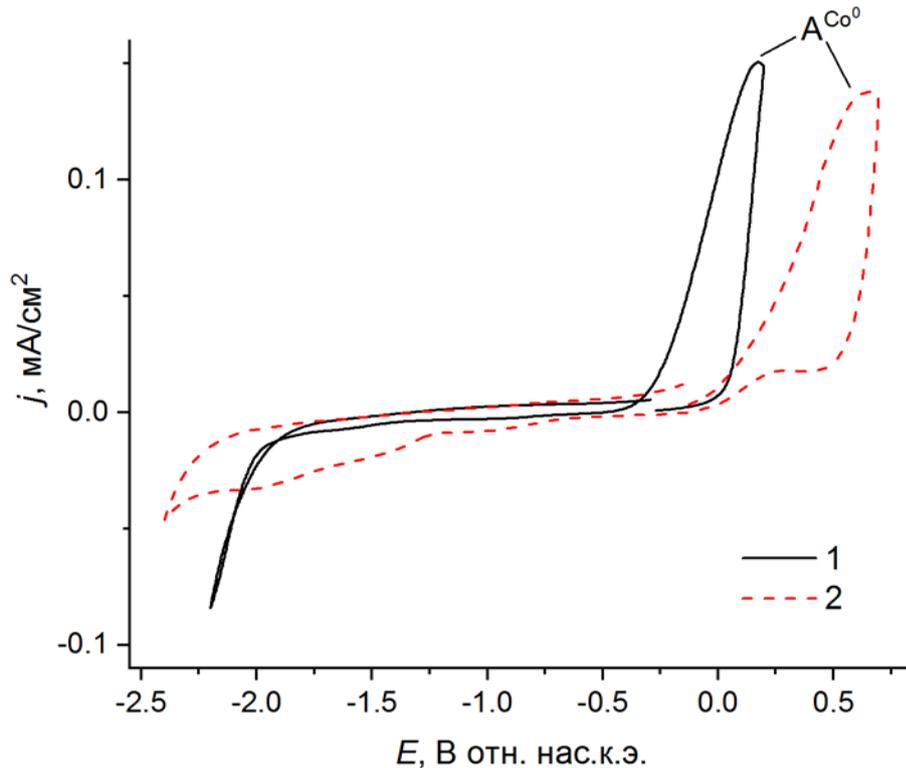


Рис. 2.71. ЦВА-кривые фонового раствора, записанные на Со электроде ($S = 4.2 \text{ cm}^2$) в ДМФА на фоне 0.1 М Bu_4Cl (1) и Bu_4NBF_4 (2)

Коллоид НЧ-Со в ДМФА имеет темно-коричневый цвет. Но при контакте с воздухом происходит быстрое окисление частиц, и цвет раствора становится зеленоватым. Об окислении НЧ металла свидетельствует также сдвиг потенциала анодного пика окисления. Данный пик сразу после электролиза в инертной атмосфере регистрировался при $E = -0.11$ В, то после контакта с воздухом пик начал регистрироваться при более анодных потенциалах $E = 0.21$ В (Рисунок 2.40Б). Выделить частицы металлического кобальта в атмосферных условиях не удастся.

Таким образом мы показали, что осуществление медиаторного электросинтеза НЧ-Со вполне возможно, но для их дальнейшего выделения и исследования необходимо создание специальных условий.

2.3.7. Медь

Описание первого получения НЧ-Cu с использованием метода медиаторного электросинтеза представлено в работе [542] (№117 в Таблице П1). НЧ-Cu были получены MV^{2+} -медиаторным электросинтезом в среде ДМФА- H_2O (3:2)/ 0.1 М Bu_4NBF_4 в присутствии ПВП₁₀. Был проведен бездиафрагменный электросинтез с растворением медного анода ($BT=102\%$). Образующиеся НЧ-Cu окрашивают раствор в коричневый цвет, при этом на УФ-Вид спектре регистрируется характерная полоса поглощения около 600 нм. Однако НЧ-Cu, не так быстро как НЧ-Co, но все же окисляются, что приводит к постепенному изменению цвета раствора (становится желтым), а также к снижению интенсивности полосы поглощения на спектре.

MV^{2+} -медиаторные электросинтезы НЧ-Cu были осуществлены нами в воде (№118) [552] и ДМФА (№91, 92) [517]. В первом случае в качестве прекурсора была использована соль $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. В органической среде ионы меди генерировали в ходе электролиза в результате анодного окисления металлической меди в среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4 . В исследованных средах восстановление медных прекурсоров происходит двухступенчато с образованием Cu^+ и Cu^0 соответственно (Рисунок 2.72). Анодный пик окисления генерированной металлической меди $A^{Cu^{2+}}$ ($E_p = 0.21$ В), осаждающейся на электроде, появляется при развороте потенциала не только после второго, но в слабо выраженном виде и после первого пика восстановления.

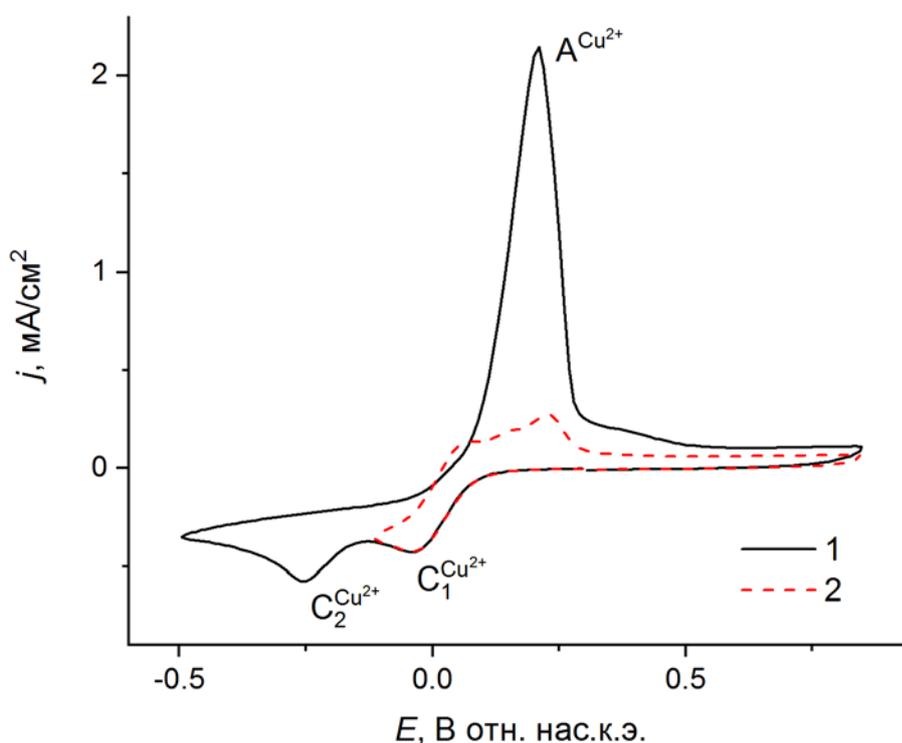


Рис. 2.72. ЦВА-кривые $Cu(BF_4)_2$ (3 мМ), записанные с разворотом потенциала при $E = -0.5$ В (1) и -0.12 В (2). Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4

И в воде и в ДМФА НЧ-Си постепенно окисляется, о чем свидетельствует изменение цвета полученного раствора, а также снижение полосы поглощения ($\lambda \sim 610$ нм), соответствующей НЧ-Си, на УФ-Вид спектрах (Рисунок 2.73). В результате образуются частицы, которые на ПЭМ и СЭМ, визуализируются в виде агломератов, форма которых напоминает цветок. Поэтому они были названы нами "нанорозами" (Рисунок 2.74.). Размеры таких частиц составляют 348 ± 26 нм по СЭМ и 340 ± 29 нм по ПЭМ, средним размер лепестков по СЭМ – 56 ± 16 нм. Близкие размеры частиц получаются и по данным ДСР. Формированию такой структуры вероятно способствует неполное окисление полученных НЧ-Си. Такие структуры стабильны и существуют в индивидуальном виде как в растворе, так и на твердой подложке.

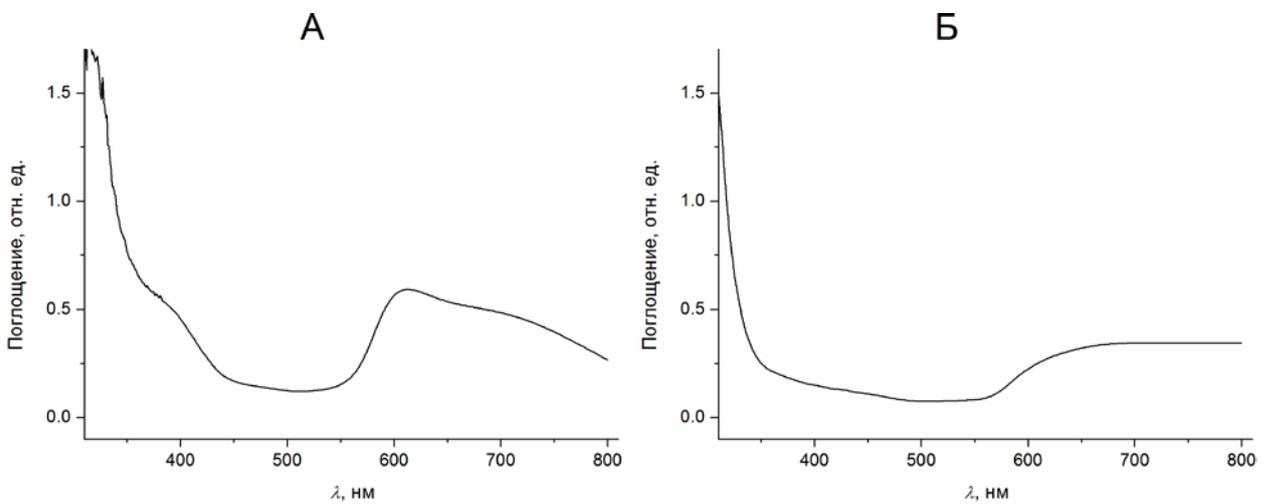


Рис. 2.73. УФ-Вид спектры растворов НЧ-Си, полученных в результате MV^{2+} -медиаторного электросинтеза в присутствии ПВП₄₀ (75 мМ) (А) в среде $H_2O/0.1$ М NaCl, сразу после проведения электросинтеза с минимальным по времени контактом с воздухом; (Б) в среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4 и последующем длительном окислении кислородом воздуха

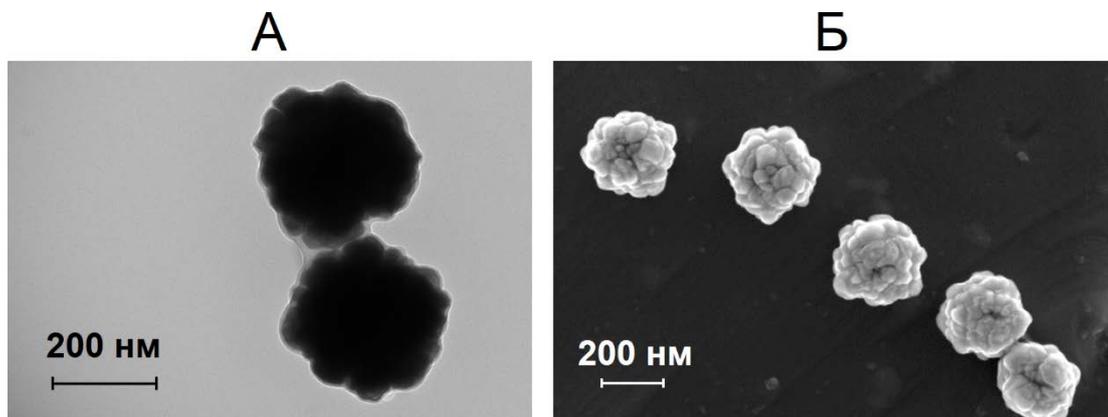


Рис. 2.74. (А) ПЭМ и (Б) СЭМ изображения НЧ $Cu_2O@PVP_{40}$, полученных в результате MV^{2+} -медиаторного электросинтеза в среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4 в присутствии ПВП₄₀ (75 мМ) и последующем окислении кислородом воздуха

2.4. Электросинтез биметаллических наночастиц

Медиаторный электросинтез может быть использован для получения как монометаллических, так и биметаллических частиц. Электросинтезы биметаллических частиц были осуществлены тремя способами: (i) предварительным синтезом НЧ- M^1 с последующим восстановлением M^2X , (ii) предварительным синтезом НЧ- M^2 и последующим восстановлением M^1X (iii) совместным восстановлением M^1X и M^2X (Схема 5).

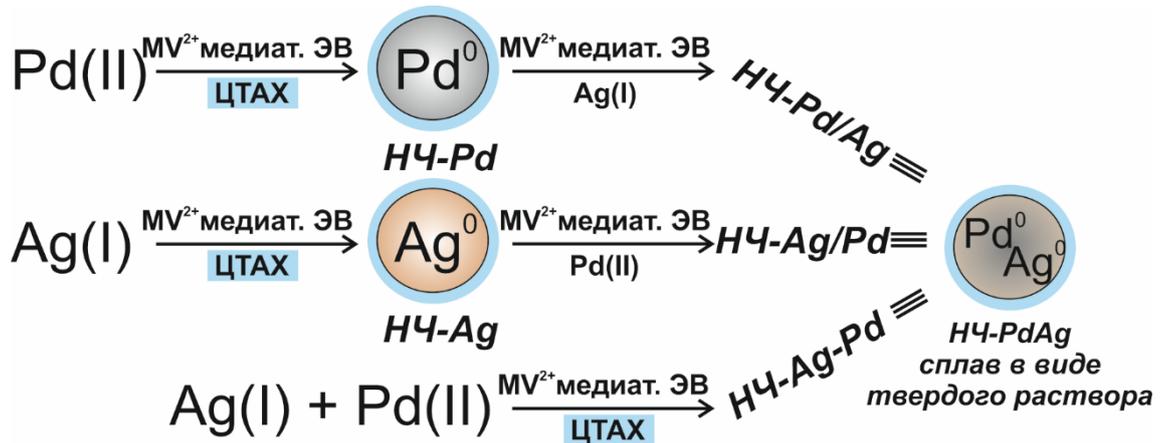


Схема 5. Три варианта получения биметаллических НЧ на примере частиц PdAg

Были осуществлены электросинтезы с целью получить биметаллические НЧ Pd с Ag (№124-126) [513], Rh (№127-129) [515], Au или Cu в водной (№ 130-135) [522] и водно-органических (ДМСО- H_2O (1:1)) (№136-145) [523] средах с использованием MV^{2+} в качестве медиатора в условиях диафрагменного электролиза. Предварительно были выполнены MV^{2+} -медиаторные электросинтезы НЧ этих металлов по отдельности в тех же условиях. Для стабилизации частиц были использованы ЦТАХ и ПВП₄₀, были получены наноконпозиты биметаллических НЧ с НЦ (№ 130-135) [522] и оксидами-гидроксидами металлов (№136-145) [523].

2.4.1. Pd-Ag

Электросинтезы биметаллических НЧ-PdAg осуществлялись в среде $H_2O/0.1 \text{ M NaCl}$ в присутствии ЦТАХ (75 мМ) в качестве стабилизатора (№124-126) [513]. В выбранной среде $AgCl$ находится в виде стабилизированных ЦТАХ сферических НЧ ($AgCl@ЦТА^+$) диаметром $\sim 330 \text{ нм}$ [510, 543], а $PdCl_2$ в виде плохо растворимых агрегатов ($[PdCl_4]^{2-} \cdot 2ЦТА^+$)_n [508], поэтому на ЦВА-кривых этих солей фиксируются только слабо выраженные пики восстановления $Ag(I)$ и $Pd(II)$ (Рисунок 2.13) в обоих случаях при $E = -0.30 \text{ В}$. Генерируемые металлы $Ag(0)$ и $Pd(0)$ осаждаются на электроде и окисляются в близкой области потенциалов ($E_A(Ag) = 0.07 \text{ В}$, $E_A(Pd)$

= 0.44 В) (Таблица 2.9). После цикла восстановления-реокисления Ag(I) и Pd(II) восстанавливаются при меньших потенциалах, чем на исходном электроде, при $E = -0.20$ и $E = -0.13$ В, соответственно. В данных условиях равновесный потенциал $E_{\text{равн}}$ редокс-пары Pd(II)/Pd(0) положительнее $E_{\text{равн}}$ редокс-пары Ag(I)/Ag(0). Из термодинамики гальванического элемента следует, что в редокс-системе [Pd(II)/Pd(0) + Ag(I)/Ag(0)] термодинамически выгодно протекание процесса окисления Ag(0) Pd(II). Экстраполируя этот вывод на НЧ металлов, можно сказать, что равновесие



будет сдвинуто вправо. Иначе говоря, весьма вероятно окисление AgNP Pd(II) с образованием PdNP и AgCl, в то время как обратная реакция мало вероятна.

Таблица 2.9. Потенциалы пиков восстановления (E_C) и реокисления (E_A) ионов металлов и MV^{2+} в среде H_2O / (0.1 М NaCl + 75 мМ ЦТАХ)

Субстрат	E_{C1} , В	E_{A1} , В	E_{C2} , В	E_{A2} , В	E_{C3} , В	E_{A3} , В
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	-0.30	+0.44				
AgCl			-0.30	+0.07		
MV^{2+}					-0.71	-0.63
MV^{2+} + $[\text{PdCl}_4]^{2-}$	-0.30	0.44			-0.70	-0.63
MV^{2+} + AgCl			-0.46	0.08	-0.70	-0.64
MV^{2+} + AgCl + $[\text{PdCl}_4]^{2-}$	-0.10	0.41	-0.30	0.12	-0.71	-0.64

ЦВА-кривые двухкомпонентных ($MV^{2+} + \text{AgCl}$) и ($MV^{2+} + \text{PdCl}_2$) и трехкомпонентной ($MV^{2+} + \text{AgCl} + \text{PdCl}_2$) (Рисунок 2.75) систем представляют собой аддитивные кривые отдельно взятых компонентов. На основе ЦВА-кривых, записанных после выдерживания потенциалов восстановления Ag(I) и Pd(II) ($E = -0.20$ В и $E = -0.45$ В), а также MV^{2+} ($E = -0.85$ В) было оценено количество осажденного металла и рассчитаны ВТ (Рисунок 2.75, таблица 2.10).

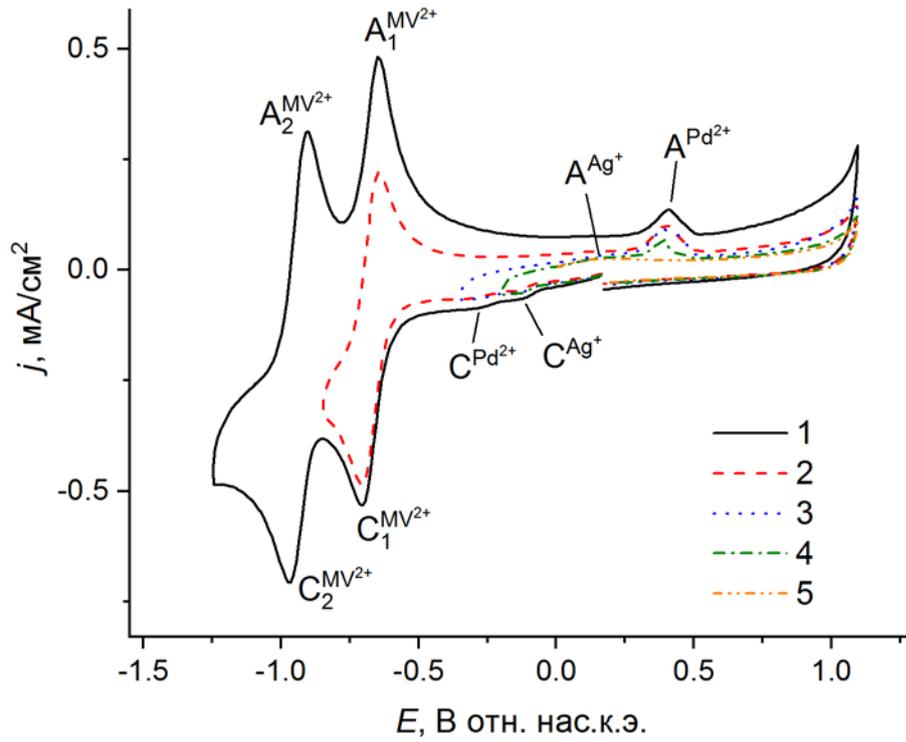


Рис. 2.75. ЦВА трехкомпонентной системы MV^{2+} (2.0 мМ) – $AgCl$ (1.5 мМ) – $PdCl_2$ (1.5 мМ) в присутствии ЦТАХ (75 мМ), записанные в сторону катодных (1-4) и анодных (5) потенциалов. Среда: $H_2O/0.1$ М $NaCl$

Таблица 2.10. Режимы восстановления ионов металлов (1.5 мМ) в среде $H_2O/0.1$ М $NaCl$ в присутствии ЦТАХ (75 мМ) и характеристики осажденного на электроде металла

Субстрат	Восстановление			Характеристики M_{dep}		
	режим	E^a , В	τ^b , мин	диапазон E при расчете Q_{ox} , В	Q_{ox} , мкА·с	ВТ, %
$MV^{2+} + PdCl_2$	ЦВА	-0.45	-	-0.23-0.90	10	97
		-0.85	-	-0.02-0.90	2	
	микроэлектролиз	-0.45	1	-0.41-0.90	21	
		-0.45	3	-0.44-0.90	39	
		-0.85	1	-0.02-0.90	2	
		-0.85	3	-0.02-0.90	1.9	
$MV^{2+} + AgCl$	ЦВА	-0.50	-	-0.28-0.90	9	89
		-0.85	-	-0.09-0.90	3	
	микроэлектролиз	-0.50	1	-0.49-0.90	17	
		-0.50	3	-0.50-0.90	22	
		-0.85	1	-0.09-0.90	1.5	

		-0.85	3	-0.09-0.90	2	
MV ²⁺ + AgCl + PdCl ₂	ЦВА	-0.20	-	0.04-0.90	14	93
		-0.45	-	-0.11-0.90	16	92
		-0.85	-	-0.02-0.90	2	
	микроэлектролиз	-0.20	1	-0.16-0.90	28	
		-0.20	3	-0.19-0.90	49	
		-0.45	1	-0.39-0.90	34	
		-0.45	3	-0.40-0.90	58	
		-0.85	1	-0.02-0.90	1.7	
		-0.85	3	-0.02-0.90	1.6	

^a Потенциал микроэлектролиза или реверса; ^б время электролиза

В трехкомпонентной системе увеличение времени выдерживания электрода при потенциалах восстановления Ag(I) и Pd(II) ($E = -0.20$ и -0.45 В) пик при потенциале окисления осажденного Pd возрастает, а слабовыраженный пик окисления Ag(0) снижается и практически исчезает (Рисунок 2.76). При одинаковых временах выдержки Q_{ox} в трехкомпонентной системе практически равно сумме Q_{ox} окисления Ag и Pd в двухкомпонентных системах (Таблица 2.10). Эти пики практически отсутствуют при предэлектролизе при потенциале восстановления медиатора вследствие медиаторного восстановления Ag(I) и Pd(II) в объеме раствора (Рисунок 2.77).

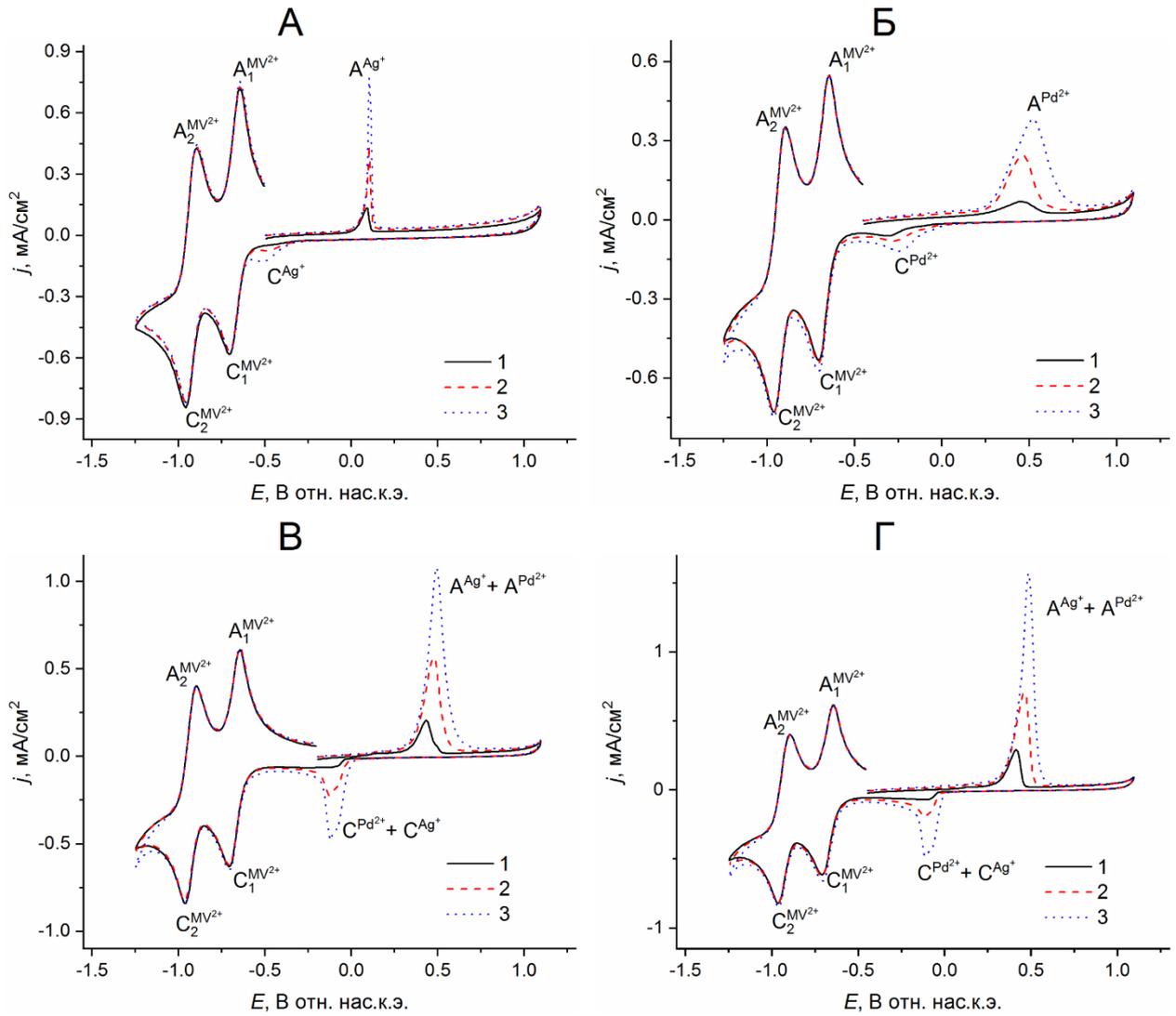


Рис. 2.76. ЦВА-кривые систем (А) MV^{2+} (2.0 мМ) – $AgCl$ (1.5 мМ) после выдерживания $E = -0.50$ В; (Б) MV^{2+} (2.0 мМ) – $PdCl_2$ (1.5 мМ) после выдерживания $E = -0.45$ В; (В,Г) MV^{2+} (2.0 мМ) – $AgCl$ (1.5 мМ) – $PdCl_2$ (1.5 мМ) после выдерживания $E = -0.20$ В и $E = -0.45$ В в присутствии ЦТАХ (75 мМ) в течение: 0 (1), 1(2) и 3 (3) мин. Среда: $H_2O/0.1$ М $NaCl$

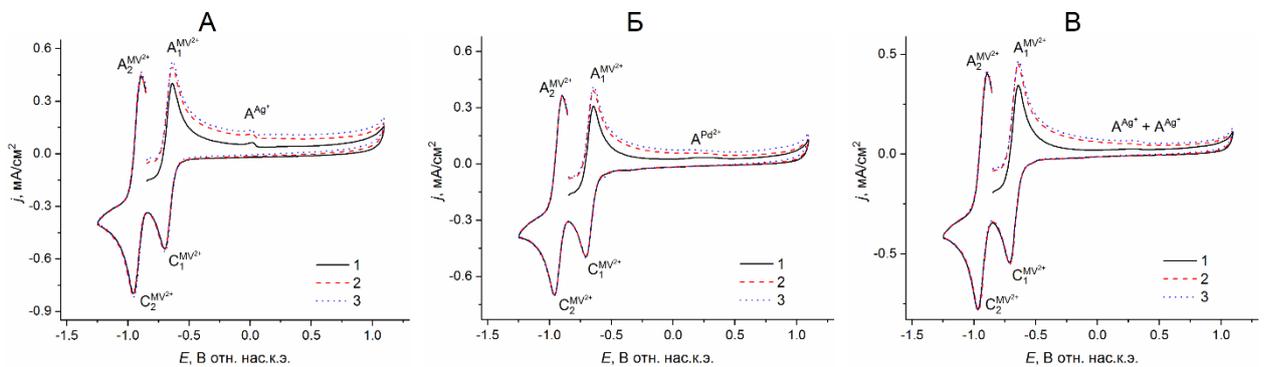


Рис. 2.77. ЦВА-кривые систем (А) MV^{2+} (2.0 мМ) – $AgCl$ (1.5 мМ); (Б) MV^{2+} (2.0 мМ) – $PdCl_2$ (1.5 мМ); (В) MV^{2+} (2.0 мМ) – $AgCl$ (1.5 мМ) – $PdCl_2$ (1.5 мМ) после выдерживания $E = -0.85$ В в присутствии ЦТАХ (75 мМ) в течение: 0 (1), 1(2) и 3 (3) мин. Среда: $H_2O/0.1$ М $NaCl$

Полученные результаты приводят к ряду интересных выводов. Во-первых, на электроосажденном Pd(0) Ag(I) восстанавливается существенно легче, чем на СУ вследствие выигрыша энергии за счет нуклеации с образованием связей Ag-Pd. Поэтому Ag(I) восстанавливается при потенциалах восстановления Pd(II), и при $E = -0.20$ В и при $E = -0.45$ В происходит совместное восстановление Ag(I) и Pd(II). При этом необходимо понимать, что потенциал восстановления Ag(I) с образованием сплава может быть и положительнее потенциала восстановления Pd(II). Во-вторых, скорость восстановления обоих ионов такая же, что и в двухкомпонентных системах. Это свидетельствует о том, что состояние ионов в трехкомпонентной системе такое же, что и в двухкомпонентной. В-третьих, генерированный Ag(0) осаждается на электроде и окисляется при потенциалах окисления осажденного Pd(0). Это связано с тем, что отдельно взятая фаза металлического серебра практически не образуется, металлы осаждаются в виде сплава, и серебро в сплаве с палладием окисляется труднее отдельно взятого серебра. Судя по Q_{ox} (Таблица 2.10), соотношение Pd:Ag в сплаве меняется в зависимости от времени микроэлектролиза от 0.6 до 0.9, но при этом Ag(0) окисляется примерно при тех же потенциалах, что и Pd(0). По электрохимическим свойствам палладий в сплаве остается палладием, а серебро становится подобным палладию. Потенциал окисления металла наряду с другими величинами включает энергию кристаллической решетки. Pd в сплаве окисляется при тех же потенциалах, что и чистый Pd, а серебро значительно труднее. Получается, что энергия связи Pd-Ag того же порядка, что и Pd-Pd, но значительно выше энергии связи Ag-Ag. Выигрыш энергии, рассчитанный из разности потенциалов окисления Ag(0) в сплаве и в индивидуальных частицах (0.34 В), в расчете на моль сплава составляет ~33 кДж/моль. Pd и Ag образуют сплавы в виде твердого раствора при всех соотношениях [605] и такая величина энергии сплавообразования, согласующаяся с расчетными величинами энергии для твердого раствора PdAg гранецентрированной кубической структуры [606], является движущей силой образования твердого раствора PdAg. Соответственно, при совместном восстановлении Pd(II) и Ag(I) в водных хлорид-содержащих средах в присутствии ЦТАХ в условиях, когда возможно образование сплава, всегда будет получаться сплав, а не отдельные фазы металлического Pd и Ag. В-четвертых, процесс окисления НЧ-Pd ионами Ag(I), маловероятный при образовании изолированных НЧ-Ag, становится вполне вероятным при образовании НЧ сплава Pd-Ag, поскольку восстановление Ag(I) с образованием сплава происходит легче или при тех же потенциалах, что и Pd(II). В-пятых, при восстановлении на электроде практически весь генерированный металл (Pd + Ag) осаждается на электроде, при медиаторном восстановлении наоборот основная часть металла получается в объеме раствора.

Все три варианта электросинтеза проводились при $E = -0.80$, было пропущено количество электричества, теоретически необходимое для восстановления обоих металлов ($Q = 1F + 2F$). По

завершению электролиза системы окрашиваются в черный цвет, на ЦВА полученных растворов регистрируются пики MV^{2+} , соответствующие отдельно взятому MV^{2+} , пики восстановления металлов отсутствуют. Во всех случаях методом УФ-Вид не регистрируется полоса поглощения, соответствующая НЧ-Ag.

1. Электросинтез НЧ Pd/Ag предварительным электросинтезом НЧ-Pd и последующим восстановлением Ag(I) (№124). Проведение данного варианта электросинтеза задумывалось для получения НЧ Pd ядро/ Ag оболочка, поскольку предполагалось, что химическая реакция окисления НЧ-Pd хлоридом серебра будет происходить в незначительной степени только в поверхностном слое НЧ-Pd.

Как следует из названия, предварительно MV^{2+} -медиаторным электросинтезом были получены НЧ-Pd. Останавливаться на деталях электросинтеза монометаллических частиц не будем, поскольку полученные результаты были идентичны ранее описанным в параграфе 2.2.1. а **Метилвиологен**. Разница в условиях проведения электросинтеза заключалась в более высокой концентрации стабилизатора 75 мМ и в присутствии в качестве фонового электролита NaCl стандартной концентрации. Характеристики полученных в качестве предшественников монометаллических частиц представлены в Таблице П1 (Pd – №30, Ag – №82). При добавлении эквимольного с Pd(II) количества $AgNO_3$ (1.5 мМ) к полученному раствору Pd-НЧ появилась белая муть вследствие образования AgCl. На ЦВА-кривых, снятых в полученном растворе, присутствуют пики восстановления и реокисления, относящиеся к MV^{2+} и ионам металлов (Рисунок 2.78А). Потенциалы последних близки к потенциалам соответствующих пиков Pd(II). Очевидно, что при введении AgCl в какой-то степени произошло окисление НЧ-Pd хлоридом серебра с образованием сплава PdAg и Pd(II) и наблюдаемые пики относятся к совместным редокс-процессам в системах Ag(I) + Pd(II)/ сплав PdAg. Кроме того, восстановление Ag(I) отдельно и/или совместно с Pd(II) происходит также и на поверхности адсорбированных на электроде НЧ-Pd с образованием опять-таки сплава Pd-Ag.

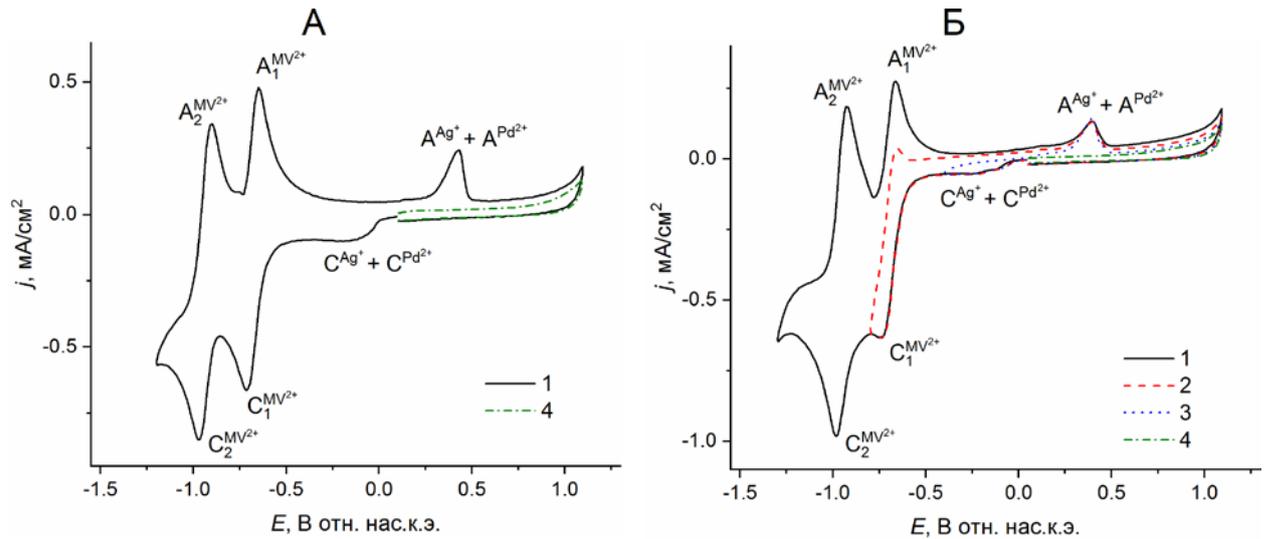


Рис. 2.78. ЦВА-кривые систем MV^{2+} (2.0 мМ) – НЧ-Pd – AgCl (1.5 мМ) и MV^{2+} (2.0 мМ) – НЧ-Ag – PdCl₂ (1.5 мМ) в присутствии ЦТАХ (75 мМ), записанные с разворотом потенциалов в катодную (1-3) и анодную (4) области. Среда H₂O/ 0.1 М NaCl

После проведения второй стадии электросинтеза, белая муть исчезает, в анодной области ЦВА регистрируются пики окисления, по потенциалам соответствующие окислению Pd⁰ и Ag⁰ (Рисунок 2.79А).

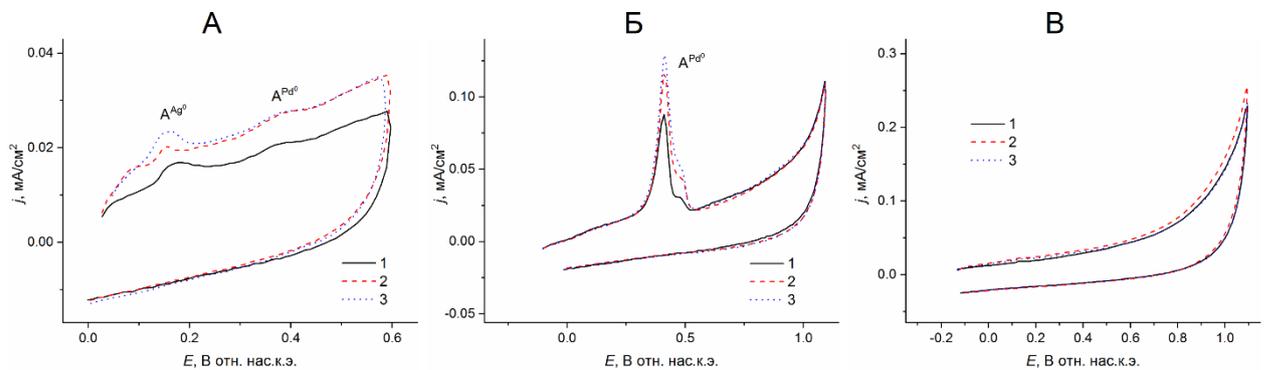


Рис. 2.79. Анодная область ЦВА-кривые систем (А) Pd/Ag, (Б) Ag/Pd, (В) Ag-Pd после полного цикла MV^{2+} -медиаторного восстановления всех прекурсоров металлов и выдерживания электрода в полученном растворе в течение: 0 (1), 1 (2) и 3 (3) мин. Среда H₂O/ 0.1 М NaCl

2. *Электросинтез Ag/Pd NPs предварительным электросинтезом AgNPs и последующим восстановлением Pd(II) (№125).* Основываясь на электрохимических свойствах металлов, было предположено, что Pd(II) будет окислять НЧ-Ag. В результате будет образовываться НЧ Ag ядро/Pd оболочка. Дальнейшее медиаторное восстановление системы могло привести к формированию третьего слоя на НЧ, состоящего из сплава AgPd.

При введении эквимольного количества PdCl₂ (1.5 мМ) в предварительно полученный мутно-коричневый раствор Ag-НЧ почернел. Очевидно, что в заметной степени прошла ожидаемая реакция окисления Ag-НЧ Pd(II) с образованием НЧ-Pd и AgCl. Подобные реакции

хорошо известны как реакции гальванического замещения и широко применяются для синтеза сплавов и биметаллических наноструктур типа ядро/оболочка, в том числе и Ag@Pd [151, 607]. На ЦВА-кривых этого раствора присутствуют пики восстановления и реокисления, относящиеся к MV^{2+} и ионам металлов (Рисунок 2.78Б). Поскольку ЦВА-кривая AgCl в присутствии НЧ-Pd практически не отличается от кривой Pd(II), полученная вольтамперограмма не дает информации ни о степени протекания реакции окисления, ни о природе полученных НЧ (Ag@Pd или PdAg сплав или только НЧ-Pd), ни о наличии в растворе Pd(II). После дальнейшего электролиза на ЦВА в анодной области регистрируется только пик, соответствующий окислению Pd(0) ($E_p = 0.40$ В) (Рисунок 2.79Б).

3. Синтез Ag-Pd NPs совместным восстановлением Ag(I) и Pd(II) (№126).

Предполагалось, что данный вариант электросинтеза должен привести к образованию НЧ сплава AgPd. О возможности формирования частиц такой структуры свидетельствовало восстановление Ag(I) и Pd(II) в смеси при одном значении потенциала. После проведения электровосстановления системы MV^{2+} (2 мМ) – AgCl (1.5 мМ) – PdCl₂ (1.5 мМ) в присутствии ЦТАХ (75 мМ) пики окисления НЧ-М в анодной области ЦВА раствора отсутствуют (Рисунок 2.79В).

На Рисунке 2.80 представлены СЭМ и ПЭМ изображения полученных биметаллических частиц, а также монометаллических частиц, полученных в качестве предшественников. Подробные характеристики частиц приведены в таблице П1.

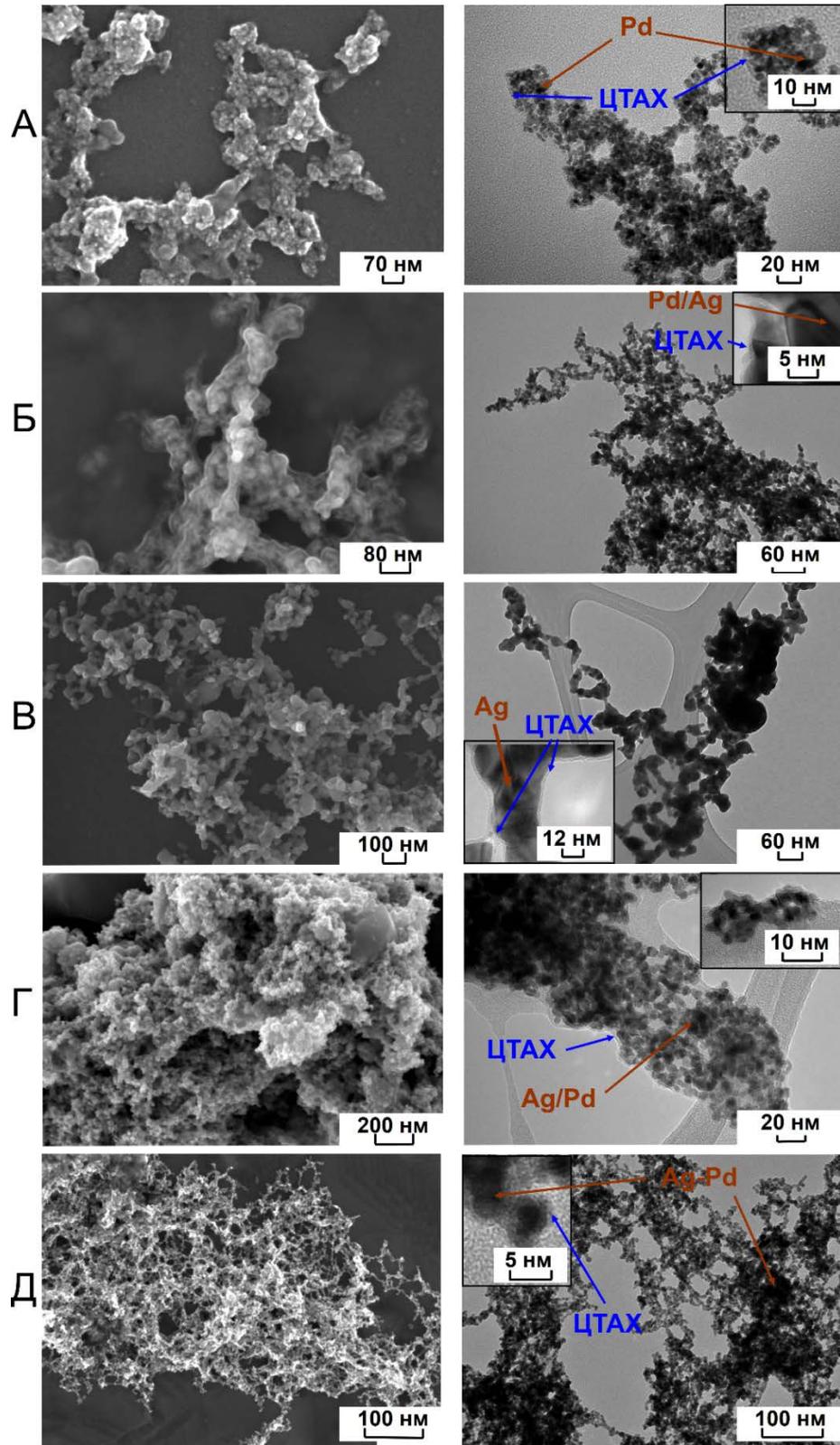


Рис. 2.80. СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) изображения моно- и биметаллических НЧ: (А) Pd, (Б) Pd/Ag, (В) Ag, (Г) Ag/Pd, (Д) Ag-Pd

Основным источником доказательств образования биметаллических НЧ, а не отдельных монометаллических НЧ, был метод ПРД. Для многих металлов характерно образование сплавов или твердых растворов с другими металлами, сопровождающееся формированием кристаллов с

параметрами, близкими к исходным [608]. Принято считать [608], что необходимыми (но не достаточными) условиями образования твердых растворов являются следующие три условия: взаимодействующие компоненты должны иметь одинаковые кристаллические решетки, атомные диаметры сплаваемых элементов должны быть одинаковы или мало отличаться один от другого, электрохимические свойства взаимодействующих элементов не должны сильно различаться. При отклонении от этих условий могут образоваться механические смеси или твердые растворы с ограниченной растворимостью. В случае же систем Pd–Ag разница в атомных радиусах не превышает 5% [609], так что сплавы в виде твердого раствора образуются во всем диапазоне концентраций компонентов [605].

Анализ полученных порошковых данных (Рисунок 2.81) свидетельствует о том, что для образцов, полученных в результате всех трех проведенных электросинтезов, на дифрактограммах не наблюдаются интерференционные пики, характерные для кристаллитов индивидуальных металлов. Вне зависимости от способа их получения и последовательности введения металлов, наблюдается дифракционная картина с интерференционными пиками, угловое положение которых оказывается промежуточным между таковыми для чистых двух компонент, т.е. в исследуемых образцах не присутствуют металлы в индивидуальном кристаллическом виде в пределах чувствительности метода ПРД.

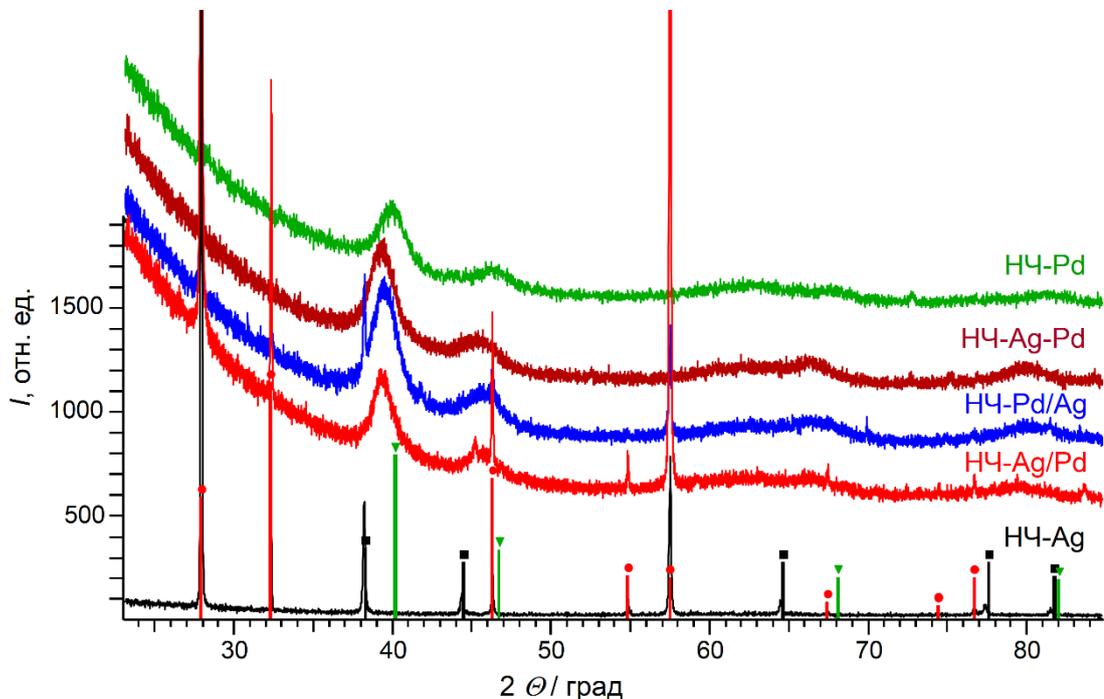


Рис. 2.81. ПРД-дифрактограммы образцов моно- и биметаллических НЧ. Черными вертикальными штрихами, помеченными квадратами, показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме серебра (код № 01-087-0720), красными вертикальными штрихами с кругами – AgCl (код № 01-085-1355), зелеными вертикальными штрихами с треугольниками – палладия (код № 00-005-0681). Для наглядности кривые сдвинуты друг относительно друга вдоль оси интенсивности

Значения параметров ячейки и межплоскостных расстояний, полученные из данных порошковой дифракции (Таблица П4) по двум первым интерференционным пикам трех систем биметаллических PdAg-НЧ, располагаются между значениями, характерными для монометаллических НЧ Pd и Ag. Первый рефлекс на дифрактограммах может индексироваться как (111) и второй рефлекс – как отражение от системы плоскостей (200) гранецентрированной (fcc) кубической ячейки биметаллической фазы. Подобный результат возможен лишь в том случае, когда образующиеся НЧ целиком представляют собой однородный твердый сплав палладия и серебра, а не выделяются в индивидуальные фазы.

Учитывая, что для всех образцов НЧ-PdAg характерен сдвиг на дифракционных картинах максимумов в сторону меньших углов (несколько различающийся по величине для разных образцов) от пика для палладия, можно полагать, что массовая доля серебра в НЧ будет пропорциональна этому сдвигу. Об этом ранее упоминалось и рядом исследователей (закон Vegard (Vegard) [610, 611]). Анализ параметров элементарных ячеек НЧ твердых растворов PdAg привел к следующим значениям содержания серебра в трех вариантах биметаллических НЧ: Ag/Pd - 50%, Pd/Ag - 24%, Pd-Ag - 32%.

2.4.2. Pd-Rh

Электросинтез биметаллических НЧ Pd-Rh осуществляли по тем же схемам (Схема 5), что и Pd-Ag, в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M KCl}$ в присутствии 10 мМ ЦТАХ в качестве стабилизатора (№127-129) [515]. ЦТАХ связывает прекурсоры обоих металлов, что приводит к снижению интенсивности пиков их восстановления на ЦВА кривой. При этом $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в данных условиях восстанавливается несколько труднее $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($\Delta E = 0.20 \text{ В}$) (Таблица 2.11). На ЦВА кривой тройной системы $\text{MV}^{2+} + [\text{RhCl}_6]^{3-} + [\text{PdCl}_4]^{2-}$ помимо пиков MV^{2+} , регистрируется пик при $E = -0.25 \text{ В}$ (Рисунок 2.82А). При этом значении потенциала наряду с $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ частично восстанавливается и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Вероятно при этом получают биметаллические PdRh частицы, поэтому пик окисления металлической фазы Pd(0) отсутствует, а фиксируется только некоторый подъем тока окисления в широком диапазоне потенциалов (Рисунок 2.82Б). При микроэлектролизе $E = -0.50 \text{ В}$ восстанавливаются оба иона, причем, судя по току пиков C_{Rh} и C_{Pd} , $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ с заметно меньшей скоростью (Рисунок 2.82В). Образующиеся Rh(0) и Pd(0) совместно осаждаются на электроде и окисляются в ходе анодной развертки потенциала. При восстановлении при потенциалах генерирования MV^{+} ($E = -0.75 \text{ В}$) пики окисления Rh(0) и Pd(0) имеют значительно меньшую интенсивность (Рисунок 2.82Г), что свидетельствует об эффективном медиаторном восстановлении ионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и при совместном их присутствии в растворе.

Таблица 2.11. Потенциалы пиков восстановления (E_C) и реокисления (E_A) ионов металлов и MV^{2+} в среде $H_2O/$ (0.1 М КСl + 10 мМ стабилизатор). $C_{MV^{2+}} = 3$ мМ, $C_{[RhCl_6]^{3-}} = C_{[PdCl_4]^{2-}} = 1.5$ мМ

Субстрат	Стабилизатор	E_{CPd}	E_{APd}	E_{CRh}	E_{ARh}	E_{C1}	E_{A1}
$[RhCl_6]^{3-}$	ПВП ₄₀			-0.57			
MV^{2+}	ПВП ₄₀					-0.71	-0.65
MV^{2+} + $[RhCl_6]^{3-}$	ПВП ₄₀			-0.55		-0.71	-0.65
$[RhCl_6]^{3-}$	ЦТАХ			-0.46			
MV^{2+}	ЦТАХ					-0.72	-0.65
MV^{2+} + $[RhCl_6]^{3-}$	ЦТАХ			-0.44		-0.72	-0.65
$[PdCl_4]^{2-}$	ЦТАХ	-0.24	0.55				
MV^{2+} + $[PdCl_4]^{2-}$	ЦТАХ	-0.23÷ -0.29				-0.72	-0.66
MV^{2+} + $[RhCl_6]^{3-}$ + $[PdCl_4]^{2-}$	ЦТАХ			-0.42		-0.72	-0.65

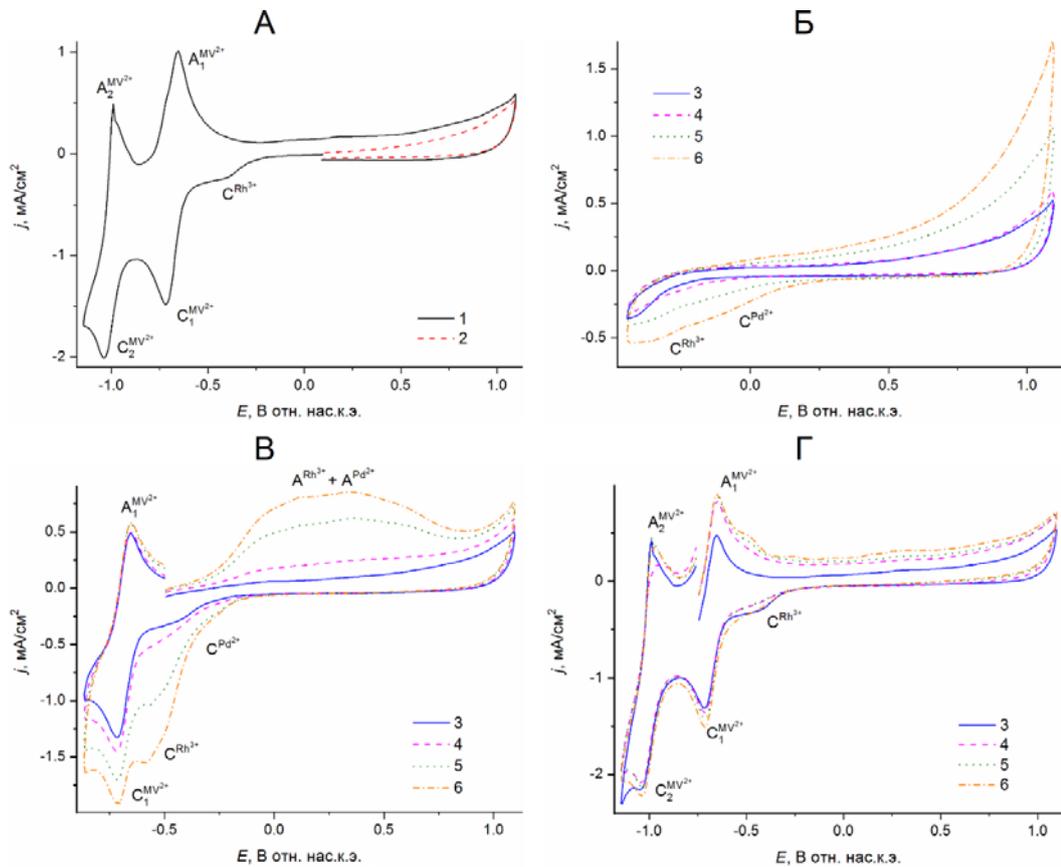


Рис. 2.82. ЦВА-кривые системы MV^{2+} (3 мМ) – $[RhCl_6]^{3-}$ (1.5 мМ) – $[PdCl_4]^{2-}$ (1.5 мМ) в присутствии ЦТАХ (10 мМ), записанные (А) с разверткой потенциала в катодную (1) и анодную (2) область; (Б-Г) после выдерживания электрода при $E =$ (Б) -0.25 В, (В) -0.50 В, (Г) - 0.75 В в течение: 5 с (3), 1 мин (4), 2 мин (5) и 5 мин (6). Среда: $H_2O/$ 0.1 М КСl

Все три варианта электролиза (№127-129) биметаллических НЧ проводились при $E = -0.8$ В, было пропущено теоретически рассчитанное количество электричества, соответствующее $5F$ на моль прекурсоров металлов ($3 F$ в расчете на $[RhCl_6]^{3-}$ и $2 F$ в расчете на $[PdCl_4]^{2-}$). Характеристики полученных в качестве предшественник монометаллических частиц представлены в Таблице П1 (Pd – №29, Rh – №121). Все полученные в ходе электролизом растворы были гомогенными черного цвета. На ЦВА такого раствора регистрируются пики восстановления MV^{2+} , характеристики которых соответствуют исходному состоянию медиатора. Пики, которые могли бы соответствовать окислению монометаллических или биметаллических частиц на ЦВА не регистрируются. Также необходимо упомянуть, что в данной системе при добавлении прекурсора второго металла в раствор с полученными НЧ одного из металлов реакций гальванического замещения, как в случае Pd-Ag, в заметной степени не происходит.

В результате всех вариантов электролизом биметаллических НЧ получаются монодисперсные ультрамалые частицы (Рисунок 2.83), в которых суммарное соотношение Rh:Pd по данным EDX анализа составляет 1:1.

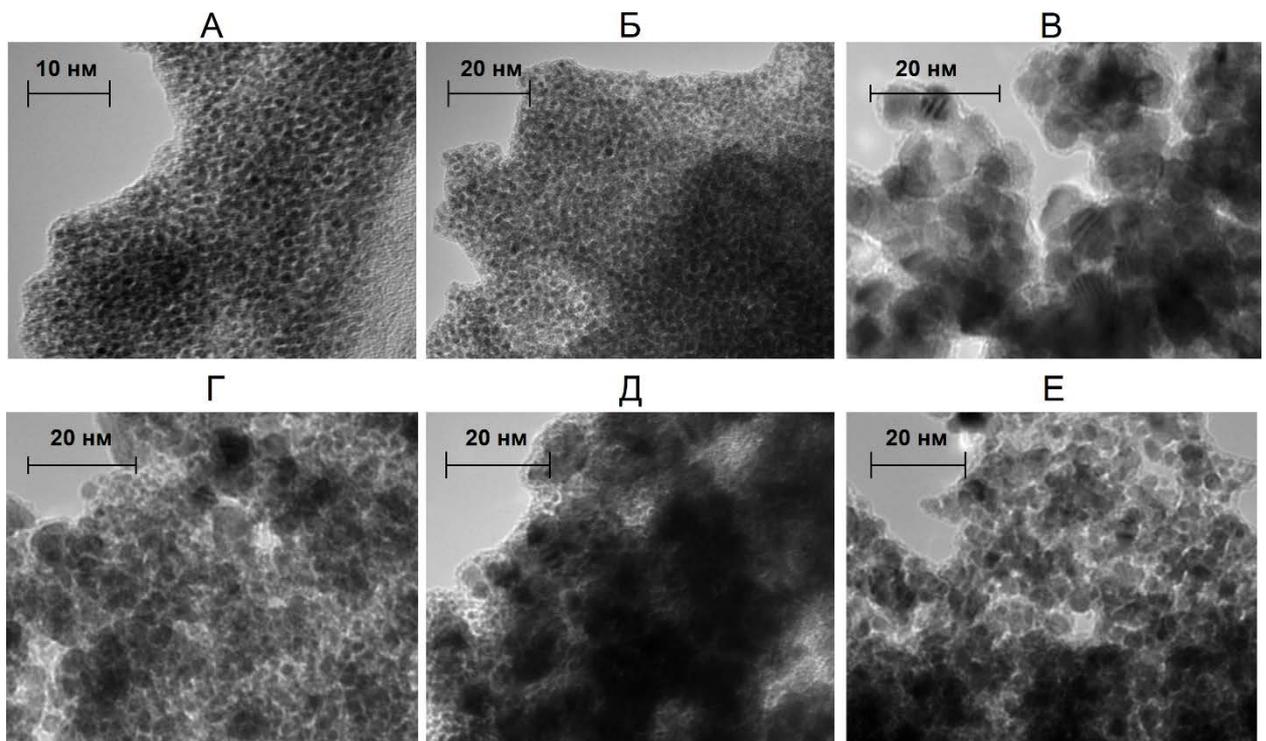


Рис. 2.83. ПЭМ изображения биметаллических НЧ и монометаллических НЧ, полученных в качестве предшественников: (А) Rh (стабилизированные ПВП₄₀, в остальных случаях стабилизатор – ЦТАХ), (Б) Rh, (В) Pd, (Г) Rh/Pd, (Д)Pd/Rh, (Е) Pd-Rh

В данной системе методом ПРД регистрируется сдвиг максимумов диффузных пиков на дифрактограммах (Рисунок 2.84) и неожиданное увеличение параметра элементарной ячейки (Таблица 2.12) относительно соответствующих величин для чистого палладия. Очевидно, что при

получении биметаллических НЧ Pd/Rh и Rh/Pd ожидаемые структуры типа ядро/оболочка (Pd@Rh и Rh@Pd), а также индивидуальные НЧ-Pd в заметных количествах не образуются. При всех способах синтеза биметаллических НЧ получают наноструктурированные системы, представляющие собой твердый раствор палладия с родием, т.е. в формировании кристаллической структуры биметаллических частиц принимают участие оба элемента. Реакции гальванического замещения в системах (НЧ-Pd + [RhCl₆]³⁻) и (НЧ-Rh + [PdCl₄]²⁻) не протекают, и образование твердого раствора при получении частиц Pd/Rh и Rh/Pd обусловлено внедрением атомов второго генерируемого металла в существующую кристаллическую решетку НЧ первого металла.

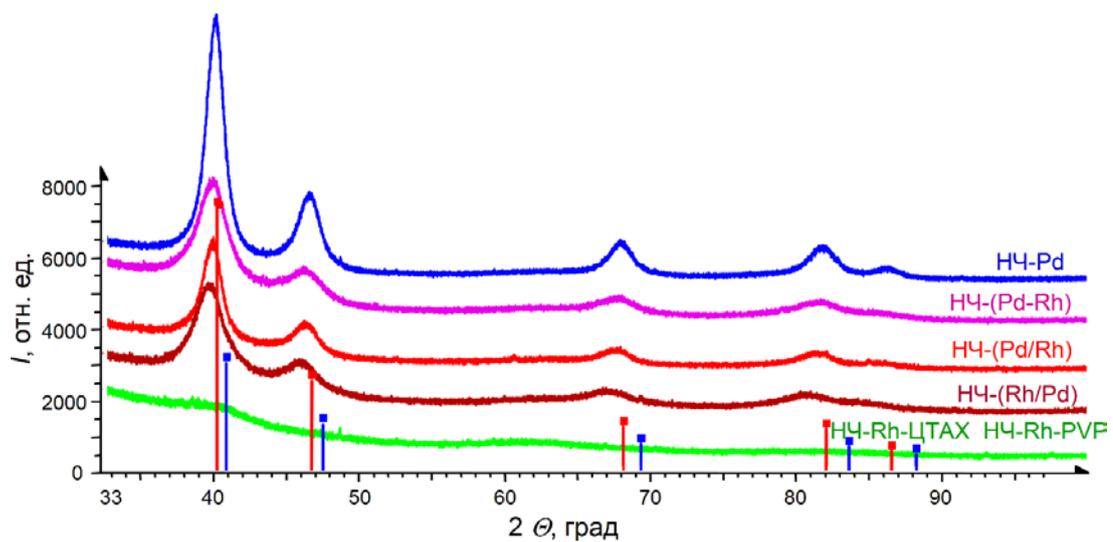


Рис. 2.84. Экспериментальные дифрактограммы исследованных образцов. Моно- и биметаллических НЧ Pd с Rh. Вертикальными штрихами показаны положения пиков, соответствующих кристаллическим формам чистого Pd (код-9008478) (красного цвета) и Rh (код-1534917) (синего цвета) согласно сведениям из базы данных COD

Таблица. 2.12. Параметры решетки и средние размеры кристаллитов моно- и биметаллических НЧ Pd с Rh, полученных методом ПРД

НЧ	Pd	Pd/Rh	Rh/Pd	Rh-Pd
Кристаллограф. группа	<i>Тетрагональная</i>			
Пространственная группа	<i>Fm-3m</i>			
Параметр ячейки <i>a</i> , Å	3.901204(97)	3.92154(17)	3.94202(25)	3.92116(27)
Объем ячейки, Å ³	59.3739(44)	60.3072(77)	61.257(12)	60.290(12)
CrySizeL* (нм)	10.76(16)	20.27(96)	4.090(51)	5.037(84)

LVol-IB* (нм)	6.849(99)	12.90(61)	2.604(33)	3.207(53)
Lvol-FWHM* (нм)	9.57(14)	18.04(85)	3.640(46)	4.483(75)
Rexp	2.12	2.57	1.92	1.79
Rwp	3.57	3.36	2.53	2.98

* Размеры кристаллитов металлов, вычисленные методами CrySizeL, LVol-IB, Lvol-FWHM

Параметры кристаллографической ячейки чистого родия характеризуются меньшими величинами параметра и объема ячейки [612-614], чем для Pd. Поэтому ожидалось, что включение атомов родия в кристаллическую структуру должно было привести к уменьшению параметров ячейки Pd в сторону величин параметров решетки кристаллов родия, как того требует линейная закономерность при образовании твердых растворов Pd – Rh. По факту наблюдается обратный процесс, причем значения параметра элементарной ячейки заметно варьируются для различных способов получения НЧ.

Рассматриваемые металлы хорошо соответствуют условиям, необходимым для образования твердых растворов [615]: их атомные радиусы близки по значению, 1.37 Å и 1.34 Å для Pd и Rh соответственно; они кристаллизуются в кубической сингонии в одной и той же пространственной группе Fm-3m, и с параметром ячейки, отличающимся на доли ангстрема (3.889 Å и 3.803 Å, соответственно). При образовании любого типа морфологии, в частности, в виде отдельных НЧ, бислоевых или интерметаллических частиц с разупорядоченным расположением атомов родия и палладия внутри кристаллической ячейки, параметры элементарной ячейки оказались бы средними по значениям между параметрами исходных металлов.

В нашем случае, учитывая нетривиальные изменения параметра ячейки при переходе от НЧ, содержащих чистый палладий, к его комбинациям с родием, и малую величину разницы между параметрами ячейки чистых компонент, затруднительно дать однозначную интерпретацию соотношения металлов в биметаллических частицах, механизма и результата взаимодействия двух металлов. Можно полагать, что увеличение параметра ячейки при переходе к смешанным составам свидетельствует о возникновении разупорядоченных систем - твердых растворов компонентов Pd и Rh, с несколькими изоморфными структурами и с различной концентрацией фаз, обогащенных или обедненных атомами Pd, о наблюдении которых сообщалось в [616]. Результат подобного расслоения системы на два твердых раствора с изоморфными структурами с концентрацией фаз, обогащенных (обедненных) атомами Pd приводит к уменьшению коэффициента упаковки и соответственному увеличению среднего объема, приходящегося на один атом. Это, в конечном счете, и отражается в некотором

увеличении параметров и объемов ячеек, что выражается в сдвиге максимумов диффузных пиков на дифрактограммах в случае твердых растворов биметаллических частиц в сторону меньших углов рассеяния (Рисунок 2.84).

2.4.3. Pd-Au

Далее были осуществлены попытки по электрохимическому синтезу биметаллических НЧ Pd-Au, Pd-Cu. НЧ были получены в одном случае в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$ в присутствии ПВП₄₀ с НЦ (№ 130-135) [522], в другом – в среде ДМСО - H_2O (1:1)/ $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NCl}$ в присутствии оксидов-гидроксидов металлов Fe(II), Al(III), Zn(II), Cu(I), (Ti) (№ 136-145) [523]. Если в первом случае биметаллические НЧ получали с использованием всех трех схем проведения электросинтеза (Схема 5), то во втором – только совместным восстановлением прекурсоров обоих металлов. Характеристики предварительно полученных монометаллических НЧ представлены в Таблице П1 (Pd – №7, Au – №94, Cu – №118)

В среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$ восстановление прекурсоров металлов AuCl, CuCl₂, PdCl₂ происходит при 0.25, -0.03 и -0.30, -0.25 В соответственно. Восстановление Cu(II) происходит двухступенчато с образованием Cu(I) и Cu⁰ (Рисунок 2.72). Осажденные на электроде металлы окисляются при 1.06 (Au), -0.10÷0.50 В (Cu) и 0.66 В (Pd). В трехкомпонентной системе ($\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$) восстановление ионов металлов регистрируется при одном значении потенциалов ($E = -0.19 \text{ В}$), то же характерно и для реокисления осажденных металлов (Рисунок 2.85А). В то же время в системе ($\text{MV}^{2+} + \text{PdCl}_2 + \text{AuCl}$) наблюдается анодный сдвиг потенциала пика восстановления PdCl₂ (Рисунок 2.85Б). При записи ЦВА на электроде формируется адсорбционный слой одного из металлов, прекурсор которого восстанавливается легче. В первом случае – это палладий, а во втором – золото. Восстановление прекурсора второго металла на адсорбционном слое первого металла происходит легче, чем на поверхности СУ, вследствие образования связи $\text{M}^1\text{-M}^2$.

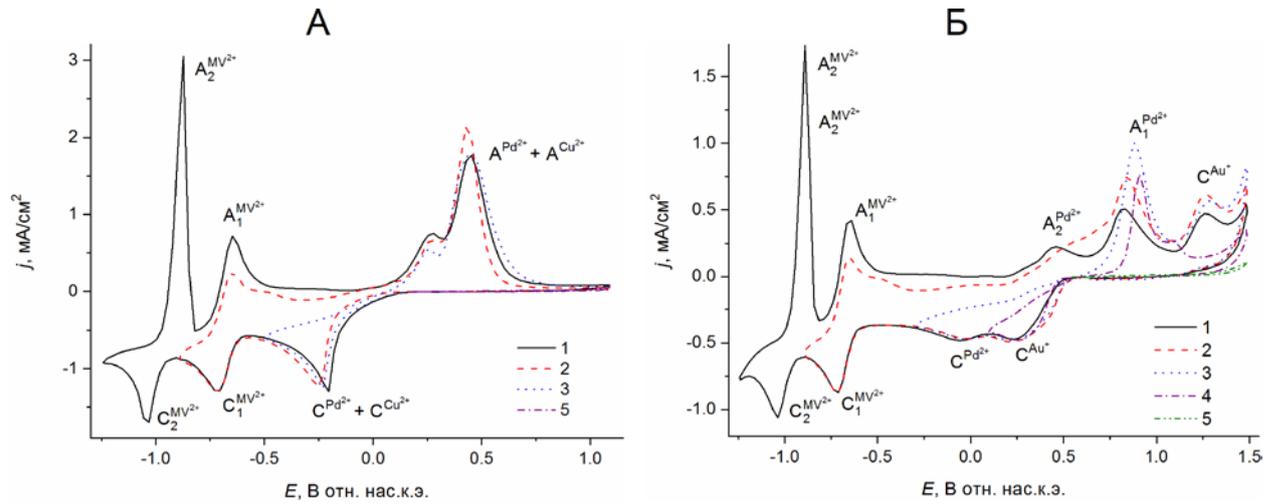


Рис. 2.85. ЦВА-кривые трехкомпонентных систем: (А) MV^{2+} (2 мМ) – $PdCl_2$ (1.5 мМ) – $CuCl_2$ (1.5 мМ), (Б) MV^{2+} (2 мМ) – $PdCl_2$ (1.5 мМ) – $AuCl$ (1.5 мМ), записанные с разворотом в сторону катодных (1-4) и анодных (5) потенциалов. Среда: $H_2O/0.1$ М $NaCl$

Все электросинтезы биметаллических частиц проводились при $E = -0.80$ В, пропускалось теоретически рассчитанное количество электричества, соответствующее $2F$ в случае $PdCl_2$, $1F$ в случае $AuCl$ и $2F$ в случае $CuCl_2$. После всех проведенных электролизов на ЦВА регистрируются только пики, соответствующие исходной концентрации MV^{2+} . Пики восстановления каких-либо прекурсоров металлов, как и пиков возможного окисления НЧ моно- и биметаллов на ЦВА отсутствуют. В данных системах было зафиксировано протекание реакций гальванического замещения при добавлении $PdCl_2$ в раствор с НЧ- Cu , а также при добавлении $AuCl$ к НЧ- Pd , что полностью согласуется с величинами стандартных потенциалов соответствующих редокс-пар, $E_0(Au(I)/Au(0)) > E_0(Pd(II)/Pd(0)) > E_0(Cu(II)/Cu(0))$ (Таблица 1.1) (Рисунок 2.86). Раствор НЧ- Cu был окрашен в характерный коричневый цвет. После добавления $PdCl_2$ цвет изменился на черный, при этом в катодной области ЦВА регистрируются 2 пика, по потенциалам соответствующие восстановлению $CuCl_2$. Пики соответствующие $PdCl_2$ на ЦВА также присутствуют, но их интенсивность соответствует гораздо более низкой концентрации $PdCl_2$, чем было добавлено в раствор (Рисунок 2.86А). Подобный результат наблюдался и во втором случае. Черный раствор, содержащий НЧ- Pd приобретает фиолетовый оттенок после добавления $AuCl$, на ЦВА полученного раствора регистрировались пики, соответствующие $PdCl_2$ (Рисунок 2.86Б).

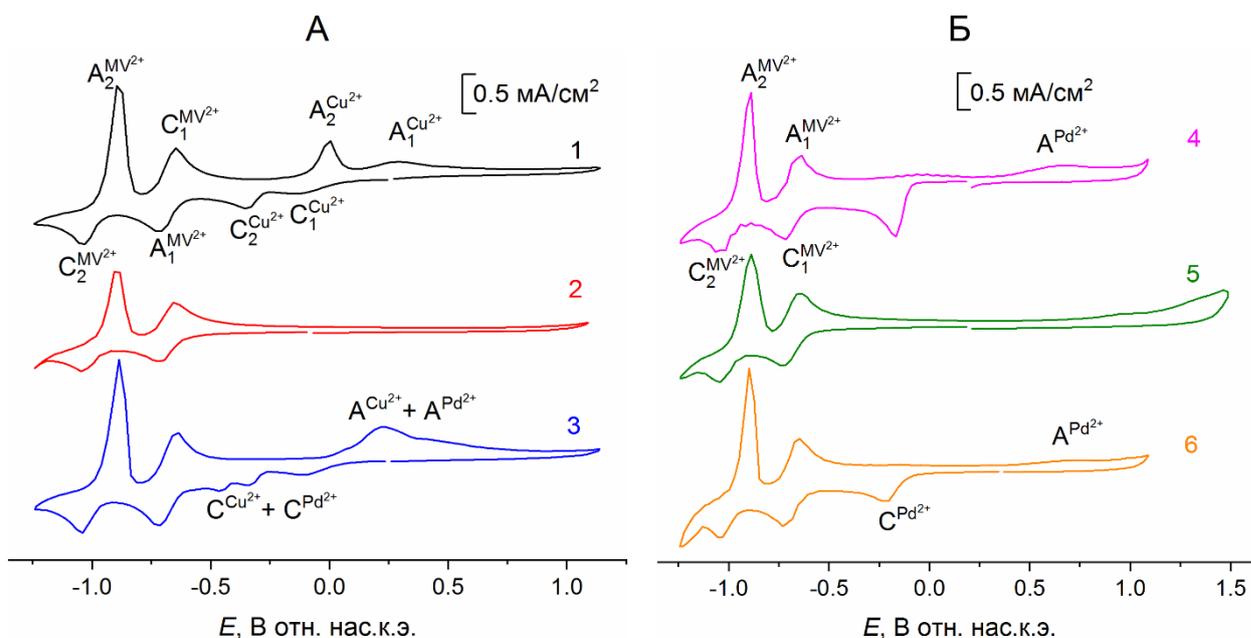


Рис. 2.86. ЦВА систем (А) MV^{2+} (2 мМ) – $CuCl_2$ (1.5 мМ) до (1), после (2) синтеза НЧ-Cu и после последующего добавления $PdCl_2$ (3); (Б) MV^{2+} (2 мМ) + $PdCl_2$ (1.5 мМ) до (4), после (5) синтеза НЧ-Pd и после последующего введения $AuCl$ (6). Среда: $H_2O/0.1$ М NaCl + ПВП₄₀ (75 мМ) + НЦ (0.7 мМ). Среда: $H_2O/0.1$ М NaCl

Полученные после исчерпывающего восстановления частицы были исследованы в первую очередь методом УФ-Вид, поскольку у НЧ двух из трех представленных металлов плазменная полоса поглощения находится в видимой области спектра. Были зафиксированы полосы поглощения при 528–539 нм для частиц, полученных последовательными восстановлениями в системах с Pd и Au. Полосу поглощения НЧ-Cu ($\lambda = 611$ нм) удалось зарегистрировать только на спектре раствора монометаллических частиц, на нем присутствуют также полосы поглощения MV^{2+} и Cu_2O в области 316 и 394 нм (Рисунок 2.73А). В то время как для биметаллической системы Pd с Cu ни на одном из спектров полученных разными путями растворов эти полосы не были обнаружены. Возможно, что отсутствие обсуждаемых сигналов связано с быстрым осаждением частиц на дно кюветы.

Результаты ПРД показали, что образцы с Pd и Au представляют собой смесь отдельных крупных кристаллитов золота (2-24 нм) и мелких кристаллитов палладия (0.8-10). В данном случае сплава в виде твердого раствора, как в случае систем Pd с Ag или Rh не образуется. В системах Pd с Cu фиксируются дифракционные пики, соответствующие только кристаллитам Pd (Рисунок 2.87.). Предполагается, что Cu в процессе подготовки образца к исследованию практически полностью окисляется до Cu_2O . Отсутствие дифракционных пиков Cu_2O может быть связано или с аморфным состоянием оксида, или с малыми размерами его кристаллитов (< 2 нм). В то же время кристаллиты Cu_2O детектируется для монометаллического образца НЧ-Cu. Таким образом, продуктами выполненных электросинтезов стали наноконпозиты 1) НЧ-Pd с

Cu_2O , стабилизированные на ПВП₄₀ и иммобилизованные на волокнах НЦ (№130-132); 2) НЦ, покрытая смесью НЧ-Pd и НЧ-Au, стабилизированных ПВП₄₀ (№133-135) (Рисунки 2.88-2.90).

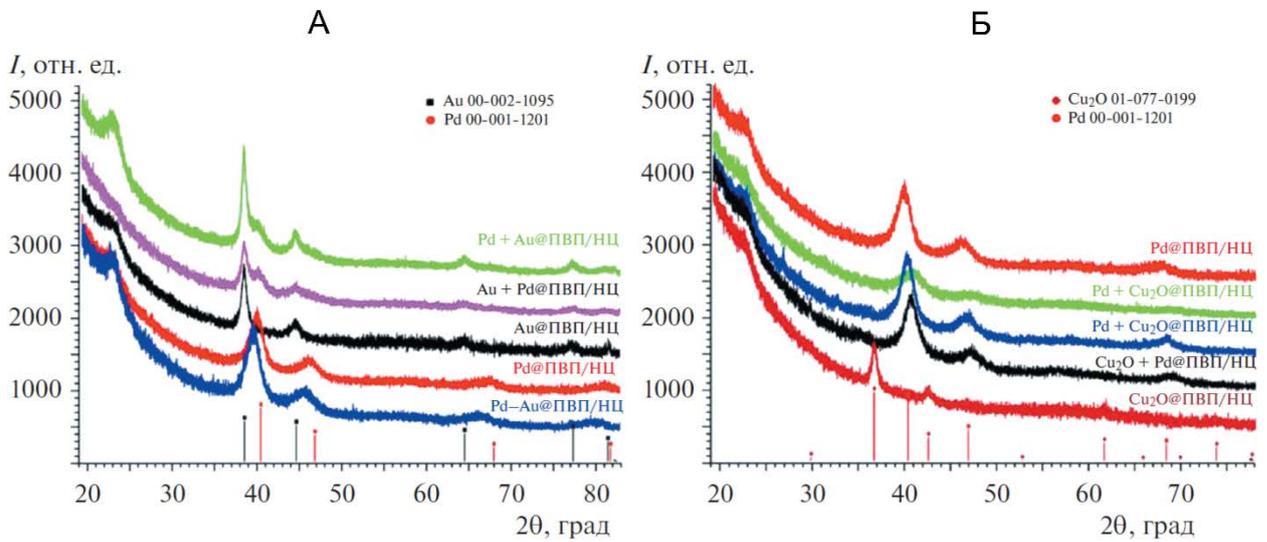


Рис. 2.87. Экспериментальные порошковые дифрактограммы нанокomпозитов НЦ и ПВП₄₀ с (А) Pd, Au, PdAu и (Б) Pd, Cu_2O , Pd- Cu_2O

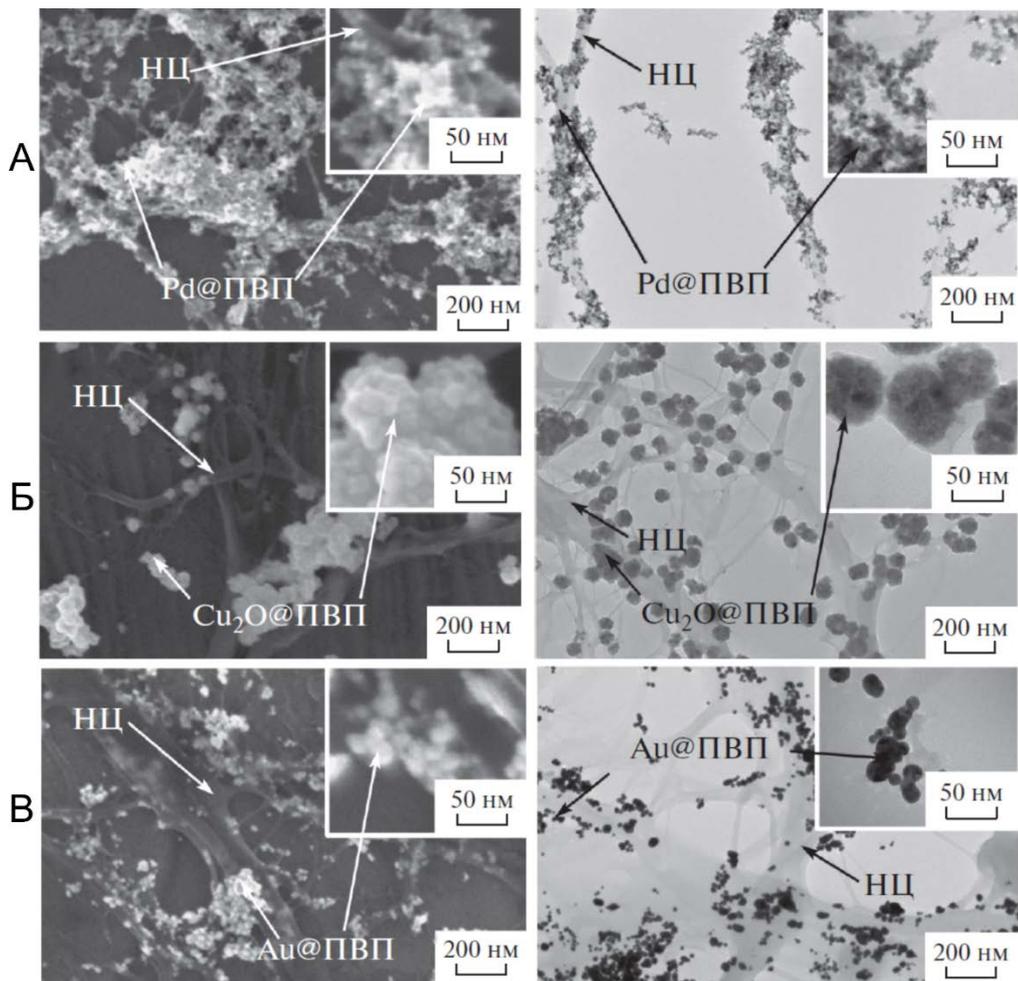


Рис. 2.88 СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) изображения нанокomпозитов (А), Pd@ПВП/НЦ, (Б) Cu@ПВП/НЦ, (В) Au@ПВП/НЦ

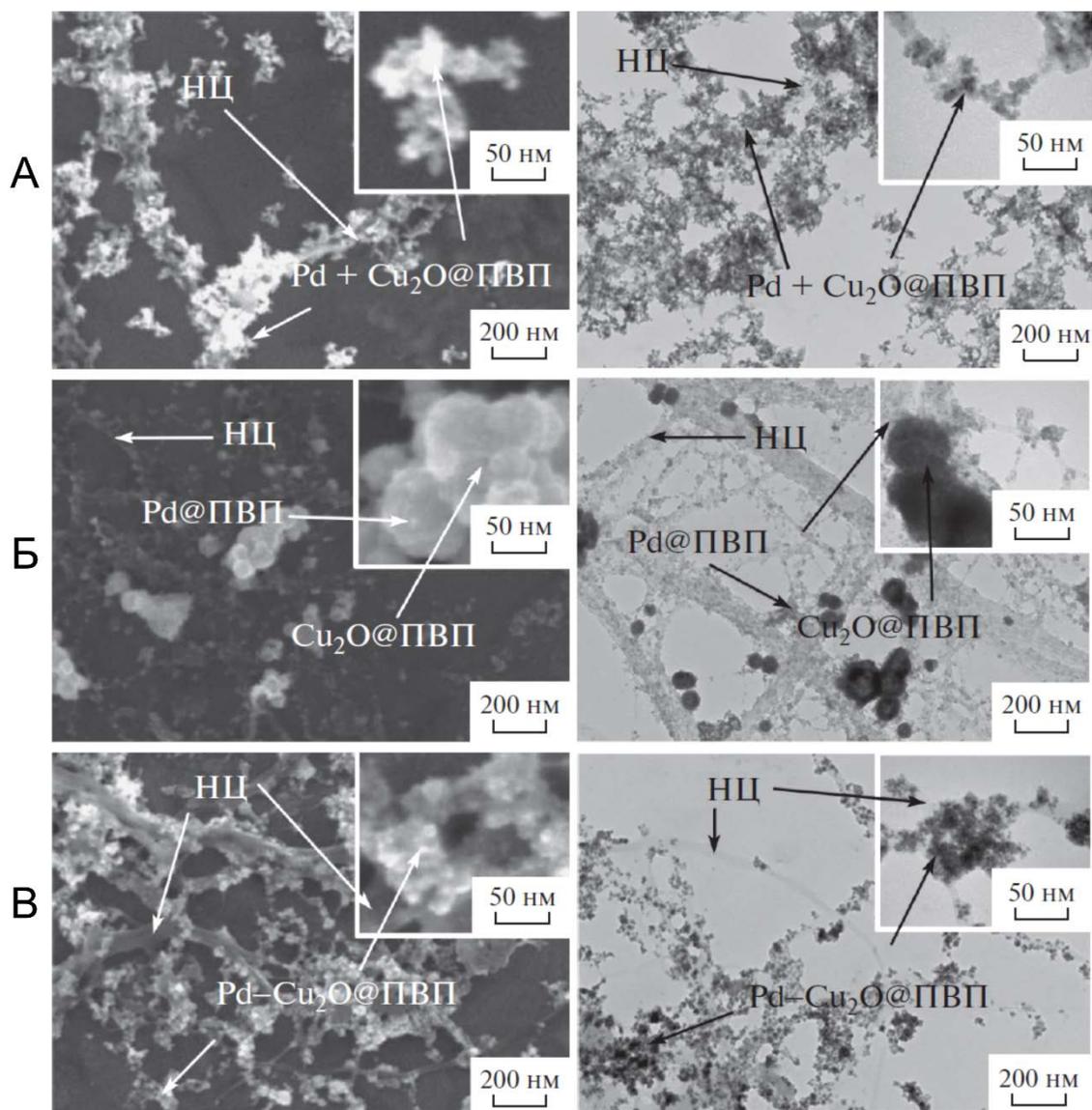


Рис. 2.89. СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) изображения нанокomпозитов (А) $\text{Pd} + \text{Cu}@ \text{ПВП} / \text{НЦ}$, (Б) $\text{Cu} + \text{Pd}@ \text{ПВП} / \text{НЦ}$ и (В) $\text{Pd}-\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ПВП} / \text{НЦ}$ (В). Обозначение нанокomпозитов отражает порядок введения металлов

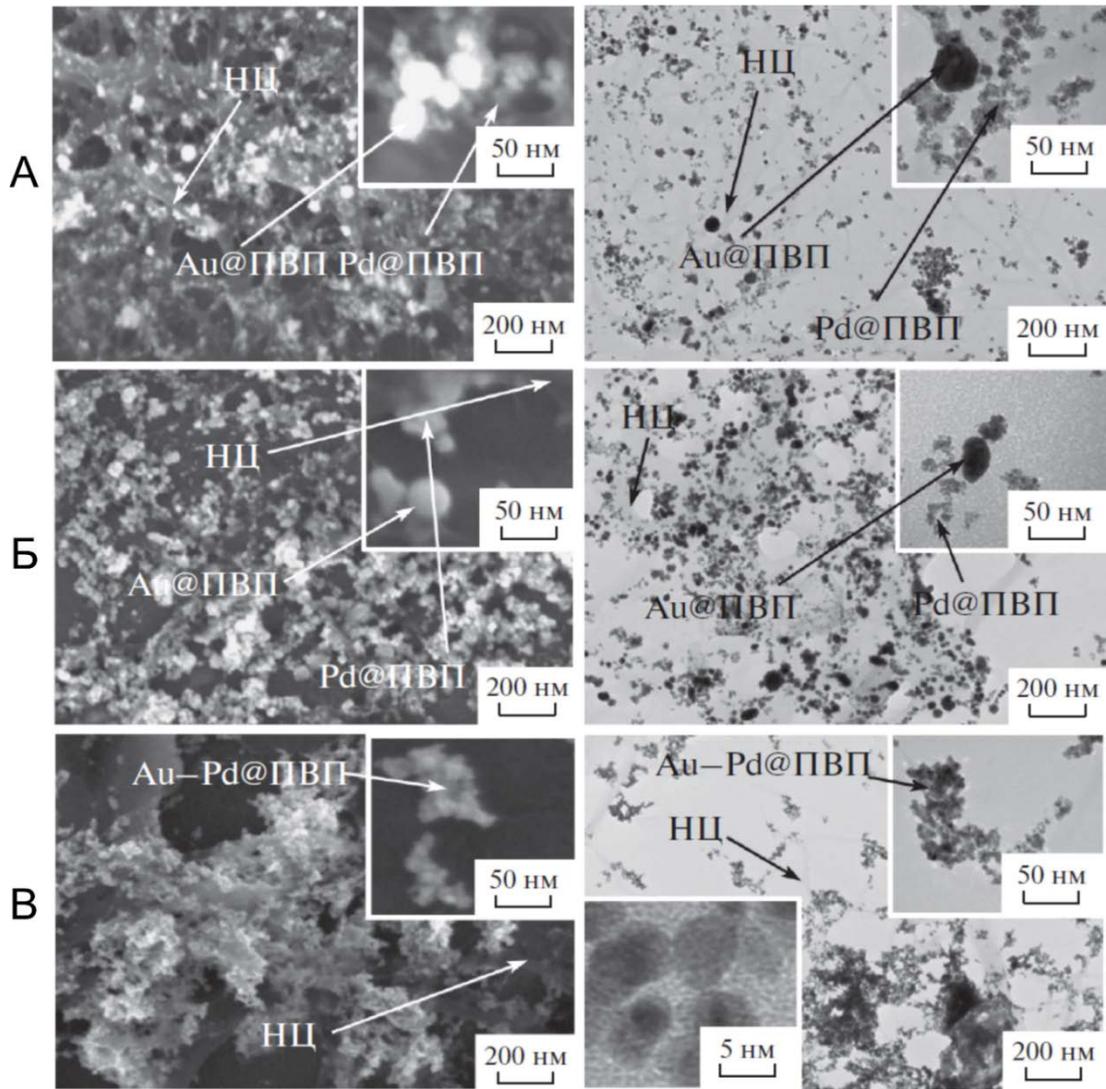


Рис. 2.90. СЭМ- (справа) и ПЭМ (слева) изображения наноконпозитов (А) Pd + Au@ПВП/НЦ, (Б) Au + Pd@ПВП/НЦ и (В) Pd–Au@ПВП/НЦ (В). Обозначение наноконпозитов отражает порядок введения металлов

Во втором варианте те же прекурсоры металлов вводились совместно ($\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$ или $\text{PdCl}_2 + \text{AuCl}$) в раствор электрохимически полученных оксидов-гидроксидов металлов в среде ДМСО - H_2O (1:1)/ 0.1 М Bu_4NCl (№136-145) [523]. Также в этот раствор добавляли медиатор MVCl_2 (2 мМ) и стабилизатор ЦТАХ (10 мМ). Электролизы проводились при $E = -0.7$ В. Все растворы после электролиза окрашивались в темный цвет, характерный для растворов НЧ-Pd. Синяя окраска MV^{+} появлялась только после пропускания количества электричества, равного 140% от теоретически рассчитанного значения. Вероятно, процесс сопровождается восстановлением воды на модифицированной НЧ-Pd поверхности электрода, что и ранее наблюдалось для водно-органических растворов НЧ-Pd. Поэтому для осуществления исчерпывающего восстановления необходимо затратить дополнительное количество электричества. На ЦВА раствора после электролиза детектируются только пики MV^{2+} , характеристики которых соответствуют раствору отдельного взятого соединения.

На УФ-Вид спектрах систем Pd-Cu полоса поглощения НЧ-Cu также отсутствует. По-видимому, медь полностью окисляется до Cu_2O , полоса поглощения которого регистрируется в той же области, что и для оксидов-гидроксидов металлов (278 ÷ 394 нм). На УФ-Вид спектрах систем с Pd-Au присутствует полоса при характеристических для НЧ-Au длинах волн (550 ÷ 670 нм), а также полоса поглощения носителей в области 227 ÷ 414 нм.

Отсутствие четких дифракционных пиков на дифрактограммах систем Pd-Cu свидетельствуют об аморфном состоянии частиц в образце или об их слишком малых размерах (< 2 нм). Исходя из потенциалов соответствующих редокс пар в первую очередь должны были образовываться НЧ-Pd, и только во вторую – НЧ-Cu. Есть вероятность образования НЧ-Pd ядро/ Cu оболочка в ходе электросинтеза. Cu легко окисляется, что следует из УФ-Вид спектров. Поэтому НЧ-Pd оказываются в оболочке аморфного Cu_2O , и становится невозможным зарегистрировать дифракционные сигналы таких частиц.

На дифрактограммах Pd-Au (Рисунок 2.91.) присутствуют дифракционные пики, положение которых отличается от положения линий, характерных для монометаллических кристаллитов. Параметр ячейки для Pd и Au составляет 3.88238 Å и 4.06800 Å, соответственно, поэтому первые наблюдаемые пики (111) для них должны наблюдаться при 2θ , равных 39.705° и 38.241°, соответственно. Для полученных же образцов данный пик (111) занимает промежуточное между указанными величинами значение. Поэтому, скорее всего, происходит образование твердых растворов золота и палладия с различным соотношением металлов в нем. Размеры кристаллитов находятся в диапазоне 1-15 нм.

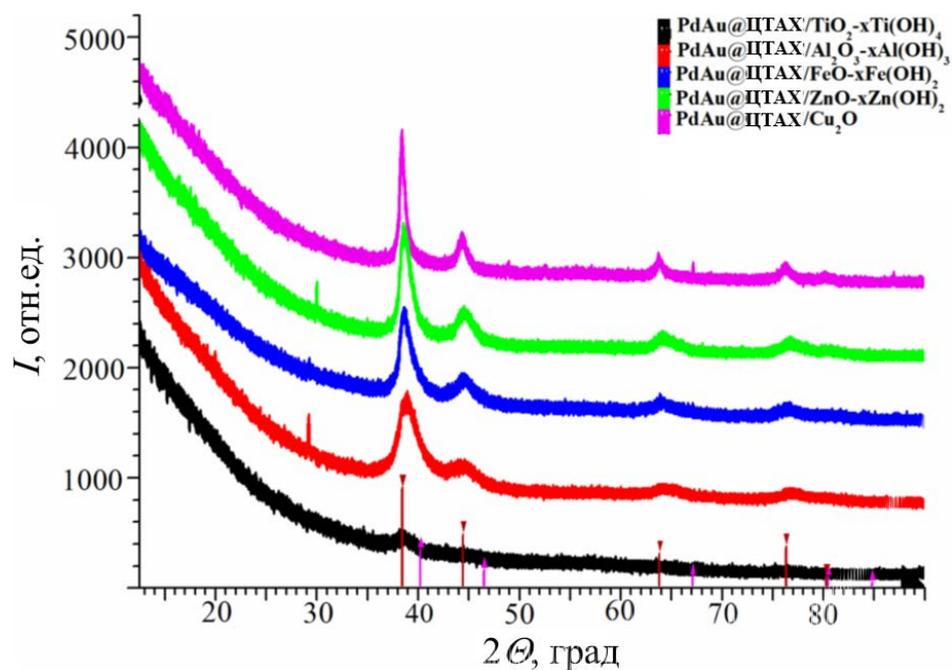


Рис. 2.91. Экспериментальные дифрактограммы нанокompозитов. Вертикальными штрихами показаны положения пиков, соответствующих кристаллическим формам чистого Pd (код № 00-004-0784) (розового цвета с треугольником «вверх») и Au (код № 00-001-1172) (бордового цвета с треугольником «вниз»)

Металлы в полученных нанокompозитах преимущественно представлены в виде сферических частиц, средний размер которых составляет 10 нм и ниже (Рисунок 2.92). Только в случае нанокompозита PdAu@ЦТАХ/ Cu_2O наблюдается образование двух типов частиц, отличающихся по размерам, с $d = 7 \pm 2$ нм и $d = 24 \pm 10$ нм. Более крупные частицы имеют форму «нанороз», характерную для частиц Cu_2O . Металлические частицы количественно находятся на поверхности оксидо-гидроксидов металлов. Для некоторых образцов были зарегистрированы карты элементов Pd, Cu, Au, O, Fe, Al (Рисунок 2.93), которые демонстрируют концентрацию соответствующих нанокompозиту элементов в одной области, тем самым подтверждая элементный состав нанокompозитов.

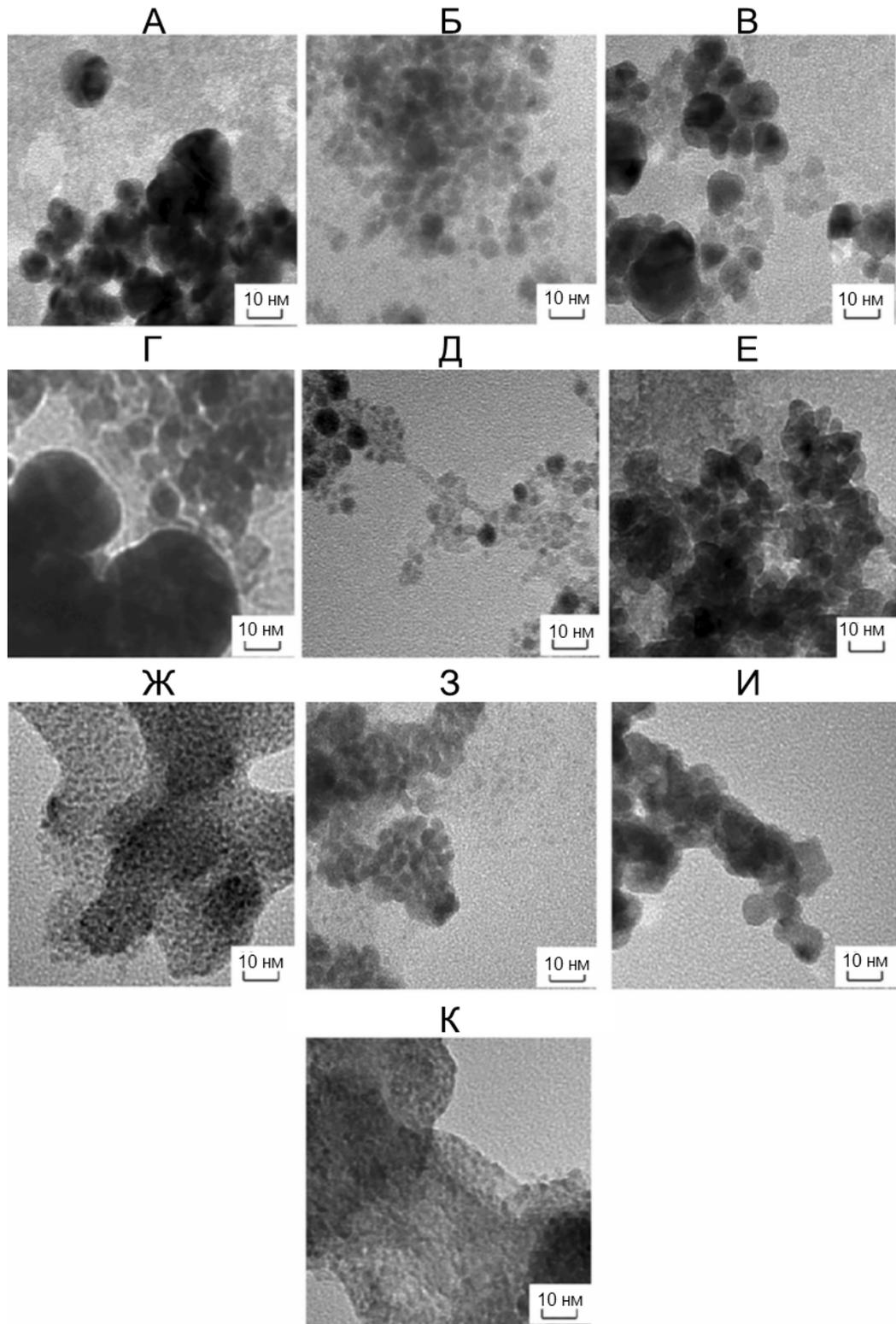


Рис. 2.92. ПЭМ изображения нанокмпозитов (А) $\text{PdAu@ЦТАХ/FeO-xFe(OH)}_2$, (Б) $\text{PdAu@ЦТАХ/Al}_2\text{O}_3\text{-xAl(OH)}_3$, (В) $\text{PdAu@ЦТАХ/ZnO-xZn(OH)}_2$, (Г) $\text{PdAu@ЦТАХ/Cu}_2\text{O}$, (Д) $\text{PdAu@ЦТАХ/TiO}_2\text{-xTi(OH)}_4$, (Е) $\text{PdCu@ЦТАХ/FeO-xFe(OH)}_2$, (Ж) $\text{PdCu@ЦТАХ/Al}_2\text{O}_3\text{-xAl(OH)}_3$, (З) $\text{PdCu@ЦТАХ/ZnO-xZn(OH)}_2$, (И) $\text{PdCu@ЦТАХ/Cu}_2\text{O}$, (К) $\text{PdCu@ЦТАХ/TiO}_2\text{-xTi(OH)}_4$

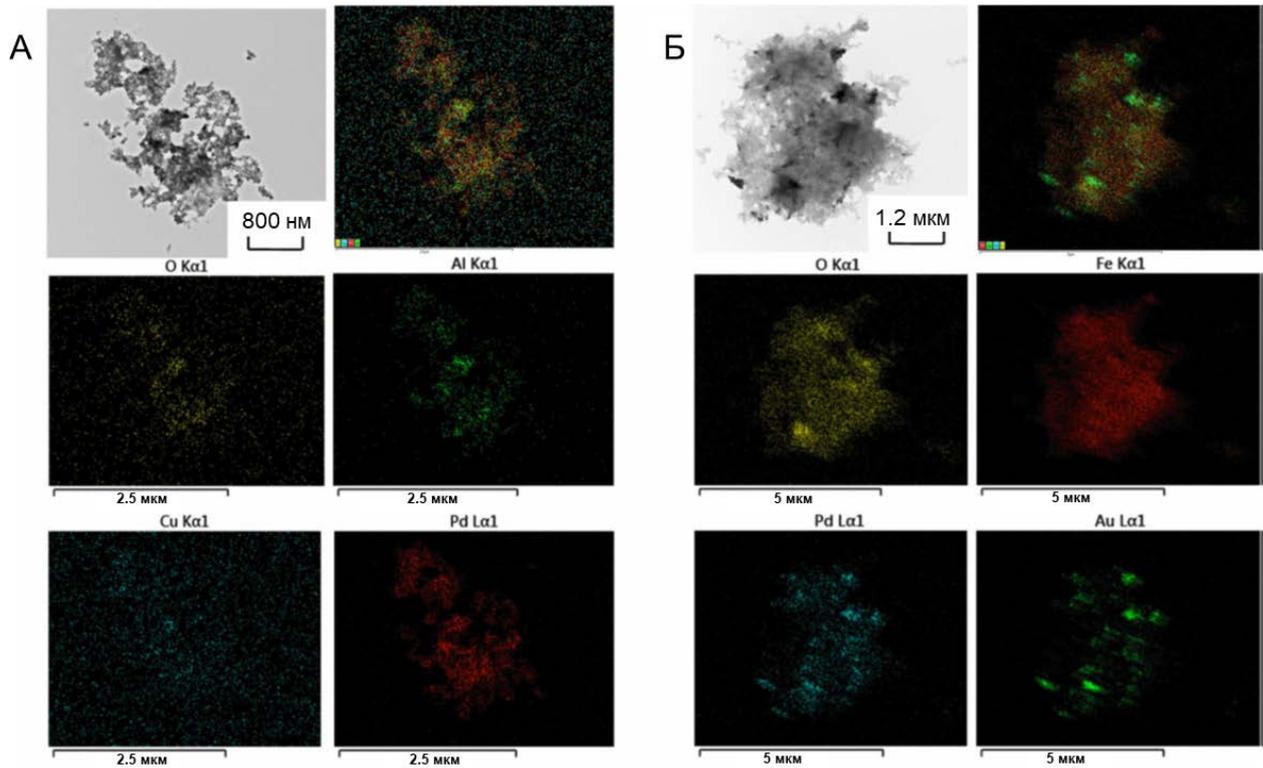


Рис. 2.93. Карты элементов для нанокмпозитов (А) PdAu@ЦТАХ/FeO-xFe(OH)₂ и (Б) PdCu@ЦТАХ/Al₂O₃-xAl(OH)₃

2.5. Стабилизаторы и носители наночастиц металлов. Получение нанокмпозитов наночастиц металлов

В данном разделе будет сделано обобщение по использованным в работе способам стабилизации частиц, а также представлены примеры получения нанокмпозитов НЧ-М с различными наноразмерными носителями.

Прежде всего перечислим те соединения, которые в электросинтезах использовались в первую очередь в качестве медиаторов, но в то же время участвовали и в стабилизации НЧ-М. Такими соединениями оказались тетравиологеновые каликс[4]резорцины [502-504, 524, 525], виологеновая полимерная НЧ $p(MVCA^{8+}-co-St)$ [526, 527] (Рисунок 2.30) и фуллерены [594-597] (Рисунок 2.94). При использовании этих медиаторов для получения частиц металлов с размерами в нанометровом диапазоне введение дополнительных стабилизаторов не требовалось. Макроцикл СВРQT⁴⁺ [528-530] также участвует в связывании с НЧ-М, но как оказалось, такое связывание приводит не к стабилизации частиц, а наоборот, к их агрегированию и осаждению.

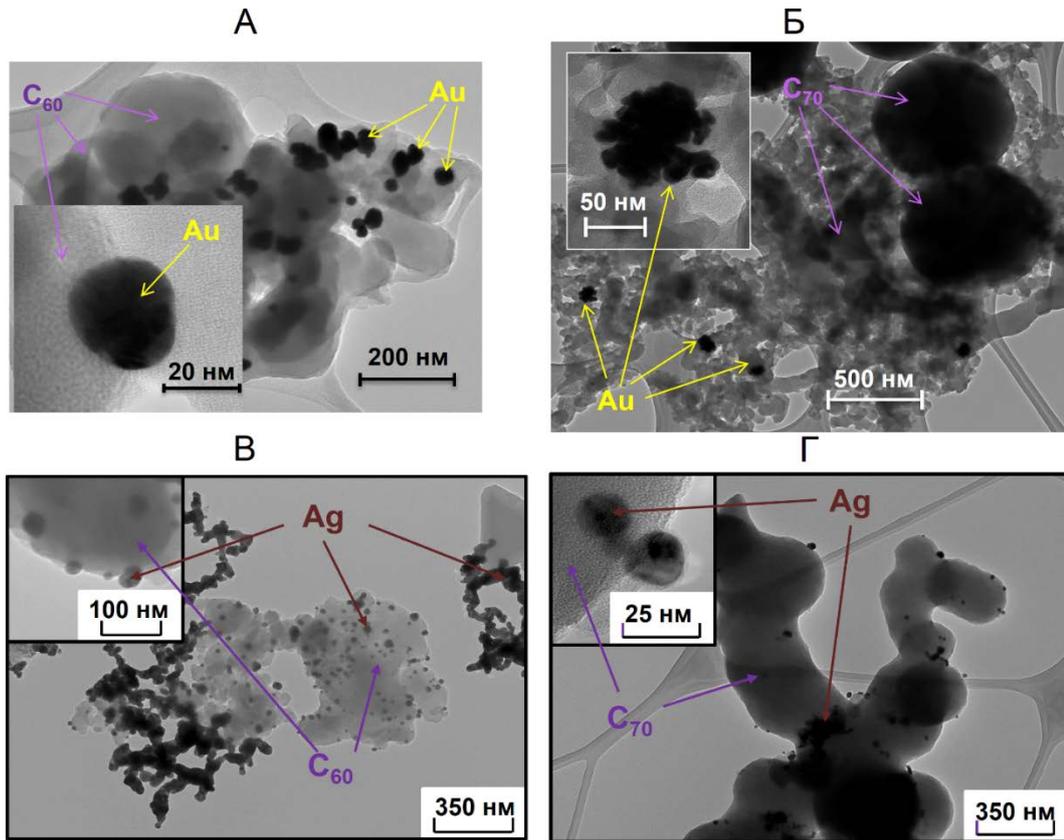
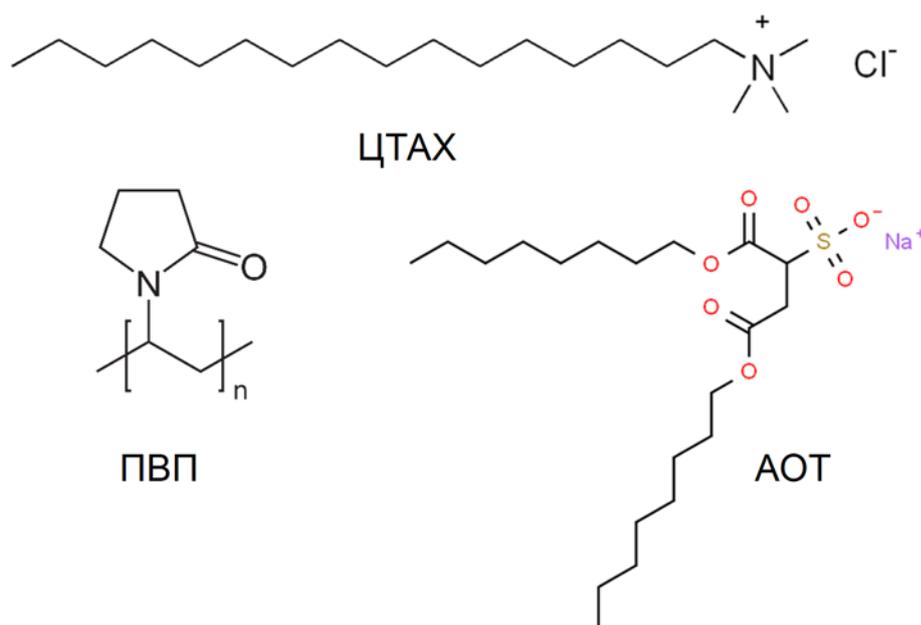


Рис. 2.94. ПЭМ изображения (А,Б) НЧ-Au и (В,Г) НЧ-Ag, стабилизированных в матрицах фуллеренов (А,В) C₆₀ и (Б,Г) C₇₀

В случае же использования всех остальных медиаторов в систему в качестве стабилизаторов НЧ-М вводились различные ПАВ, и также в качестве носителей НЧ-М использовались различные НЧ иной природы. Необходимо отметить, что введение стабилизаторов только в редких случаях влияет на электрохимические характеристики компонентов системы. Обычно влияние проявляется в некотором уменьшении регистрируемых токов, что обычно является следствием связывания стабилизаторами исходных реагентов. При работе с малорастворимыми солями металлов введение стабилизатора, наоборот, приводит к усилению их сигналов на ЦВА вследствие их солубилизации внутри мицелл.

Для стабилизации полученных НЧ-М в нашей работе были использованы такие ПАВ, как ПВП, ЦТАХ, АОТ.



2.5.1. Влияние длины цепи и концентрации ПВП на характеристики наночастиц металлов

Для выявления влияния длины цепи ПВП и его концентрации на характеристики НЧ-М была проведена серия MV^{2+} -медиаторных электросинтезов НЧ-Ag в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M KNO}_3$ в условиях бездиафрагменного электролиза с *in situ* генерированием Ag(I) (№35-44) [514]. В исследовании использовали ПВП₄₀ с часто применяемой молекулярной массой 40 000 D и полимер с большей длиной цепи ПВП₁₃₀₀ с молекулярной массой 1 300 000 D, концентрации составили 0.03 г/л – 0.16 г/л – 0.50 г/л – 1.00 г/л – 1.80 г/л – 8.30 г/л, что соответствует концентрациям мономерных звеньев 0.3 – 1.5 – 4.5 – 9.0 – 16.5 – 75 мМ.

Образование осадка наблюдалось при использовании ПВП₄₀ с концентрациями 0.03 и 0.16 г/л, в остальных случаях полученные дисперсии НЧ-Ag дисперсии визуально были одинаковыми – мутными и болотного цвета. Как оказалось концентрация ПВП влияет на величину ВТ. Увеличение концентрации ПВП приводит к увеличенному растворению серебряного анода (Таблица П5). Видимо, ПВП адсорбируясь на поверхности металла, способствует его разрушению и увеличивает количество диспергируемого металла.

Вполне логично, что увеличение концентрации ПВП, вне зависимости от длины полимерной цепи, приводит к уменьшению размера частиц металла. В то же время при одинаковом значении концентрации частицы меньшего размера образуются при использовании ПВП₄₀, в то время как более длинные полимеры ПВП₁₃₀₀ приводят к образованию более крупных частиц (Таблица П5, Таблица П1: №35-44). Ни при одном из соотношений варьируемых параметров не удалось получить моодисперсное распределение размеров частиц.

2.5.2. Силикатные наночастицы

В качестве возможных носителей НЧ-М нами были выбраны сферические силикатные НЧ немодифицированные SiO_2 (70-90 нм) и модифицированные алкиламиногруппами $\text{SiO}_2\text{-NHR}$ (200-290 нм). Были проведены MV^{2+} -электросинтезы НЧ Pd (№4,5) [506], Ag (№ 78) [505], Au (№85) [507] в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$ и НЧ-Pt (№113,114) [511] в среде ДМФА– H_2O (2:3)/ 0.1 M KPF_6 .

В качестве прекурсора НЧ-Pd была использована соль PdCl_2 , которая при растворении в указанной среде образует $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. УФ-Вид исследования показывают, что в данных условиях НЧ SiO_2 не связывают эти ионы, а частицы $\text{SiO}_2\text{-NHR}$ связывают около 50% $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (1.5 мМ). Исходное взаимодействие компонентов системы отразилось и на результатах проведенных электросинтезов. По данным ТЭМ лишь небольшая часть образующихся НЧ-Pd связывается на поверхности SiO_2 (№4), в то время как число связанных на поверхности $\text{SiO}_2\text{-NHR}$ НЧ-Pd размером 3-6 нм гораздо выше (№5) (Рисунок 2.95).

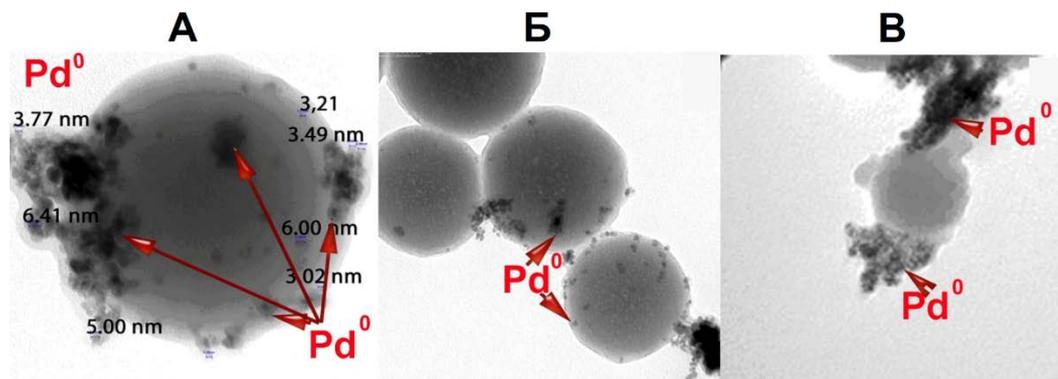


Рис. 2.95. ПЭМ изображения наноконпозитов НЧ-Pd с силикатными НЧ (А,Б) $\text{SiO}_2\text{-NHR}$ и (В) SiO_2 , полученными в результате MV^{2+} -медиаторных электросинтезов в среде $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$

Для иммобилизации НЧ-Ag была использована более эффективная в качестве носителя частица $\text{SiO}_2\text{-NHR}$ с размерами 120÷160 нм. Исследования проводились в той же среде. При введении в дисперсию $\text{SiO}_2\text{-NHR}$ с растворенным MV^{2+} AgNO_3 образуется нерастворимая в воде соль AgCl , которая равномерно покрывает поверхность $\text{SiO}_2\text{-NHR}$, небольшая часть AgCl образуется и в растворе. MV^{2+} -медиаторное восстановление таких частиц приводит к образованию в основном сферических НЧ $\text{SiO}_2\text{-NHR}/\text{Ag}$ типа ядро/оболочка и небольшого количества агрегированных НЧ-Ag (№ 78) (Рисунок 2.96).

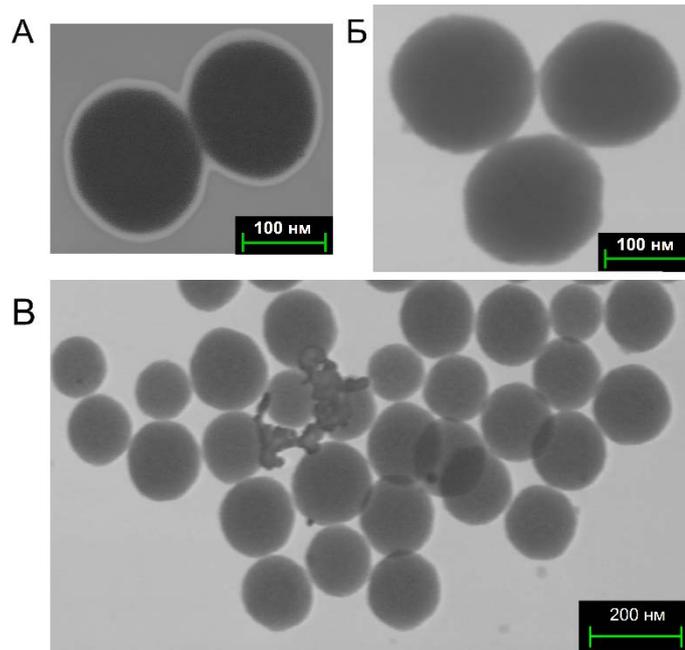


Рис. 2.96. СТЭМ изображения (А) SiO₂-NHR, (Б,В) нанокompозита SiO₂-NHR ядро/ Ag оболочка, полученных MV²⁺-медиаторным электросинтезом

Полученные в ходе MV²⁺-медиаторного электросинтеза полидисперсные НЧ-Au (≤ 20 нм) неравномерно распределяются по поверхности SiO₂-NHR (120÷160 нм) (№85) (Рисунок 2.97А,Б).

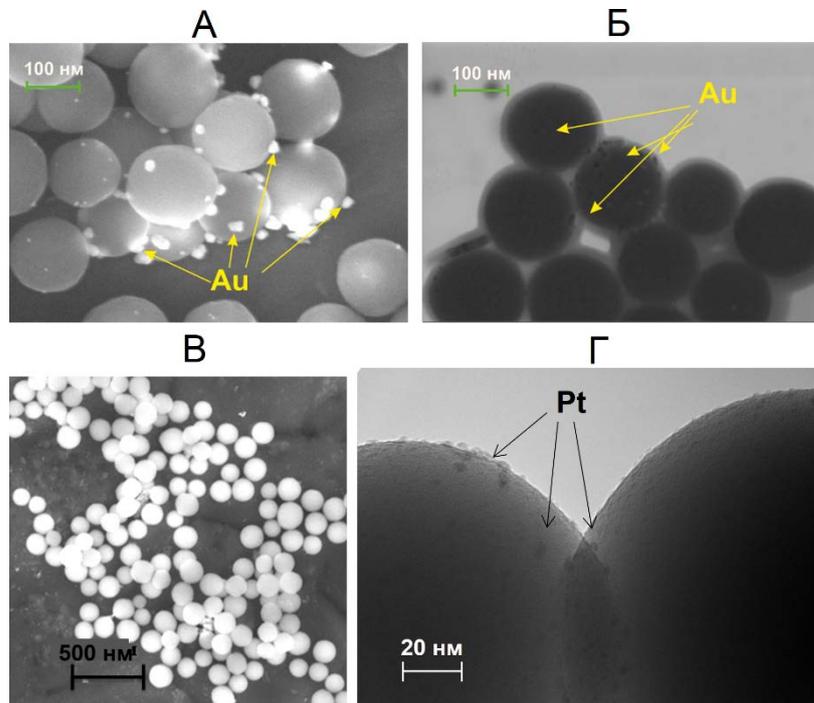


Рис. 2.97. (А,В) СЭМ и (Б,Г) ПЭМ изображения нанокompозитов (А,Б) НЧ-Au и (В,Г) НЧ-Pt с SiO₂-NHR, полученных MV²⁺-медиаторным электросинтезом

НЧ-Pt были получены в присутствии обоих видов силикатных НЧ. Как и в случае Pd НЧ-SiO₂ (86 ± 25 нм) плохо связывают НЧ-Pt (№113), а в случае модифицированных НЧ-SiO₂-NHR

(157 ± 40 нм) НЧ-Pt (3 ± 2 нм) частично иммобилизуются на поверхности носителя благодаря взаимодействию с алкиламиногруппами (№114) (Рисунок 2.97В,Г). Такие выводы были сделаны на основе анализа карт распределения элементов (Рисунок 2.98).

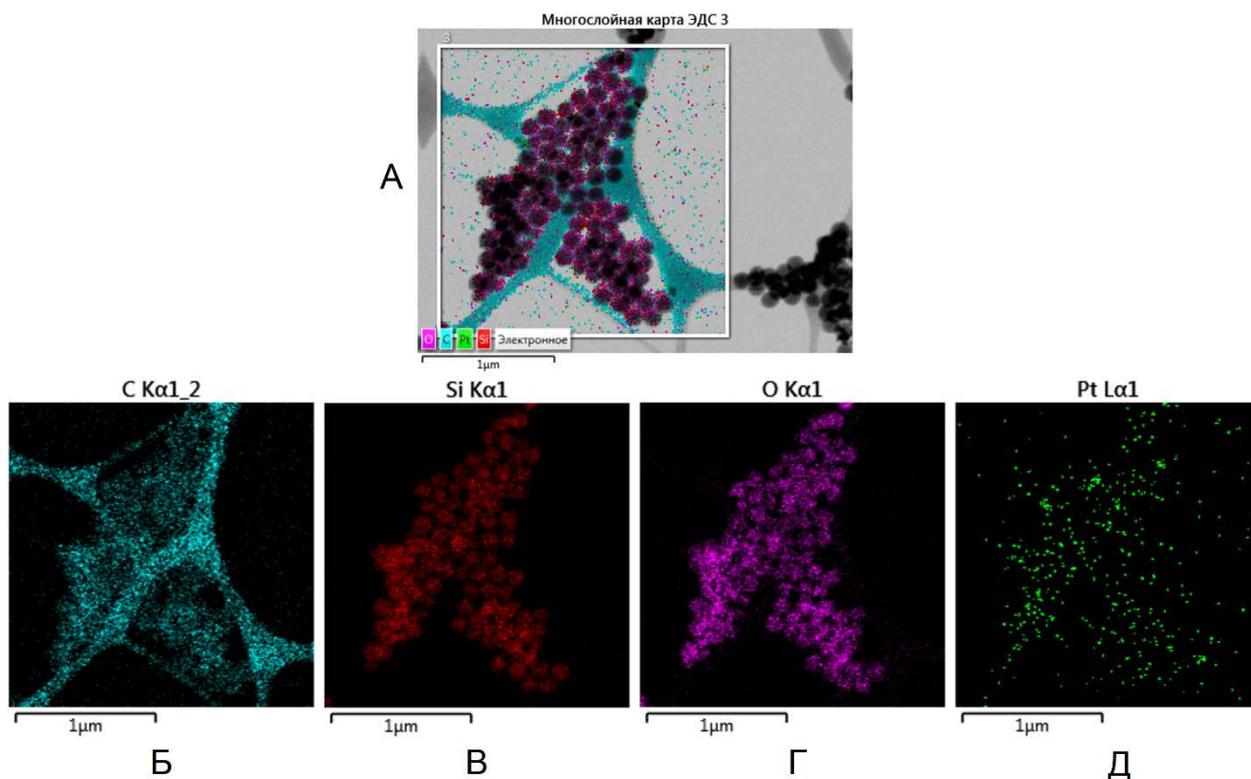


Рис. 2.98. Карта распределения элементов в нанокompозите Pt/SiO₂-NHR на выделенном участке: (А) многослойная карта, (Б) – углерод, (В) – кремний, (Г) – кислород, (Д) – платина

2.5.3. Наноцеллюлоза

Данный наноматериал привлекателен для использования в качестве носителей НЧ-М со многих сторон. Его получают в промышленных масштабах из самого распространенного биополимера, он нетоксичен и биоразлагаем, что позволяет использовать НЦ в рамках концепции «зеленой химии». НЦ образует устойчивые коллоиды в воде и за счет развитой поверхности способен связывать на своей поверхности большое количество НЧ-М. В некоторых случаях для лучшего связывания НЧ-М поверхность НЦ модифицируют, например окисляя ее с использованием ТЕМПО для перевода поверхностных ОН-групп в карбоксильные [617-619]. В своих работах мы использовали немодифицированную НЦ.

Для получения нанокompозитов НЧ-М/НЦ сначала нами была использована наноцеллюлоза, полученная ультразвуковым диспергированием фильтровальной бумаги (зольная, ТУ 6-09-1706–82, ОАО «Завод Химреактивкомплект») в ДМФА [601, 602]. Размеры полученных таким образом волокон составили: длина $l = 5946 \pm 4819$ нм, ширина $b = 147 \pm 38$ нм. В дальнейшем была использована коммерчески доступная НЦ «Cellulose Lab» [519, 522],

размеры волокон которой по заверениям производителя составляют 20 - 60 нм; по результатам наших измерения, сделанных по микрофотографиям, средний размер волокон составляет 57 ± 36 нм (Рисунок 2.99). Для стабилизации частиц был использован ПВП₄₀. Наличие стабилизирующей оболочки обычно благоприятствует связыванию металла на поверхности НЦ [620].

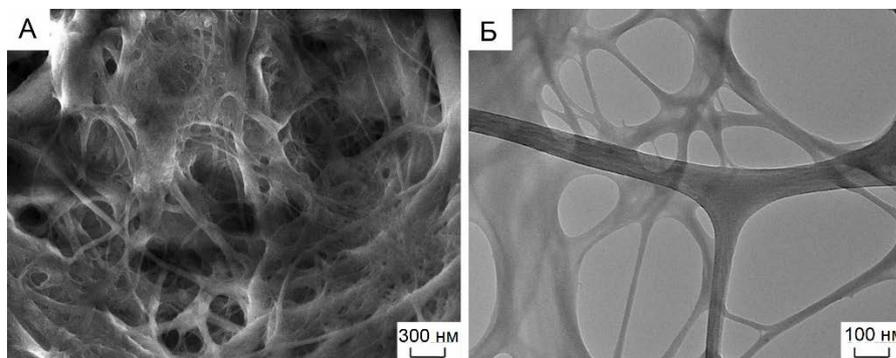


Рис. 2.99. (А) СЭМ и (Б) ПЭМ изображения коммерчески доступной НЦ «Cellulose Lab»

В присутствии НЦ и ПВП₄₀ были осуществлены MV^{2+} - и ВІQOQ – медиаторные электросинтезы НЧ Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Rh, а также MV^{2+} - медиаторные электросинтезы, нацеленные на получение биметаллических частиц Pd-Cu и Pd-Au.

В результате ВІQOQ - медиаторного электросинтеза в среде ДМФА/ 0.1 М Bu₄NBF₄ целлюлозные волокна предельно плотно декорируются НЧ-Ag, стабилизированными в оболочке ПВП₄₀ (№ 76) [601] (Рисунок 2.100А), при этом размеры образующихся НЧ-Ag сравнительно небольшие (11 ± 3 нм). НЧ других металлов, полученные в аналогичных условиях, связываются на поверхности НЦ в меньшей степени [602]. В результате ПЭМ и СЭМ анализов полученных продуктов было обнаружено, что ультрамалые НЧ-Pd (4 ± 1 нм) (№26) стабилизированные в индивидуальном виде в матрице ПВП₄₀ не связываются на поверхности НЦ (Рисунок 2.100В), НЧ-Au (13 ± 3 нм) (№111), объединенные в крупные агломераты (78 ± 27 нм) в оболочке ПВП₄₀, преимущественно связываются на поверхности НЦ (Рисунок 2.100Б); (iii) агломераты НЧ-Pt (№116) и НЧ-Rh (№123) со средним размером 34 ± 14 и 33 ± 20 нм, соответственно, стабилизированные ПВП₄₀, частично располагаются на поверхности НЦ (Рисунок 2.100Г).

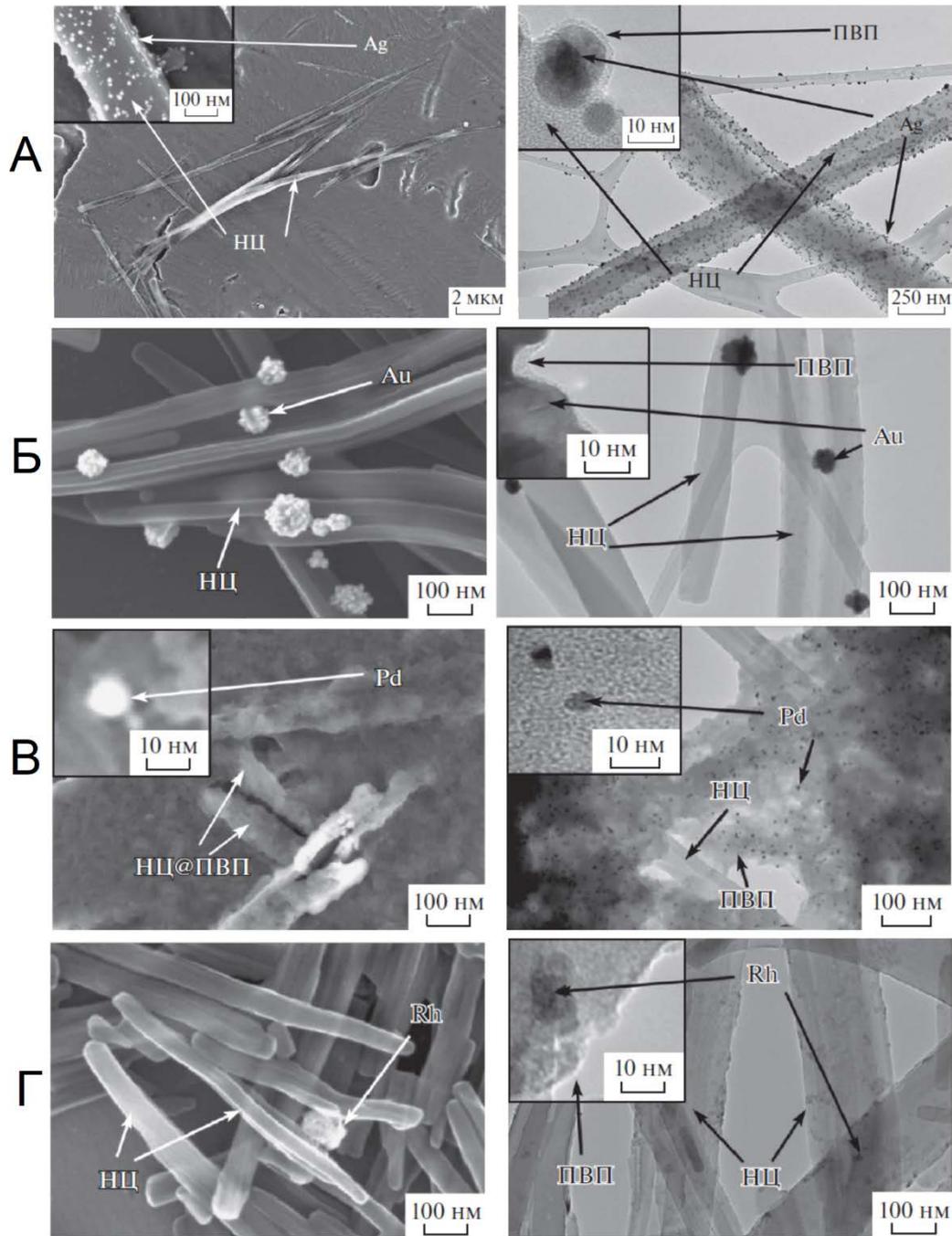


Рис. 2.100. СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) изображения наноконпозитов НЧ (А) Ag (№ 76), (Б) Au (№111), (В) Pd (№26), (Г) Rh (№123) с НЦ, полученных ВІQOQ-медиаторным электросинтезом в среде ДМФА/ 0.1 М Bu₄NBF₄

Плотность декорирования НЦ частицами металла возрастает при осуществлении электросинтеза в водной среде. НЧ Ag (28 ± 8 нм) (№46), Au (10 ± 3 нм) (№93), Pd (5 ± 1 нм) (№6) в оболочке ПВП₄₀, полученные в результате MV²⁺- медиаторных электросинтезов в среде H₂O/ 0.1 М KNO₃ (NaCl) практически полностью находятся на поверхности НЦ [518] (Рисунок 2.101А-В). НЧ-Rh (1.3 ± 0.4 нм) (№122) в аналогичном электросинтезе при участии ПВП₄₀ формируют глобулы в основном двух размеров [519]. Меньшие по размеру глобулы (42 ± 13 нм) эффективно

связываются на поверхности НЦ, в то время как более крупные формирования (141—191 нм) не способны удержаться на носителе (Рисунок 2.101Г).

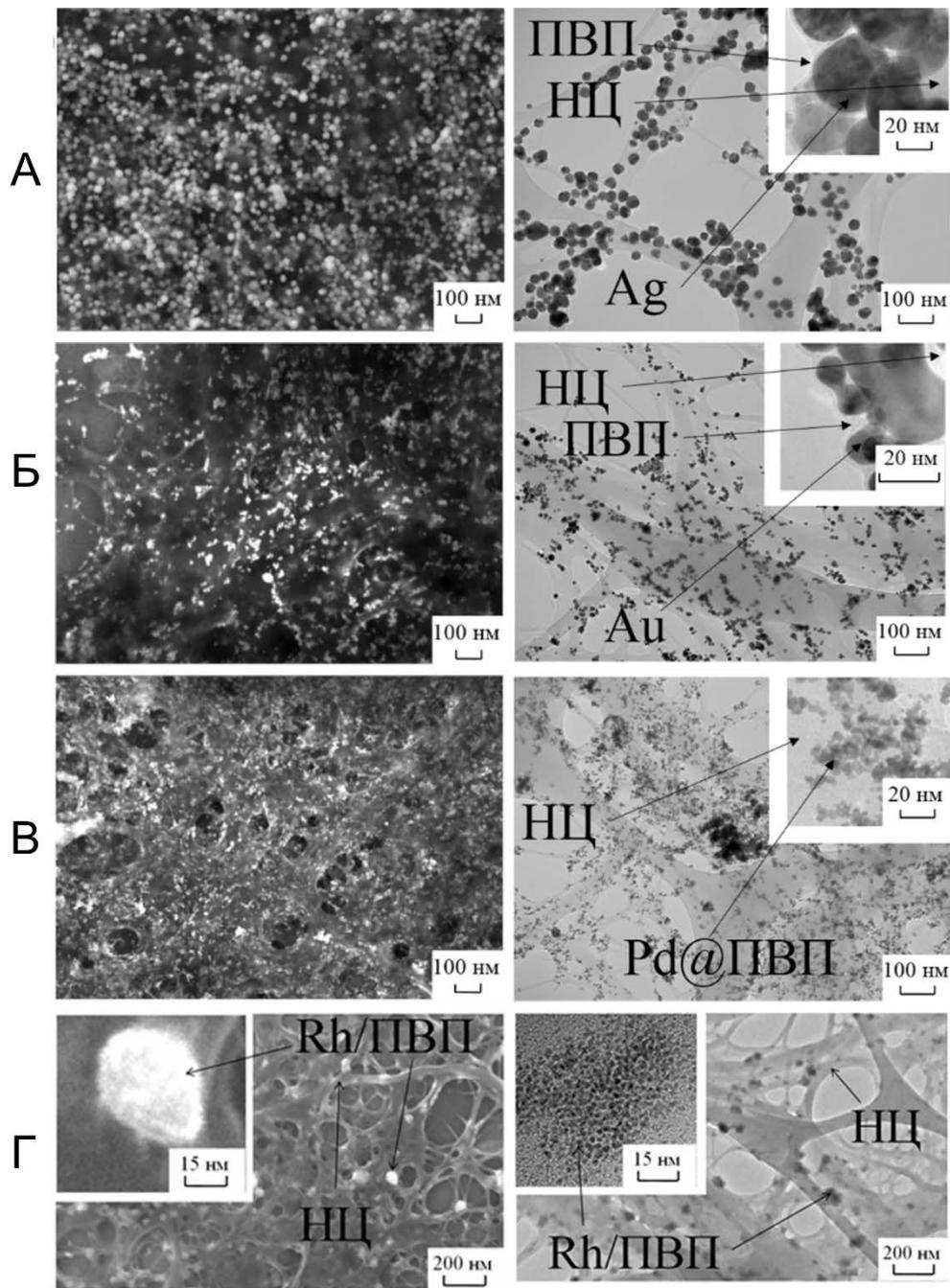


Рис. 2.101. СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) изображения наноконпозитов НЦ с НЧ (А) Ag (№46), (Б) Au (№93), (В) Pd (№6), (Г) Rh (№122), полученных MV^{2+} -медиаторным электросинтезом в среде $H_2O/0.1 M KNO_3 (NaCl)$

Наблюдается количественное связывание на поверхности НЦ также и биметаллических частиц Pd-Au и частиц Pd с Cu_2O в оболочке ПВП₄₀, полученные последовательным или совместным MV^{2+} -медиаторным восстановлением солей этих металлов в среде $H_2O/0.1 M NaCl$ (№130-135) [522] (Рисунок 2.88-2.90). Средний размер таких частиц варьируется в диапазоне 6 –

50 нм, данные размеры являются оптимальными для эффективного связывания на поверхности НЦ.

НЦ была применена нами в целях стабилизации нанокompозитов НЧ-Ag, получаемых в СВРQT⁴⁺-медиаторном электросинтезе в присутствии ПВП₄₀ в среде АН/ 0.05 М Вu₄NPF₆ (№ 55) [529]. Методом ЦВА было показано, что СВРQT⁴⁺ связывается с НЦ, и в дальнейшем медиаторное восстановление ионов Ag⁺ происходит в образовавшихся агрегатах СВРQT⁴⁺ с НЦ. Это приводит к формированию нанокompозитов, средний размер НЧ-Ag в которых составляет 97 ± 29 нм. Крупный размер частиц, а также проведение электросинтеза в органической среде, по видимому, стали причинами неэффективного связывания НЧ-Ag на поверхности НЦ в данной системе.

Таким образом на основе результатов выполненных работ был сделан вывод, что НЦ целесообразно использовать в качестве носителя НЧ-М если их размер не превышает 50 нм. Эффективность связывания НЧ-М на поверхности НЦ в воде выше, чем в органических растворителях, таких как ДМФА и АН.

2.5.4. Оксиды и оксидо-гидроксиды металлов

С точки зрения практического применения, в частности в качестве катализаторов химических реакций, большой интерес представляют нанокompозиты НЧ-М с оксидами металлов M¹/M²O_x. Нами был разработан новый двухстадийный электрохимический метод получения таких частиц. На первой стадии электрохимически получают НЧ окисленного металла в качестве будущего носителя, вторая стадия заключается в медиаторном электросинтезе НЧ другого металла в присутствии полученного носителя.

Нами были проведены работы по получения оксидов таких металлов как Cu, Co, Fe, Al, Zn и Ti, полученные продукты в дальнейшем выполняли роль носителей НЧ Pd, Ag, Au.

1. *Нанокompозиты НЧ-Au с оксидом меди* [517]. Как было ранее показано [542], в результате MV²⁺ - медиаторного восстановления Cu²⁺ образуются НЧ-Cu, быстро окисляющиеся кислородом при контакте дисперсии с воздухом. Нами было выполнено два варианта электросинтеза оксида Cu. В обоих случаях выполнялось MV²⁺ - медиаторное восстановление Cu²⁺ в среде ДМФА/ 0.1 М Вu₄NBF₄. Различие заключалось в том, что в первом случае электросинтез осуществлялся в присутствии кислорода, растворенного из воздуха, (Cu₂O@ПВП₄-1) (№91), во втором варианте – электросинтез проводился в инертной атмосфере, и уже полученные таким образом НЧ-Cu подвергались воздействию кислорода воздуха (Cu₂O@ПВП₄-2) (№92). Для стабилизации размеров оксида металла был использован ПВП₄₀, для снижения вероятности восстановления Cu²⁺ на поверхности электрода оба варианта

электросинтеза проводили в условиях бездиафрагменного электролиза с *in situ* генерированием ионов меди. Потенциал электросинтеза был $E = -0.55$ В, в первом случае ВТ составил 90%, итоговый цвет раствора был желто-зеленым; во втором варианте ВТ был 103%, бурый цвет полученного после электролиза раствора не изменился после насыщения раствора воздухом и перемешивания в течении 30 мин. Сохранение цвета означает, что окисление НЧ-Cu скорее всего, происходит не полностью, что также подтверждает УФ-Вид спектр раствора (Рисунок 2.73Б). На УФ-Вид спектре $\text{Cu}_2\text{O}@$ ПВП-1 также присутствует полоса поглощения в области 610 нм низкой интенсивности. Метод ПРД свидетельствует о присутствии Cu^0 в обоих образцах (Таблица 2.13).

Таблица 2.13. Размеры кристаллитов, присутствующих в образцах $\text{CuO}_x@$ ПВП и $\text{Au/CuO}_x@$ ПВП из данных ПРД

NP	Размер кристаллитов, нм			
	Cu_2O	$\text{Cu}(0)$	Au	CuCl
$\text{CuO}_x@$ ПВП-2	127(18) ÷ 357(4)	4(2) ÷ 25.9(8)	-	-
$\text{CuO}_x@$ ПВП-3	2.23(5) ÷ 3.51(7)	10.64(5) ÷ 38.8(3)	-	-
$\text{Au/CuO}_x@$ ПВП-4		-	3.08(8) ÷ 4.8(1)	40(3) ÷ 95(13)
$\text{Au/CuO}_x@$ ПВП-5		-	2.6(2) ÷ 12.6(4)	26(6) ÷ 82(2)

На СЭМ и ПЭМ снимках формы оксидов разительно отличаются. Частицы $\text{Cu}_2\text{O}@$ ПВП-1 образуют на подложке единую безформенную матрицу (Рисунок 2.102А), частицы же $\text{Cu}_2\text{O}@$ ПВП-2 формируют наноагрегаты в виде цветка розы с ~ 30 лепестками (Рисунок 2.74). Таким образом, изменение условий окисления меди кислородом воздуха кардинально повлияло на содержание Cu^0 в НЧ, соответственно, и на морфологию полученных частиц.

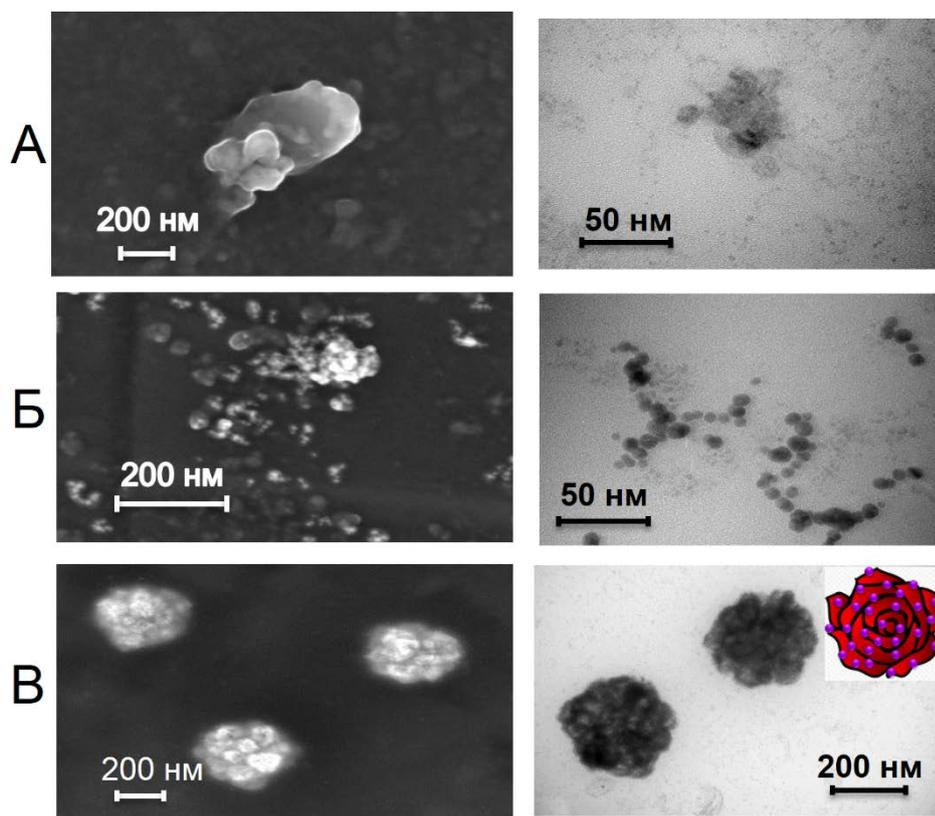


Рис. 2.102. СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) изображение частиц (А) $\text{Cu}_2\text{O}@$ ПВП-1 (№91), (Б) $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}@$ ПВП-1 (№91), (В) $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}@$ ПВП-2 (№92)

Дальнейший электросинтез наноконпозитов $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}@$ ПВП-1 (№91), $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{O}@$ ПВП-2 (№92) проводили в катодном пространстве разделенной ячейки с использованием AuCl в качестве источника металла. Было зафиксировано, что введение AuCl к дисперсии $\text{Cu}_2\text{O}@$ ПВП-2 приводит к визуальному ее изменению и изменению ЦВА системы: в анодной области появляется пик окисления при $E = +0.55$ В, соответствующему окислению НЧ-Аг. Очевидно, что произошло химическое восстановление $\text{Au}(\text{I})$ до Au^0 . В качестве восстановителя выступил Cu^0 , оставшийся в частицах после окисления кислородом. Электросинтезы проводились также при $E = -0.55$ В. В результате обе системы окрашиваются в характерный фиолетовый цвет, на ЦВА в анодной области регистрируется пик окисления при $E = +0.55$ В.

На УФ-Вид спектрах продуктов помимо полос оксида меди регистрируется полоса при 550 нм, соответствующая области поглощения НЧ-Ау. Наличие кристаллитов Ау подтверждается и методами ПРД (Таблица 2.13) и EDX. По данным микроскопии образуется наноконпозит $\text{Cu}_2\text{O}@$ ПВП-1 с НЧ-Ау со средним размером 6.8 ± 1.6 нм (№91) (Рисунок 2.102Б), нанорозы $\text{Cu}_2\text{O}@$ ПВП-2 (№92) после второй стадии электросинтеза сохраняются, лепестки роз декорируются НЧ-Ау со средним размером 2.7 ± 0.5 нм (Рисунок 2.102В).

2. *Наноконпозиты НЧ Pd, Ag, Au, PdAu, Pd + Cu_2O с оксидо-гидроксидами Co, Fe, Al, Ti, Zn.* Для получения оксидов других металлов был использован другой способ. Как выше было

описано, восстановление кислорода в апротонных средах по первой ступени происходит обратимо с образованием анион-радикала. На этом был основан кислород – медиаторный электросинтез НЧ таких металлов, как Pd, Ag и Au. Но супероксид – ион $O_2^{\cdot -}$ ведет себя по-иному в присутствие ионов металлов Co(II), Fe(II), Al(III), Zn(II) и Ti(II). Рассмотрим на примере системы Co(II) – O_2 в среде ДМФА/ 0.1 М Bu₄NBF₄ [564, 565].

В присутствии Co(II) (3 мМ) первый пик восстановления кислорода сдвигается в сторону менее катодных потенциалов ($\Delta E_p = 140$ мВ) и становится необратимым, а второй полностью отсутствует. Заметно ниже становятся пики, наблюдаемые при потенциалах восстановления Co^{2+} и особенно окисления Co^0 (Рисунок 2.103). Очевидно, что супероксид-ионы не восстанавливают ионы Co^{2+} до Co^0 , а быстро и количественно взаимодействуют с ними с образованием кислородного производного кобальта (Схема 6).

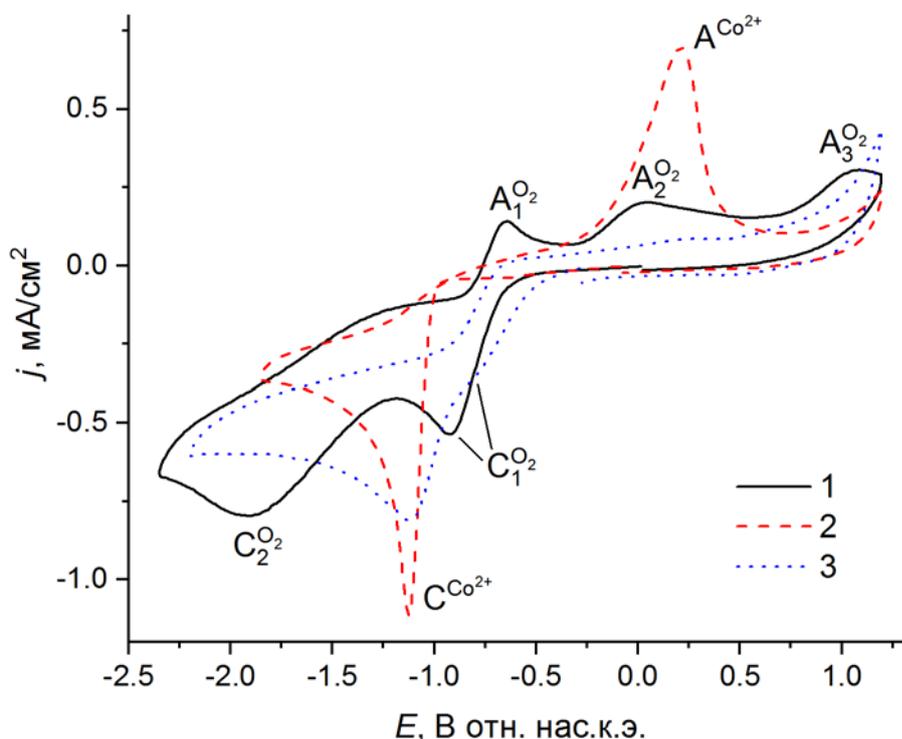


Рис. 2.103. ЦВА-кривые растворенного O_2 (~3.2 мМ) (1), Co^{2+} (3 мМ) (2) и системы O_2 (~3.2 мМ) – Co^{2+} (3 мМ) (3). Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu₄NBF₄

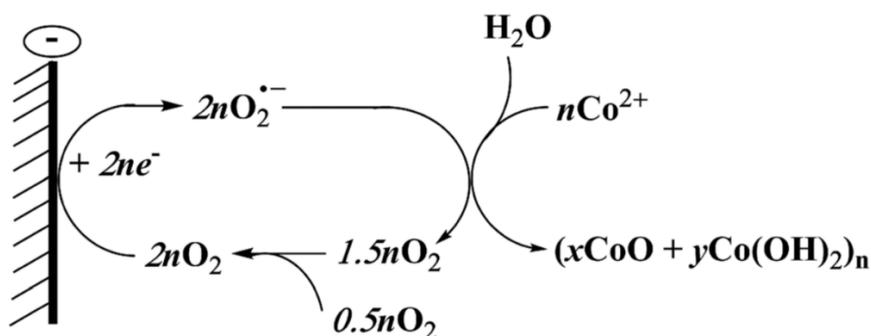


Схема 6. Электрохимическое получение оксидо-гидроксидов металлов для использования их в качестве носителей НЧ-М на примере Co(II). Ионы металлов поставлялись в раствор в основном за счет растворения «жертвенного» анода, в случае Co также использовали соль $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$

Для выяснения природы получаемого продукта были проведены электросинтезы при потенциале восстановления O_2 до супероксид-иона $\text{O}_2^{\bullet-}$ ($E = -0.95$ В) с введением Co^{2+} в виде соли $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в условиях диафрагменного электролиза, и *in situ* генерированием Co^{2+} в результате растворения металла анода в условиях бездиафрагменного электролиза. В обоих случаях раствор мутнеет и становится коричневого цвета, характерного для оксида кобальта. Анодное растворения металлического кобальта происходит количественно. Катодная область ЦВА системы после электролиза соответствует ЦВА отдельно взятому кислороду. В анодной области присутствует малоинтенсивный необратимый пик (A^{CoO}) при $E = 0.63 \div 0.67$ В, отвечающий окислению продукта реакции (Рисунок 2.104).

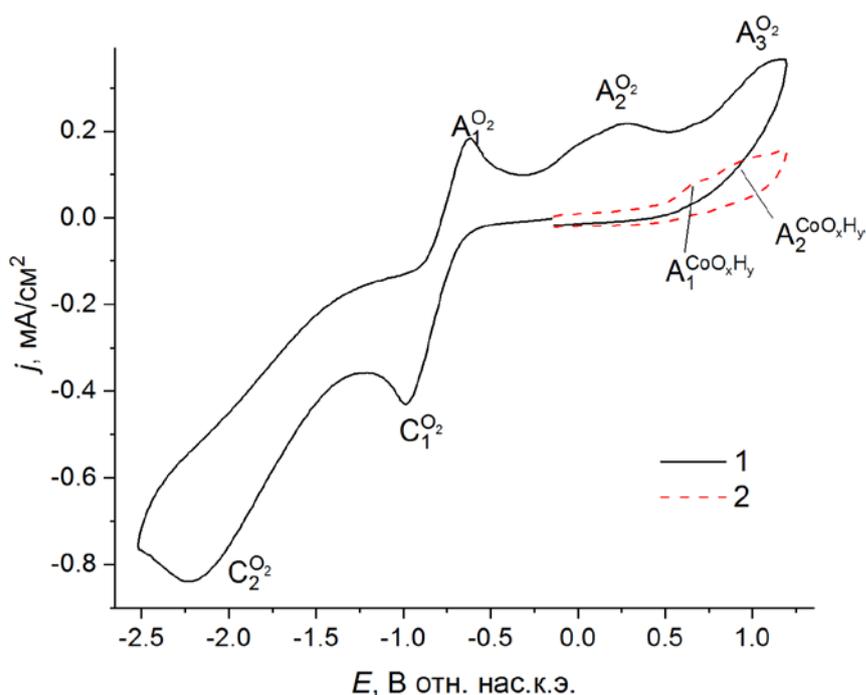


Рис. 2.104. ЦВА системы O_2 (~ 3.2 мМ) – Co^{2+} (3 мМ) после электролиза при $E = -0.95$ В ($Q = 2F$ в расчете на Co^{2+}) с начальной разверткой потенциала в катодную (1) и анодную сторону (2). Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4

На спектрах УФ-Вид образцов регистрируется двоякая полоса поглощения в области 279÷327 и 357÷446 нм (Рисунок 2.105А). Такой спектр не характерен для исходной соли $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ и оксидов Co_2O_3 , Co_3O_4 и в большей степени соответствует CoO . На ИК спектрах образца регистрируются сигналы при 657 и 571 см^{-1} характерные для связи Co-O [621, 622] и интенсивная полоса при 3388, относящаяся к OH -группе (Рисунок 2.106А). Отсутствие рефлексов на дифрактограммах ПРД свидетельствует об аморфной структуре полученного продукта. Для понимания природы продуктов электролиза были проведены исследования спектральных и ЦВА характеристик $\text{Co}(\text{OH})_2$, полученного в результате смешения эквивалентных количеств Cu_4NOH и $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Раствор $\text{Co}(\text{OH})_2$ гомогенный и желтого цвета; на ЦВА в области потенциалов от +1.0 до -2.1 раствора отсутствуют пики, в том числе пик окисления CoO в области 0.6 – 1.0 В; на УФ-Вид спектре регистрируется полоса при $\lambda_{\text{max}} = 279\div 327$ нм (Рисунок 2.105Б), в то время как полоса при 357÷446 нм практически не выражена; на ИК-спектре имеется множество полос при тех же длинах волн, что и для продуктов электролиз, но отсутствуют полосы Co-O при 657 и 571 см^{-1} (Рисунок 2.106Б). Полученные данные позволили нам сделать вывод, что основным компонентом продуктов электролиза является оксид кобальта CoO , в продукте также присутствует некоторое количество $\text{Co}(\text{OH})_2$. $\text{CoO-xCo}(\text{OH})_2$ осаждается на твердой подложке в виде бесформенной сплошной матрицы (Рисунок 2.107).

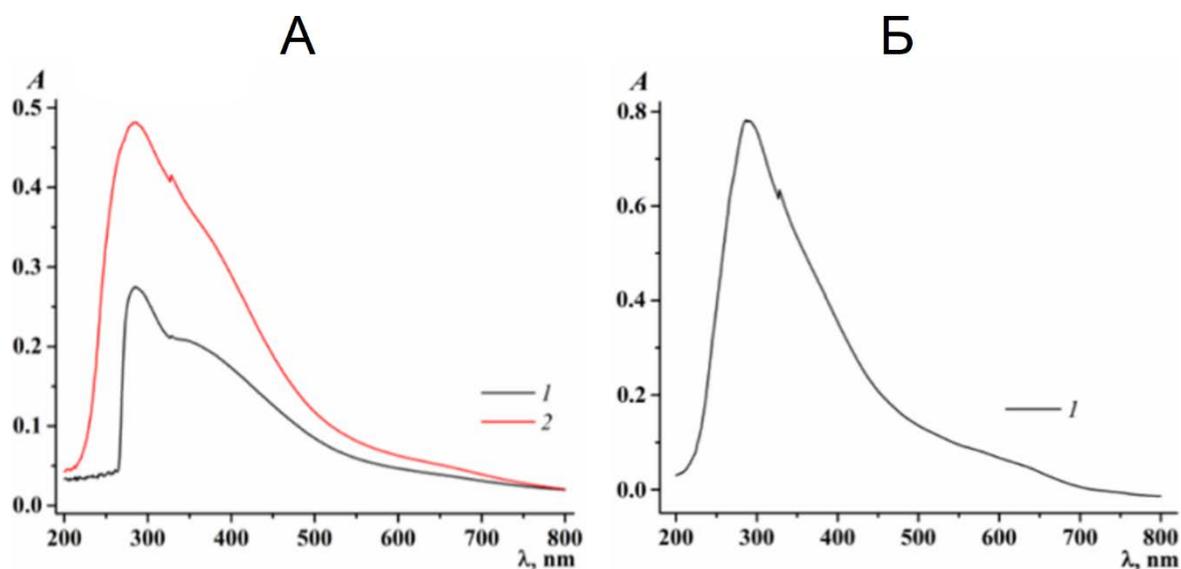


Рис. 2.105. УФ-Вид спектры (А) $\text{CoO-Co}(\text{OH})_2$, полученного в электросинтезе, и (Б) $\text{Co}(\text{OH})_2$: исходный раствор в ДМФА (1) и этанольная дисперсия выделенных частиц (2)

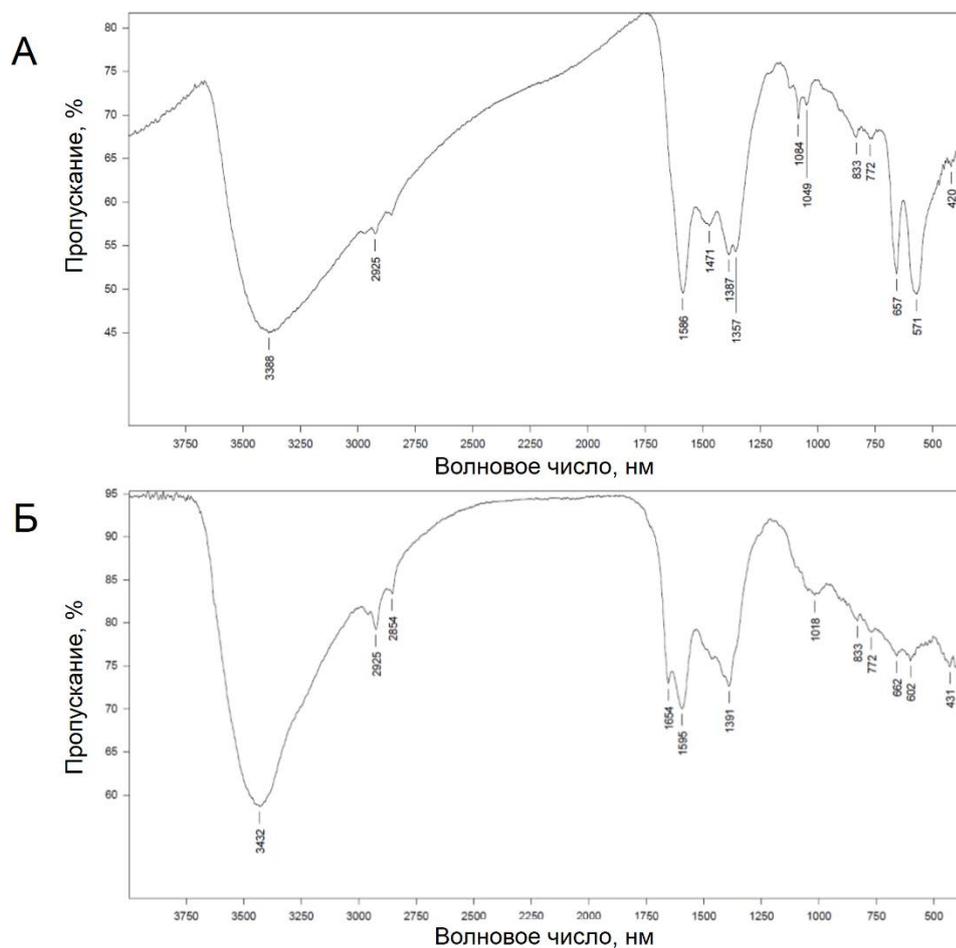


Рис. 2.106. ИК-спектры выделенных и высушенных осадков (А) CoO-xCo(OH)_2 и (Б) Co(OH)_2

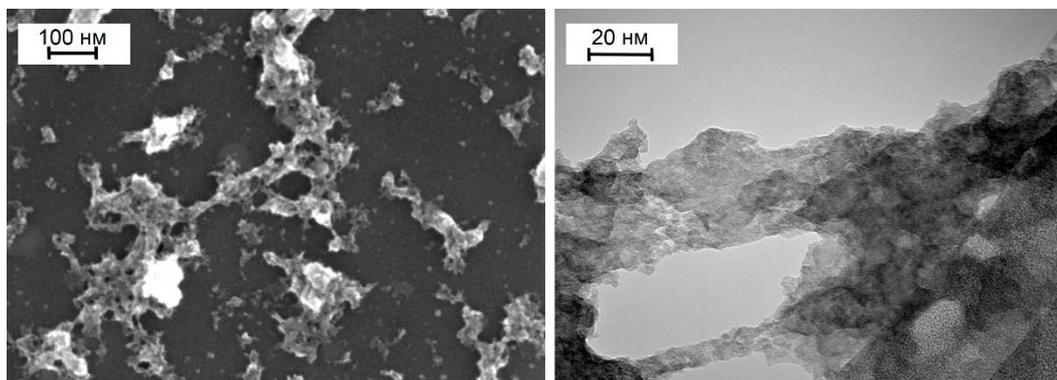


Рис. 2.107. СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) изображение электрохимически полученного CoO-xCo(OH)_2

Для дальнейшего получения нанокompозита M/CoO-Co(OH)_2 в электролизат с готовым носителем добавляли соли металлов AgNO_3 (№57-60,63) [564, 565], AuCl (№105,106) [565], PdCl_2 (№23,25) [565] или генерировали ионы металла *in situ* в результате растворения металлического анода (Pd (№24) [565], Ag (№61,62) [564]).

При введении в систему AgNO_3 раствор начал быстро окрашиваться в бурый цвет, характерный для НЧ-Ag. Методом ЦВА фиксируется значительное уменьшение концентрации

ионов серебра, появляется дополнительный пик восстановления между пиками Ag^+ и O_2 (Рисунок 2.108). Очевидно, что произошло восстановление Ag^+ с образованием НЧ-Ag. Наиболее вероятно взаимодействие между CoO и Ag^+ , продуктом такой реакции помимо НЧ-Ag является CoO^+ , пик восстановления которого и регистрируется на ЦВА.

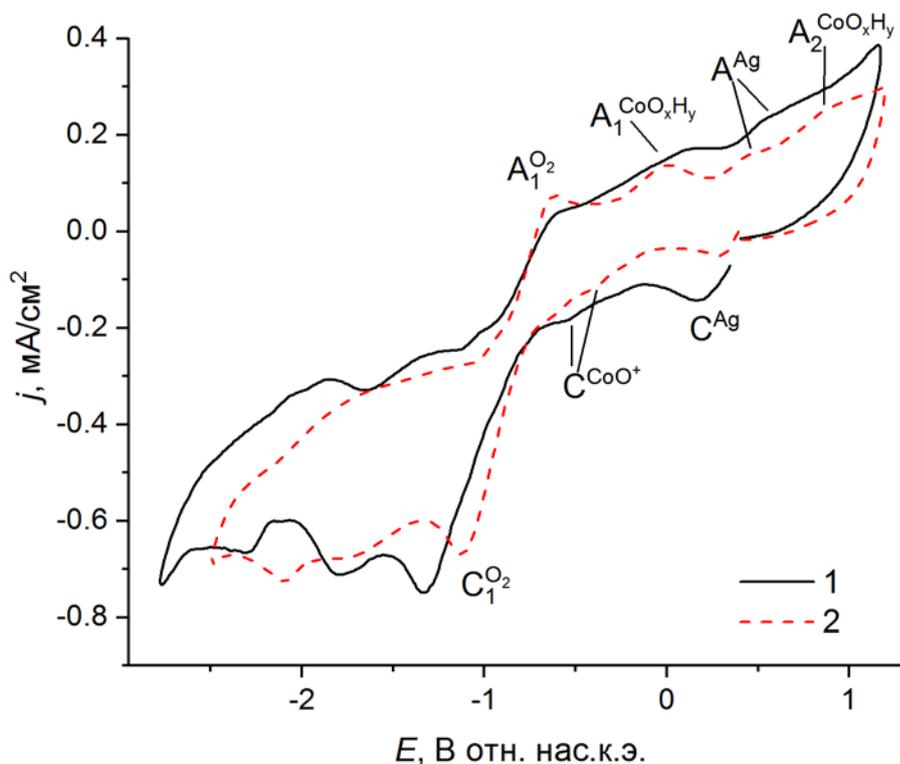


Рис. 2.108. ЦВА CoO-Co(OH)_2 через 10 (1), 60 мин (2) после введения AgNO_3 (1.5 мМ).
Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NPF_6

При осуществлении второй стадии электросинтеза происходит кислород-медиаторное восстановление CoO^+ , образующийся CoO в свою очередь участвует в восстановлении оставшегося количества Ag^+ . Таким образом, в данном случае происходит электрохимическое восстановление Ag^+ с участием двойной медиаторной системы ($\text{O}_2 + \text{CoO}^+$) (Схема 7). На ЦВА результирующего раствора в катодной области регистрируются лишь пики, соответствующие кислороду. В анодной области присутствуют слабоинтенсивные пики окисления CoO и НЧ-Ag (Рисунок 2.109).

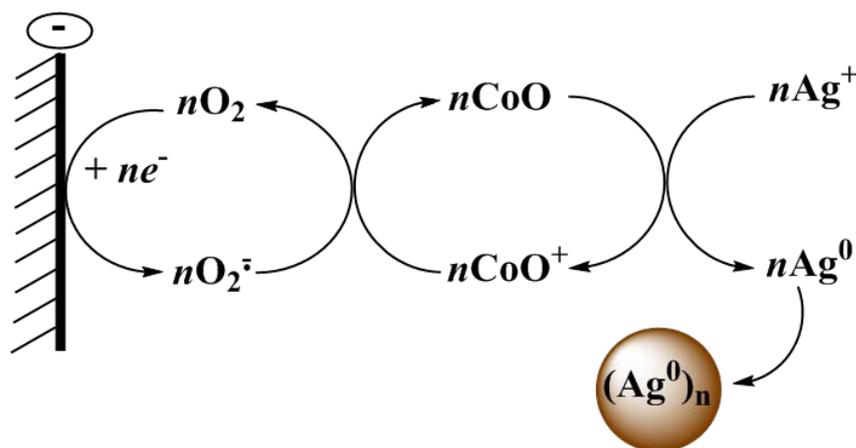


Схема 7. Восстановление Ag^+ с участием двойной медиаторной системы ($\text{O}_2 + \text{CoO}^+$)

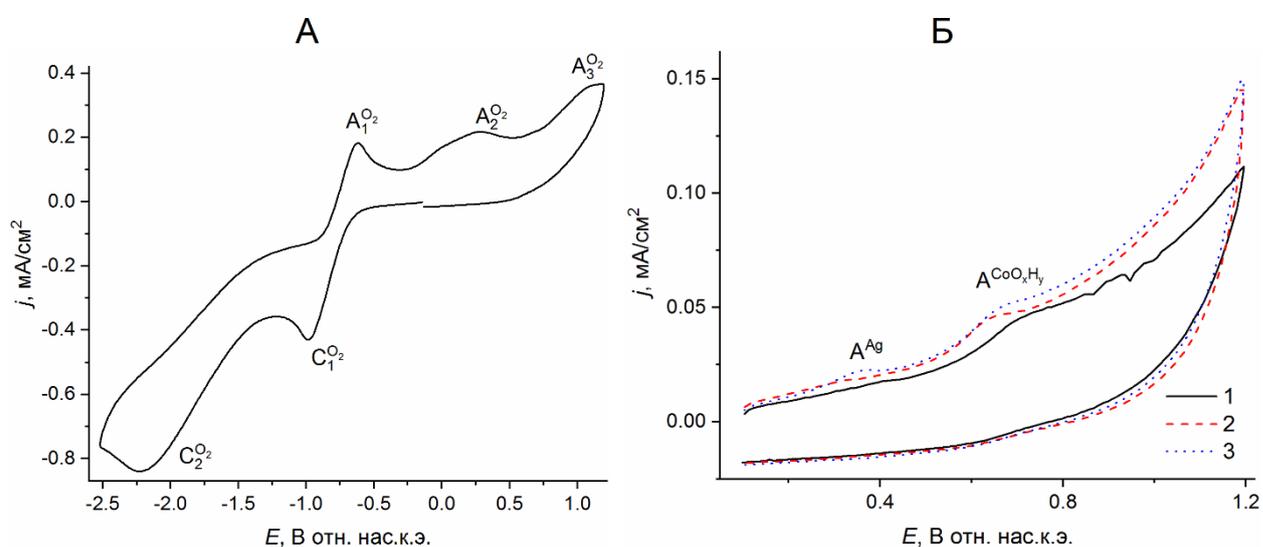


Рис. 2.109. ЦВА $\text{Ag}/\text{CoO}_x\text{H}_y$ после preparativного электролиза при $E = -0.95$ В ($Q = 1$ F в расчете на 1.5 мМ Ag^+): (А) в катодной области, (В) в анодной области после выдерживания электрода в растворе в течение сек: 5 (1), 120 (2), 180 (3). Среда: ДМФА/ 0.1 М Bu_4NPF_6

Аналогичным образом были получены наноконкомпозиты $\text{Au}/\text{CoO}-\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Pd}/\text{CoO}-\text{Co}(\text{OH})_2$. Анализ УФ-Вид и ДСР спектров, СЭМ- и ПЭМ-изображений (Рисунок 2.110), энерго-дисперсионных спектров, данных ПРД полученных продуктов показывает, что НЧ- Ag (от 7 ± 2 до 27 ± 10 нм) связываются на поверхности $\text{CoO}-\text{Co}(\text{OH})_2$ в виде индивидуальных частиц (№57-62); НЧ- Au со средним размером 20 ± 5 нм образуют крупные агломераты (более 200 нм) и осаждаются совместно с $\text{CoO}-\text{Co}(\text{OH})_2$ (№105); НЧ- Pd со средним размером (от 5 ± 2 до 8 ± 3 нм) присутствуют как в индивидуальном виде, так и в связанном на поверхности $\text{CoO}-\text{Co}(\text{OH})_2$ состоянии (№23,24). На примере наноконкомпозита $\text{Ag}/\text{CoO}-\text{Co}(\text{OH})_2$ было продемонстрировано, что варьируя концентрацию CoO_xH_y и способ введения прекурсора металлов можно влиять на размеры получаемых НЧ- Ag (№57-62). Поскольку имелись проблемы со стабилизацией частиц, то эксперименты были проведены также и в присутствии в качестве стабилизаторов НЧ-М ПВП₄₀.

Стабилизатор добавляли на стадии получения CoO-Co(OH)_2 . Стабилизированные ПВП₄₀ НЧ Ag (6 ± 2 и 5 ± 2 нм) (№63), Pd (3 ± 1 нм) (№25), Au (44 ± 16 и 13 ± 5 нм) (№106) полностью связываются на поверхности CoO-Co(OH)_2 (Рисунок 2.110Г-Е).

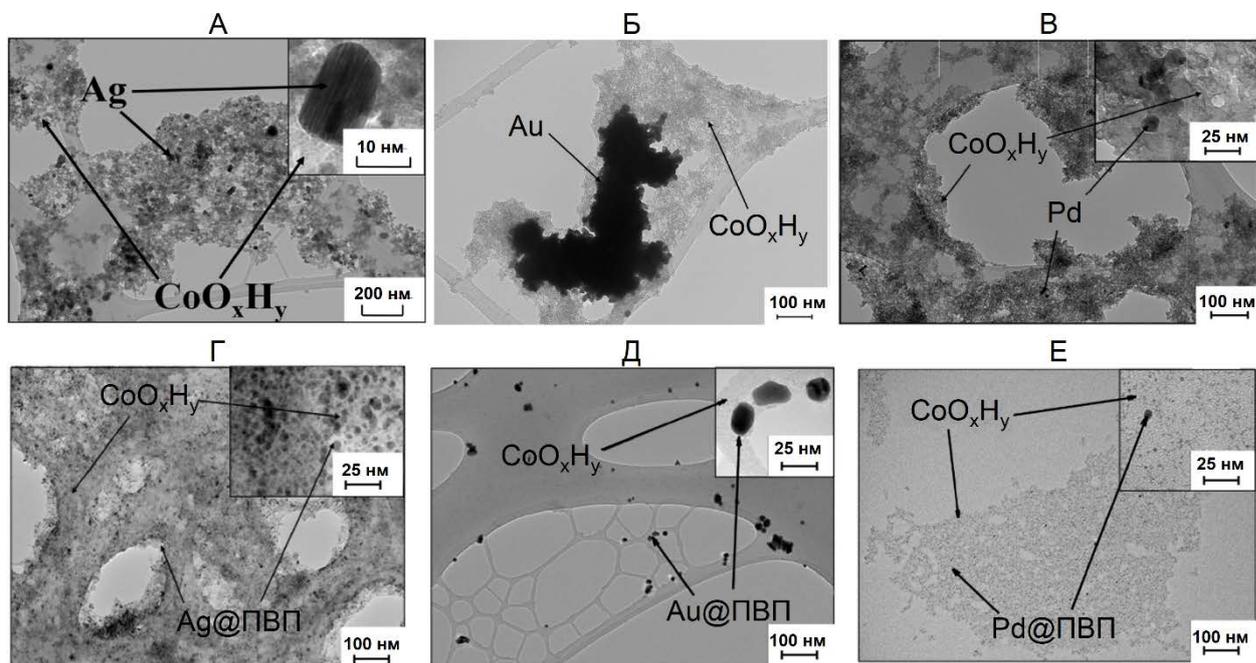


Рис. 2.110. ПЭМ-изображения нанокompозитов (А) Ag/CoO-Co(OH)₂, (Б) Au/CoO-Co(OH)₂, (В) Pd/CoO-Co(OH)₂, (Г) Ag@ПВП/CoO-Co(OH)₂, (Д) Au@ПВП/CoO-Co(OH)₂, (Е) Pd@ПВП/CoO-Co(OH)₂

Таким образом, было показано, что двухстадийные электросинтезы являются эффективным способ получения нанокompозитов $\text{M@ПВП/CoO-Co(OH)}_2$. Однако в описанных процессах наряду с электрохимическими реакциями происходит и химическое восстановление ионов металлов ДМФА, катализируемое гидроксидом кобальта. Чтобы продемонстрировать возможность осуществления электрохимического синтеза нанокompозитов M/CoO-xCo(OH)_2 в чистом виде, были проведены аналогичные электросинтезы нанокompозита Ag/CoO-xCo(OH)₂ в растворителе, не обладающем восстанавливающей способностью – в АН [566].

Из ЦВА следует, что при контакте с воздухом в АН растворяется примерно такая же концентрация кислорода, что и в ДМФА – 3.3 мМ, морфология ЦВА в обоих растворителях идентичная. В результате электросинтеза при потенциалах восстановления кислорода до супероксид иона $\text{O}^{2\cdot-}$ ($E = -1.10$ В отн. нас.к.э.) в присутствии и в отсутствие ПВП₄₀ образуется продукт, который по своим характеристикам полностью совпадает с CoO-xCo(OH)_2 , полученным в ДМФА.

При введении 1.5 мМ AgNO_3 в полученные дисперсии CoO-xCo(OH)_2 визуальные изменения не наблюдаются, на ЦВА присутствует пик восстановления Ag^+ , высота которого

соответствует вводимой концентрации AgNO_3 (Рисунок 2.111). Все это указывает на то, что химическое восстановление Ag^+ в системе не происходит. После второй стадии в результате кислород-медиаторного восстановления Ag^+ образуются наноконпозиты $\text{Ag}/\text{CoO-xCo}(\text{OH})_2$ (№64), а в присутствии ПВП₄₀ – $\text{Ag}@PVP/\text{CoO-xCo}(\text{OH})_2$ (№65), в которых НЧ-Ag со средними размерами 35 ± 15 нм и 6 ± 2 нм, соответственно, полностью связаны на поверхности носителя (Рисунок 2.112).

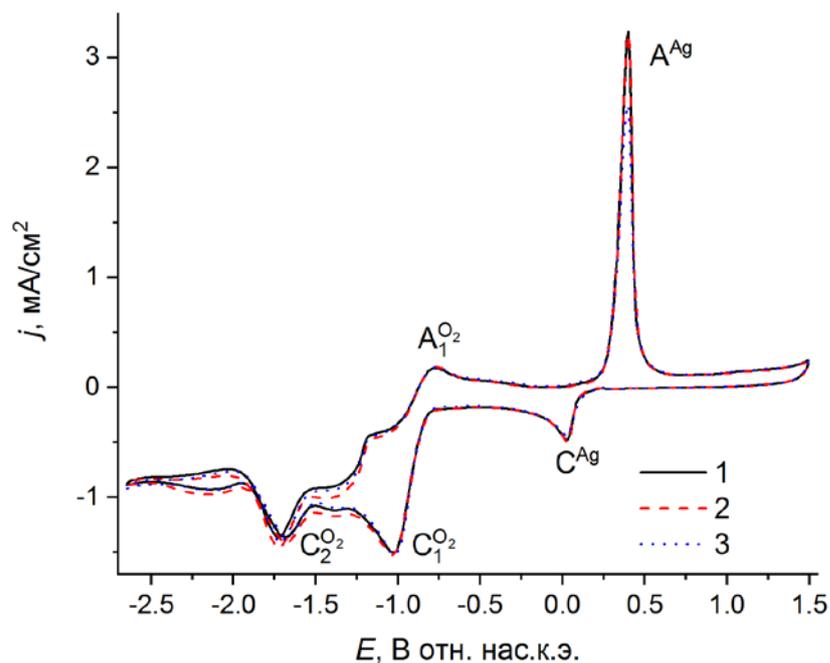


Рис. 2.11. ЦВА-кривые системы $\text{CoO-xCo}(\text{OH})_2 - \text{O}_2$ (~ 3.3 мМ) – AgNO_3 (1.5 мМ) через 10 (1), 30 (2) и 60 мин после добавления AgNO_3 . Среда: АН/ Bu_4NBF_4

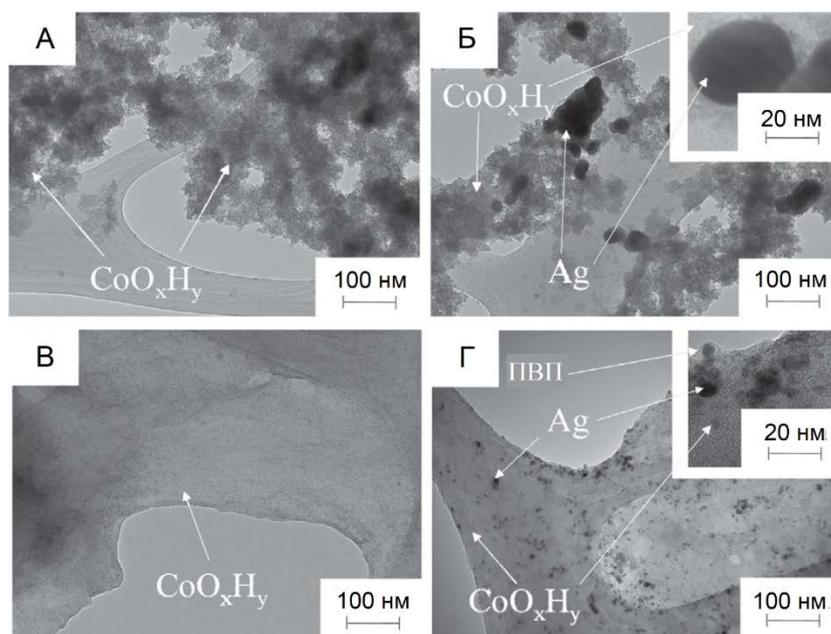


Рис. 2.212. ПЭМ изображения носителей (А) $\text{CoO-Co}(\text{OH})_2$ и (В) $\text{PVP}/\text{CoO-Co}(\text{OH})_2$, и наноконпозитов (Б) $\text{Ag}/\text{CoO-Co}(\text{OH})_2$ и (Г) $\text{Ag}@PVP/\text{CoO-Co}(\text{OH})_2$

В дальнейшем в качестве носителей НЧ-М были получены оксиды-гидроксиды Fe(II) [520], Al(III) [521], Zn(II) [521] и Ti(IV) [521] в результате взаимодействия супероксид-иона с ионами металлов, *in situ* генерированных растворением металлического анода в условиях бездиафрагменного электролиза (Схема 6). В качестве растворителя был выбран ДМСО, поскольку он не способен участвовать в химическом восстановлении ионов металлов, а растворимость неорганических соединений в нем выше, чем в АН. Методами ИК и УФ-Вид были получены доказательства состава полученного продукта. Отсутствие рефлексов на дифрактограммах ПРД свидетельствуют об аморфности полученных оксидо-гидроксидов металлов.

Все металлы Fe, Al, Zn и Ti эффективно растворяются в ДМСО в области потенциалов от -1.20 В в случае Zn и до 0.20 В в случае Ti.

Электросинтезы FeO-xFe(OH)₂ [520] проводили в средах ДМСО/ 0.1 М Вu₄NCl и ДМСО/ 0.1 М Вu₄NPF₆ при потенциалах восстановления O₂ до O₂⁻ ($E = -1.00$ В), было пропущено количество электричества теоретически рассчитанное для генерирования 3 мМ Fe(II), раствор к концу электролиза становится мутным красно-коричневого цвета. После электролиза вес катода не меняется, ВТ составляет 170% на фоне Вu₄NCl и 144% на фоне Вu₄NPF₆, что соответствует конечной концентрации FeO-xFe(OH)₂ 5.1 и 4.3 мМ, соответственно. Железо, переходящее в раствор в результате диспергирования электрода, вероятно также окисляется кислородом. На ЦВА системы после электролиза регистрируются только пики, соответствующие O₂. На УФ-Вид спектрах образцов регистрируется пик в области 284-287 нм, соответствующий области поглощения FeO. На ИК спектрах присутствуют полосы 1024, 954 и 457 см⁻¹, характерные для связи Fe-O [623, 624] и интенсивная полоса при 3405 см⁻¹, относящаяся к OH-группе (Рисунок 2.113).

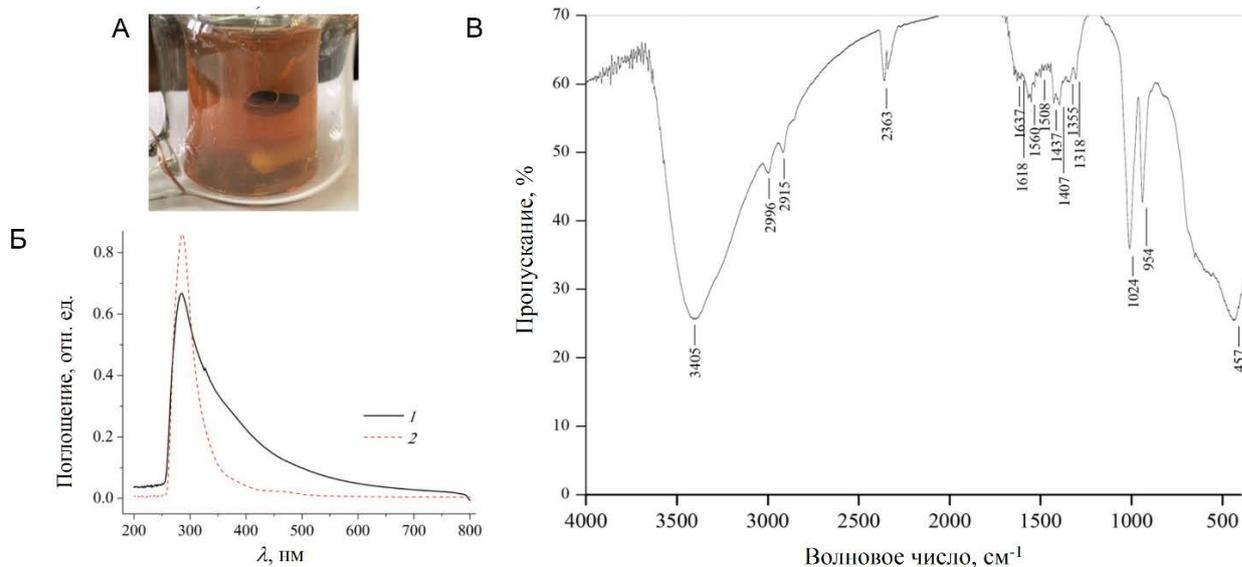


Рис. 2.113. Характеристики полученного FeO-Fe(OH)_2 : (А) цвет раствора; (Б) УФ-Вид спектр раствора, полученного после электролиза (1), этанольной дисперсии выделенных частиц (2); ИК-спектр

Для получения нанокомпозитов в присутствии FeO-xFe(OH)_2 проводили MV^{2+} -медиаторное электровосстановление растворов AgNO_3 ($E = -0.55$ В) в среде ДМСО/ 0.1 М Bu_4NPF_6 , AuCl и Pd(II) ($E = -0.70$ В), *in situ* генерированных растворением Pd-анода, в среде ДМСО- H_2O (1:1)/ 0.1 М Bu_4NCl в присутствии FeO-xFe(OH)_2 и ЦТАХ. ВТ в случае Pd составил 138%. ЦВА-исследование раствора после электролиза показывает, что в ходе всех проведенных электролизов осуществляется медиаторное электровосстановление ионов металлов или их комплексов до металла(0), при этом в течение электросинтеза медиатор не расходуется, металл на электроде не осаждается, а количественно образуется в объеме раствора.

По данным микроскопии НЧ всех трех металлов количественно связываются на поверхности FeO-xFe(OH)_2 . НЧ Pd (№9) и Au (№96) представляют собой агрегаты (Pd = 33 ± 14 нм, Au = 62 ± 12 нм) стабилизированных в оболочке ЦТАХ более мелких частиц металлов: Pd = 7 ± 1 нм, Au = 14 ± 6 нм. НЧ-Ag находятся в виде индивидуальных частиц и их размер составляет 49 ± 17 нм (№47) (Рисунок 2.114).

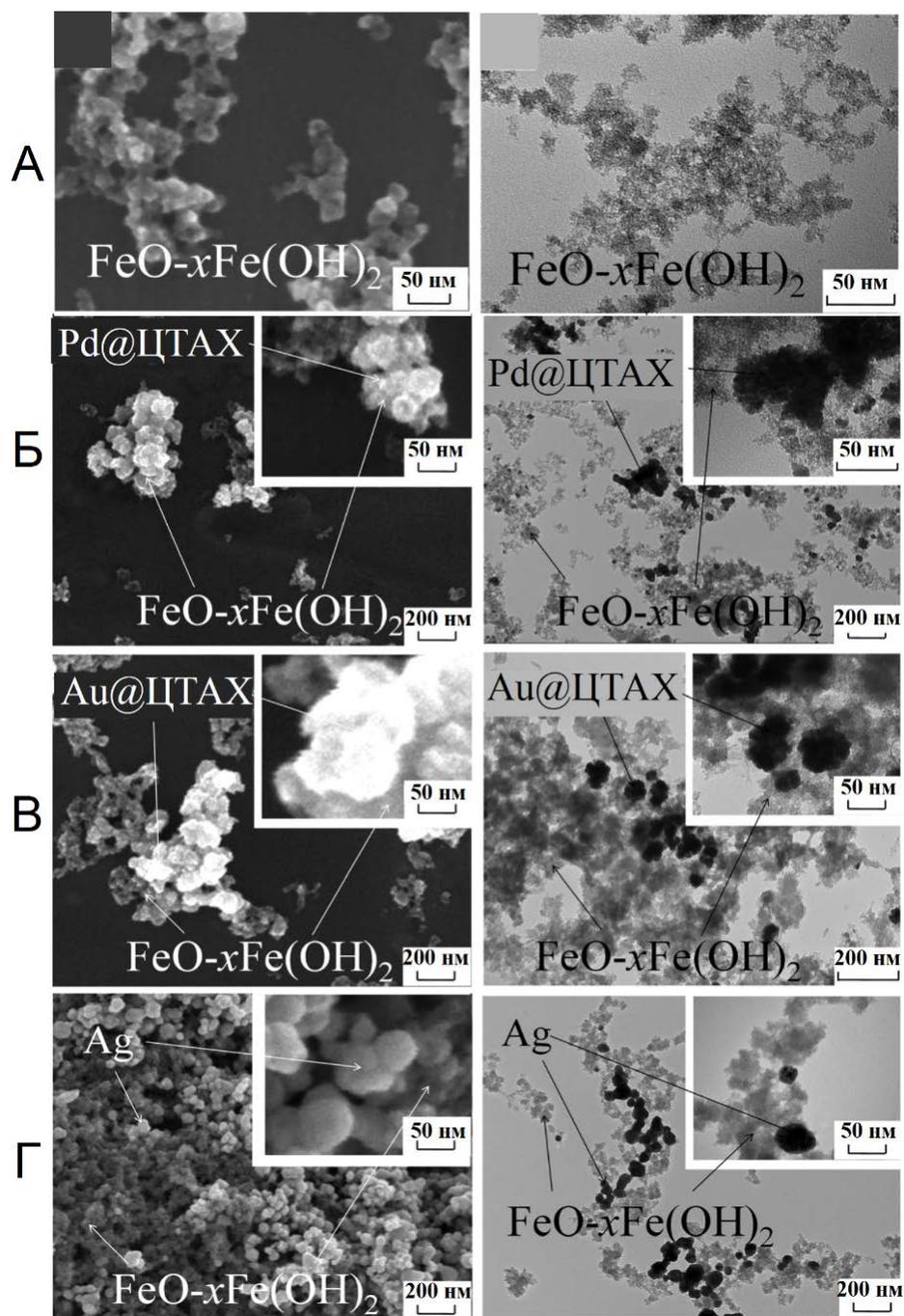


Рис. 2.114. СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) изображения (А) FeO-xFe(OH)_2 , (Б) $\text{Pd@ЦТАХ/FeO-Fe(OH)}_2$, (В) $\text{Au@ЦТАХ/FeO-Fe(OH)}_2$, (Г) Ag/FeO-Fe(OH)_2

В аналогичных электролизных процессах с использованием Al , Zn или Ti анодов в среде $\text{DMCO}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NCl}$ после пропускания количества электричества, теоретически рассчитанного для получения 6 мМ растворов Al(III) ($Q = 3F$), Zn(II) ($Q = 2F$) и Ti(IV) ($Q = 4F$) ВТ составили 141, 102 и 110 % соответственно. Следовательно итоговые концентрации продуктов были: Al(III) – 8.5 мМ, Zn(II) – 6.1 мМ, Ti(IV) – 6.6 мМ. Образование MO-xM(OH)_2 подтверждается методом ИК-спектроскопии, на которых имеются полосы, соответствующие связи M-O : в случае Al при 1021, 954 и 615 cm^{-1} [625, 626]; для Zn при 834, 786, 471 и 444 cm^{-1} [627, 628]; и в случае Ti при 803, 618

и 529 см^{-1} [629, 630]; а также полоса $-\text{OH}$ для всех образцов в области $3420\text{--}3448\text{ см}^{-1}$ (Рисунок П2). По данным микроскопии оксиды-гидроксиды металлов образуют на твердой подложке сплошную бесформенную матрицу (Рисунки 2.115-2.117). На дифрактограммах ПРД регистрируются уширенные пики в области 2θ $11\text{--}13^\circ$ для Zn и Al, и $50\text{--}60^\circ$ для Ti (Рисунок П3). В результате сравнения экспериментальных результатов с имеющимися в базе данных PDF-2 дифрактограммами было предположено, что наблюдаемые пики принадлежат гидроксидам соответствующих металлов. Сильное уширение этих пиков свидетельствует об аморфности образцов.

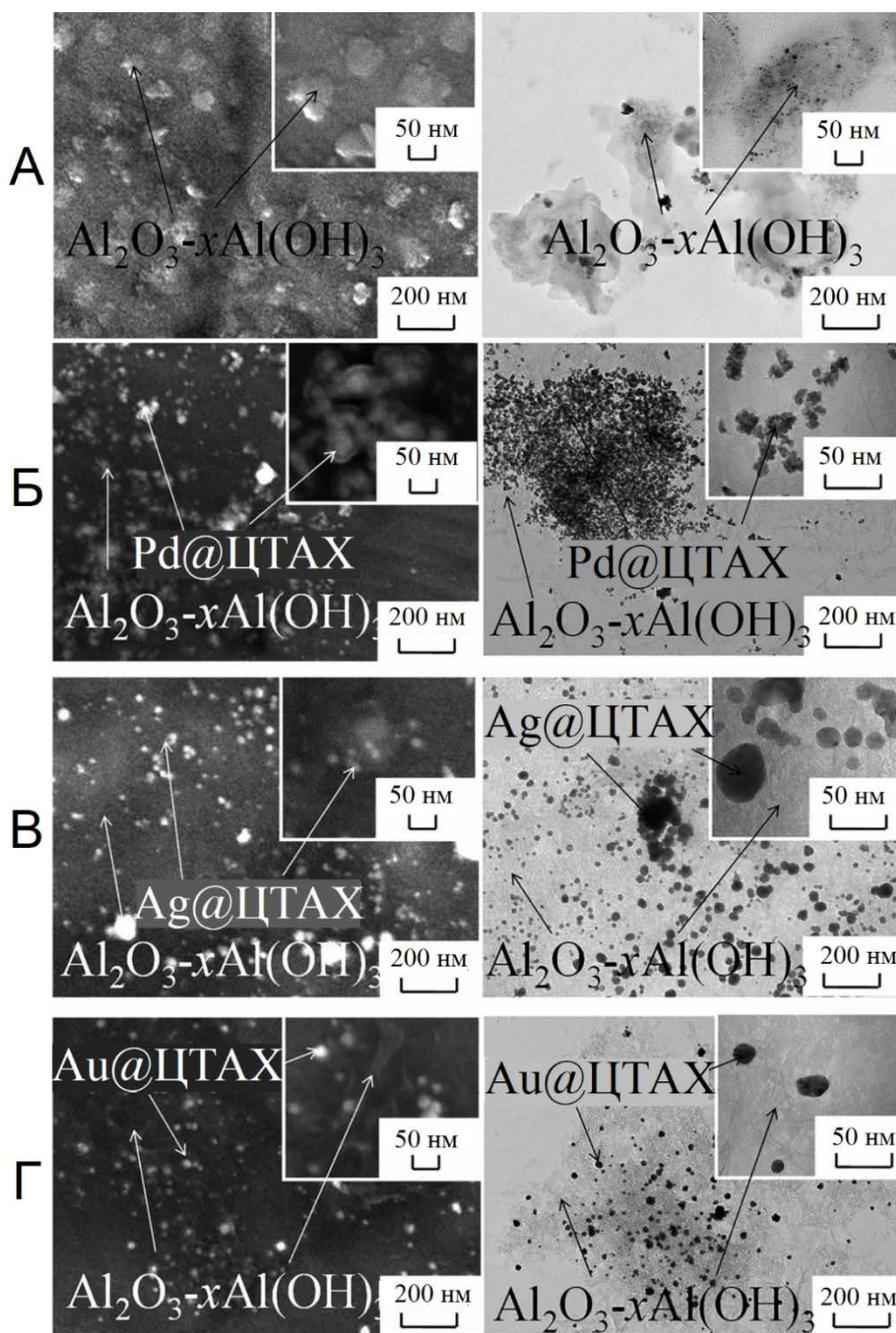


Рис. 2.115. СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) изображения (А) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}(\text{OH})_3$, (Б) $\text{Pd}@ЦТАХ/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}(\text{OH})_3$, (В) $\text{Ag}@ЦТАХ/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}(\text{OH})_3$, (Г) $\text{Au}@ЦТАХ/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}(\text{OH})_3$

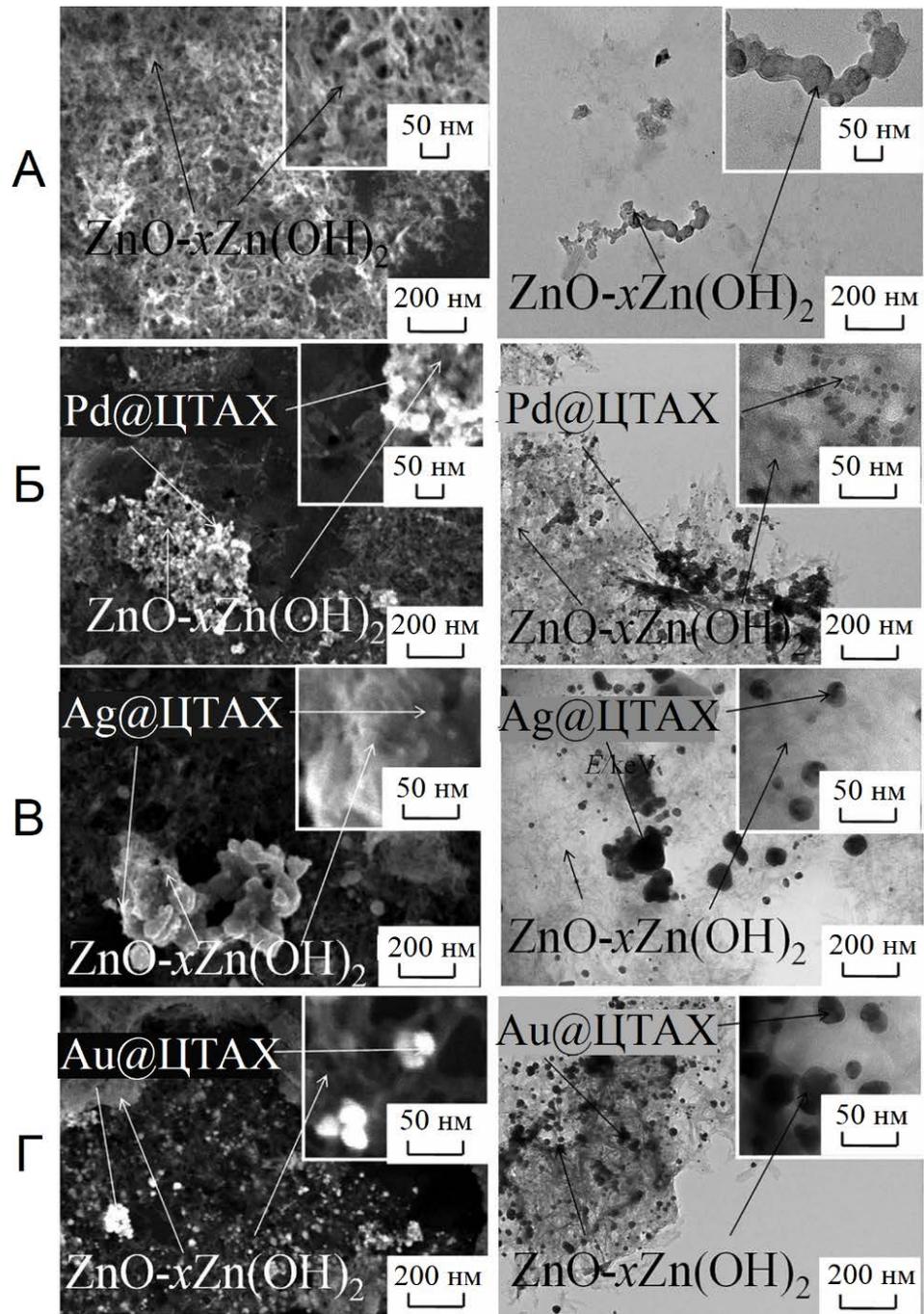


Рис. 2.116. СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) изображения (А) ZnO-Zn(OH)₂, (Б) Pd@ЦТАХ/ZnO-Zn(OH)₂, (В) Ag@ЦТАХ/ZnO-Zn(OH)₂, (Г) Au@ЦТАХ/ZnO-Zn(OH)₂

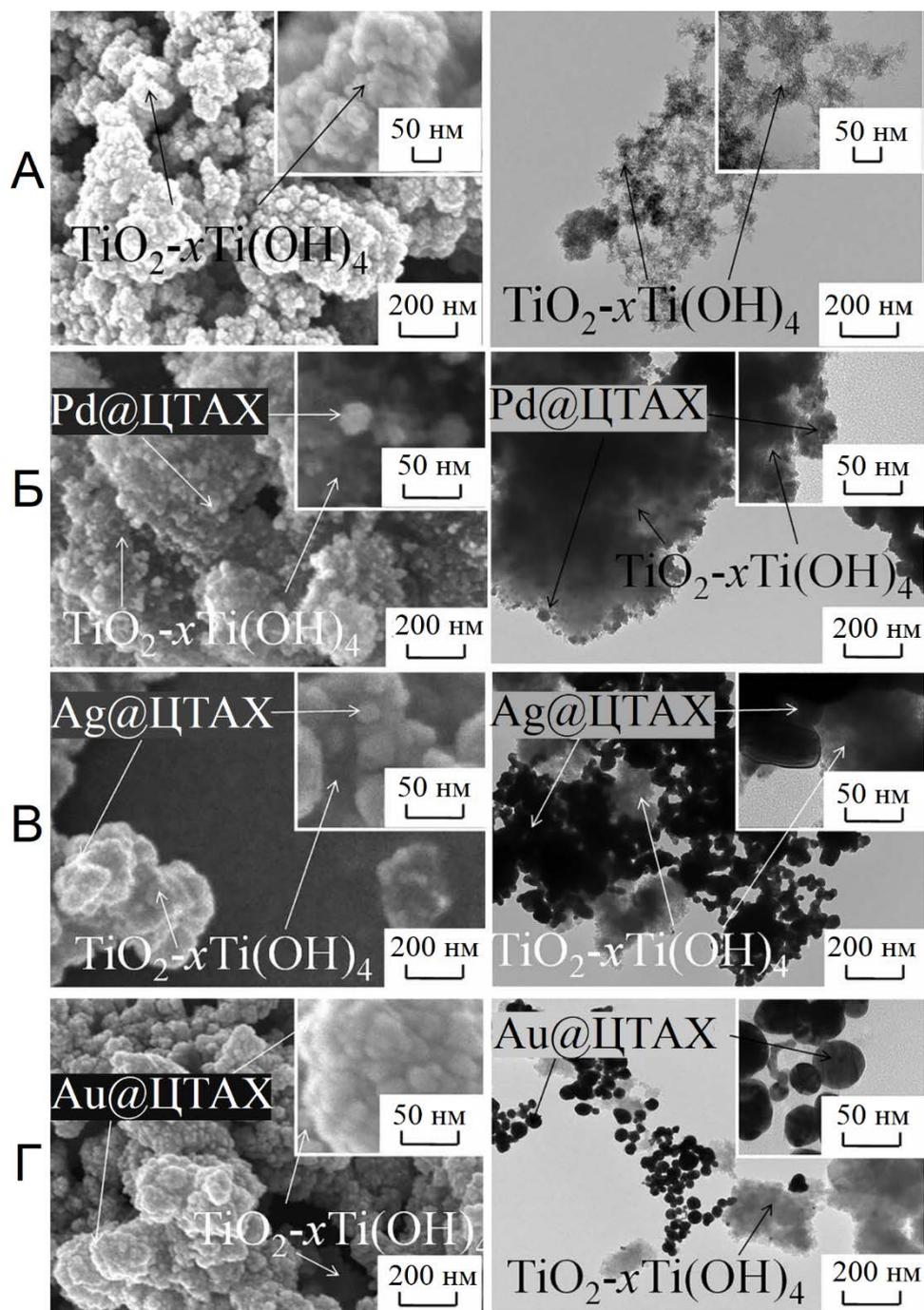


Рис. 2.117. СЭМ (слева) и ПЭМ (справа) изображения (А) $\text{TiO}_2\text{-Ti(OH)}_4$, (Б) $\text{Pd@ЦТАХ/TiO}_2\text{-Ti(OH)}_4$, (В) $\text{Ag@ЦТАХ/TiO}_2\text{-Ti(OH)}_4$, (Г) $\text{Au@ЦТАХ/TiO}_2\text{-Ti(OH)}_4$

Электросинтезы нанокмпозитов с НЧ-М' (Ag, Au, Pd) были выполнены в среде ДМСО- H_2O (1:1)/ 0.1 М Bu_4NCl с использованием MV^{2+} в качестве медиатора ($E = -0.70$ В) и ЦТАХ в качестве стабилизатора НЧ-М в присутствии MO-xM(OH)_y [521]. Цвет электролизата в конце электролиза соответствовал получаемым НЧ-М. Источником Pd(II) был растворимый Pd –анод, вследствие дисперсии материала анода в ходе электролиза ВТ составили 144 % в присутствии $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xAl(OH)}_3$, 113 % в случае ZnO-xZn(OH)_2 и 108% в случае $\text{TiO}_2\text{-xTi(OH)}_4$. Характеристики полученных нанокмпозитов представлены в Таблице П1 (Pd – №10-12, Ag – №48-50, Au – №97-

99) . По данным микроскопии НЧ всех металлов, стабилизированные ЦТАХ, количественно связываются на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xAl(OH)}_3$ (№10,48,97) (Рисунок 2.115), ZnO-xZn(OH)_2 (№11,49,98) (Рисунок 2.116), а в случае $\text{TiO}_2\text{-xTi(OH)}_4$ (Рисунок 2.117) эффективно связываются только НЧ Pd@ЦТАХ (№12). НЧ Au@ЦТАХ (№99) и Ag@ЦТАХ (№50) присутствуют в дисперсиях нанокомпозитов вне поверхности $\text{TiO}_2\text{-xTi(OH)}_4$.

Для получения нанокомпозитов биметаллических частиц Pd-Cu, Pd-Au с оксидами (Cu_2O) и оксидами-гидроксидами металлов (MO-xM(OH)_y , $\text{M} = \text{Fe, Al, Zn, Ti}$) было выполнено совместное MV^{2+} -медиаторное восстановление Pd(II) и Cu (II), Pd(II) и Au(I) в присутствии носителя и стабилизатора ЦТАХ (№136-145). В данном случае метод ПРД указывает на отсутствие кристаллитов Cu^0 в образцах, он полностью окисляется до куприта Cu_2O , Pd и Au образуют сплав в виде твердого раствора. Такие металлические частицы полностью связываются на поверхности носителя (Рисунок 2.92, 2.93).

2.6. Электросинтез в двухфазных системах

Для получения ультрамалых монодисперсных НЧ-М широко используется химическое восстановление ионов металлов в водно-органических двухфазных системах, известное как метод Бруста-Шифрина (см. *параграф. 1.1.2. Химические методы получения наночастиц металлов*). Электросинтезы, как правило, проводятся в однофазных жидких средах. Но использование медиаторов позволяет выйти за рамки и увеличить количество возможных вариантов проведения электросинтезов. Нами было проведено два варианта медиаторного электросинтеза НЧ – Ag в двухфазных системах вода-изооктан [516] и вода-ДХБ [596].

Первый вариант электросинтеза проводился в условиях бездиафрагменного электролиза. В водной среде осуществлялось MV^{2+} - медиаторное восстановление ионов Ag^+ , генерированных в результате окисления металлического анода. Для стабилизации образующихся НЧ Ag использовали диоктилсульфосукцинат натрия (АОТ), который будет способствовать переходу НЧ-Ag из воды в изооктан. Органической фазе отводилась роль «хранилища» НЧ-М. Использование растворимого анода в качестве источника металла и постоянное обновление органического растворителя потенциально могут позволить получать НЧ-М в непрерывном режиме вплоть до полного растворения металлического анода (Схема 8).

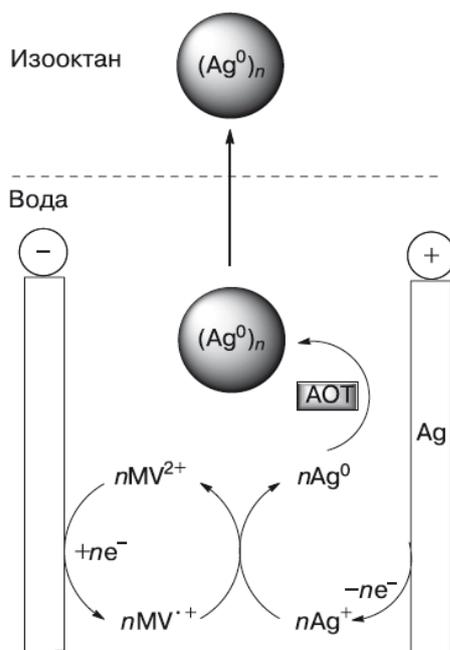


Схема 8. Электросинтез НЧ-Ag в двухфазной системе вода-изооктан

Перед проведением электролиза были зарегистрированы ЦВА водной фазы. В присутствии органической фазы пики MV^{2+} регистрируются при тех же потенциалах, но интенсивность пиков становится гораздо ниже. Вероятно, что небольшая часть изооктана растворяется в воде и адсорбируется на поверхности индикаторного СУ-электрода. Это приводит к частичной изоляции поверхности электрода. В присутствии АОТ токи MV^{2+} становятся выше, но не достигают величин, наблюдаемых в отсутствие изооктана.

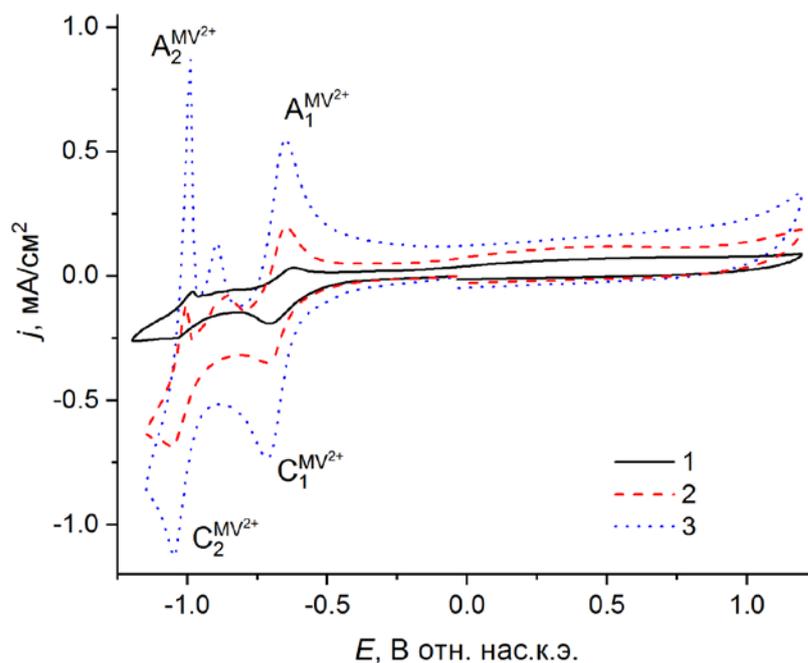


Рис. 2.118 ЦВА-кривые MV^{2+} (2 мМ) в водной фазе двухфазной системы $H_2O/0.1 \text{ M } KNO_3$ – изооктан в отсутствие (1) и в присутствии (2) АОТ (75 мМ), в среде $H_2O/0.1 \text{ M } KNO_3$ (3)

Препаративный электролиз осуществляли в отсутствие и в присутствии АОТ. В ходе обоих электролизов происходила пассивация электрода и для ускорения электролиза мы постепенно увеличивали катодный потенциал от -0.70 В до -1.00 В. После пропускания теоретического количества электричества в отсутствие АОТ прозрачная бесцветная водная фаза приобрела болотный цвет, слой изооктана оставался гомогенным и бесцветным. После завершения электролиза и прекращения перемешивания образовавшиеся частицы осели на дно и стенки электролизера. Уменьшение веса анода составило 188 % от теоретически вычисленного значения. Таким образом, частицы Ag самостоятельно не в состоянии переходить и стабилизироваться в органической среде.

При проведении электросинтеза в присутствии АОТ сначала окрашивается только водная фаза. Но после пропускания половины рассчитанного электричества и органическая фаза постепенно начинает окрашиваться в характерный желтый цвет сначала и в красно-коричневый в конце электролиза. В момент окончания электролиза водная фаза также остается окрашенной в болотный цвет. Только через ~ 48 ч. после завершения электролиза происходит полное обесцвечивание водной фазы, при этом усиливается интенсивность окраски органического слоя (Рисунок 2.119).

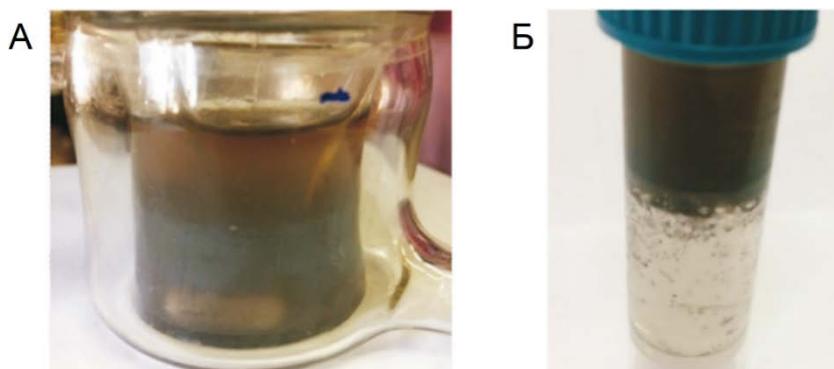


Рис. 2.119. Фото (А) электролизной ячейки после завершения электролиза и (Б) двухфазная система через 48 ч после электролиза

ЦВА-исследования после завершения электролиза показали, что в водной фазе содержатся MV^{2+} и НЧ-Ag (Рисунок 2.120). По непонятным нам причинам произошла значительная трансформация морфологии ЦВА-кривой MV^{2+} . Убыль веса серебряного анода составила 175%.

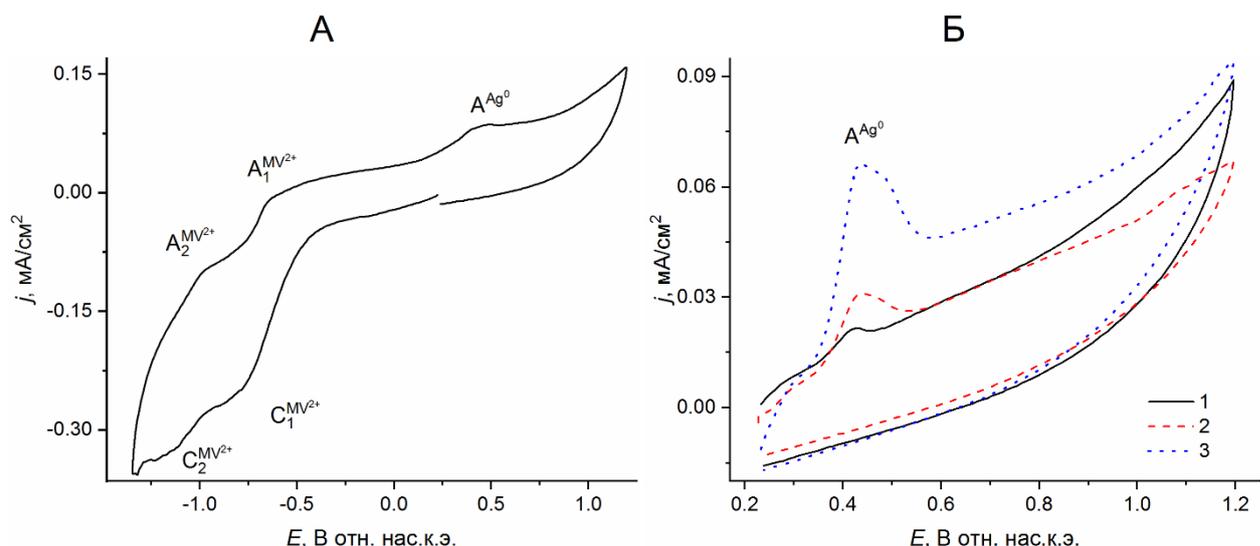


Рис. 2.120. ЦВА-кривые водной фазы двухфазной системы MV^{2+} (2 мМ) $H_2O/0.1$ М KNO_3 – изооктан в присутствии АОТ (75 мМ) после электролиза при $E = -0.70 \div -1.00$ В ($Q = 1$ Ф в расчете на моль Ag^+), записанные с разверткой потенциала в (А) катодную и (Б) анодную области после выдерживания электрода в растворе в течении 5 (1), 120 (2) и 180 (3) с

Были проведены исследования частиц в водном и органическом слое системы сразу после электролиза и в органическом слое через 2 дня после электролиза. Результаты методов УФ-Вид, СЭМ и ПЭМ свидетельствуют о присутствии НЧ-Аг во всех исследованных образцах. Размеры частиц в них согласно ПЭМ находятся в диапазоне 14 – 71, 4 – 48 и 5 – 37 нм, соответственно (№ 51) (Рисунок 2.121).

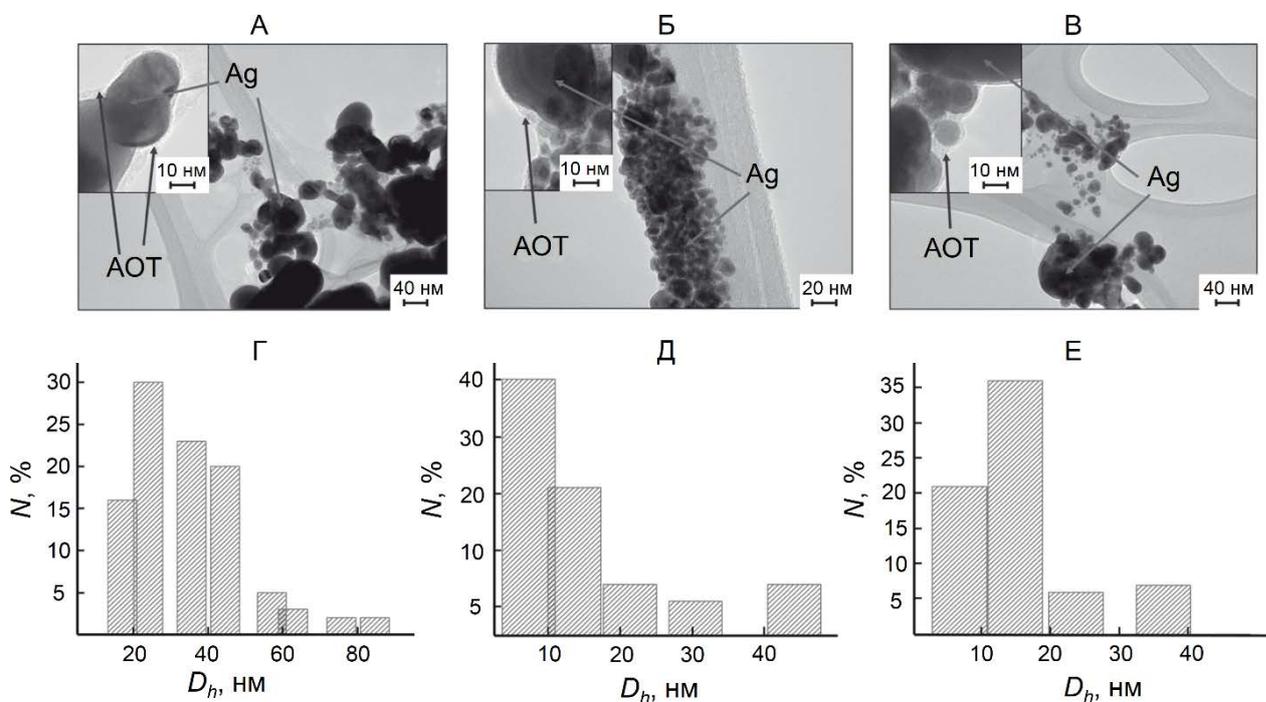


Рис. 2.121. (А-В) ПЭМ изображение и (Г-Е) гистрограммы распределения по размерам НЧ-Аг в водном (А,Г) и органическом (Б,Д) слоях системы, полученной сразу после электролиза, и (В,Е) в органическом слое через 2 дня после электролиза

В другом варианте электролиза в двухфазной системе в качестве медиатора использовался нерастворимый в воде фуллерен C_{60} (2.0 мМ), а в качестве прекурсора НЧ-М использовалась водорастворимая соль $AgNO_3$ (1.5 мМ) (Схема 9). В такой системе медиаторное восстановление иона металла наиболее вероятно будет происходить на границе раздела фаз, что должно способствовать образованию НЧ-Аг малого размера. Распределение компонентов по фазам было подтверждено методом ЦВА. В органической среде регистрируются только сигналы C_{60} , в то время как в воде детектируется присутствие только Ag^+ (Рисунок 2.122).

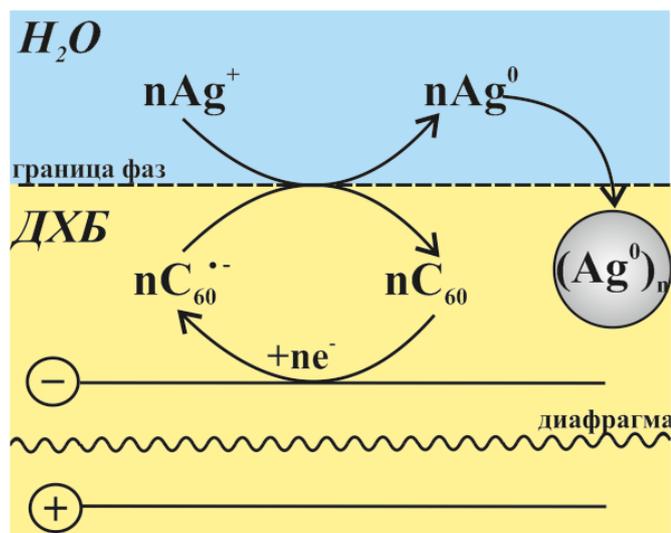


Схема 9. C_{60} -медиаторный электролиз НЧ-Аг в двухфазной системе вода-ДХБ

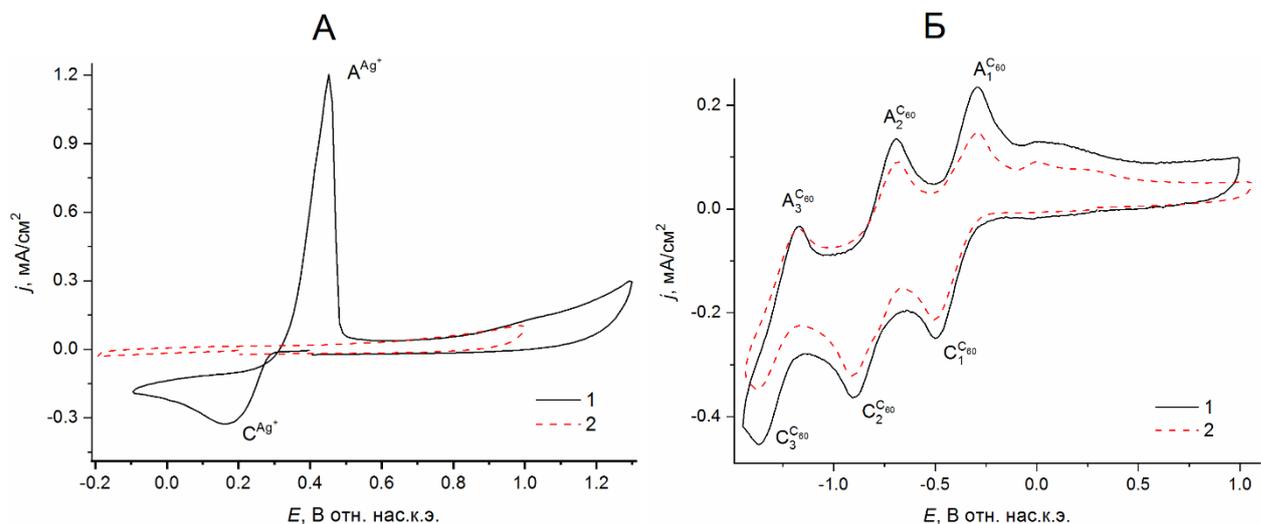


Рис. 2.122. ЦВА-кривые (А) водной фазы, содержащей $AgNO_3$ (1.5 мМ) и $NaBF_4$ (0.1 М), и (Б) органической фазы (ДХБ), содержащей C_{60} (2 мМ) и Bu_4BF_4 (0.1 М) двухфазной системы до (1) и после (2) электролиза ($E = -0.38$ В, $Q = 1$ F на моль $AgNO_3$)

Электролиз проводили в условиях диафрагменного электролиза ($E = -0.38$ В). Органический слой - ДХБ, изначально окрашенный в фиолетовый цвет после пропускания

теоретически рассчитанного количества электричества становится коричнево-малиновым, водная фаза остается бесцветной (Рисунок 2.123). На ЦВА водной фазы отсутствуют пик восстановления Ag^+ и пики окисления НЧ-Ag, в водной фазе регистрируются пики C_{60} , интенсивность которых стала немного ниже исходного значения (Рисунок 2.122). Все это указывает на то, что произошло эффективное C_{60} медиаторное восстановление Ag^+ , C_{60} связывает образующиеся НЧ-Ag, такой наноккомпозит (№ 70) полностью находится в органической фазе. Инкапсулирование в фуллереновой матрице (Рисунок 2.124) является причиной отсутствия пиков окисления НЧ-М на ЦВА кривой, а также снижения высот пиков C_{60} .



Рис. 2.123. Фото электролизной ячейки (А) до и (Б) после проведения электролиза

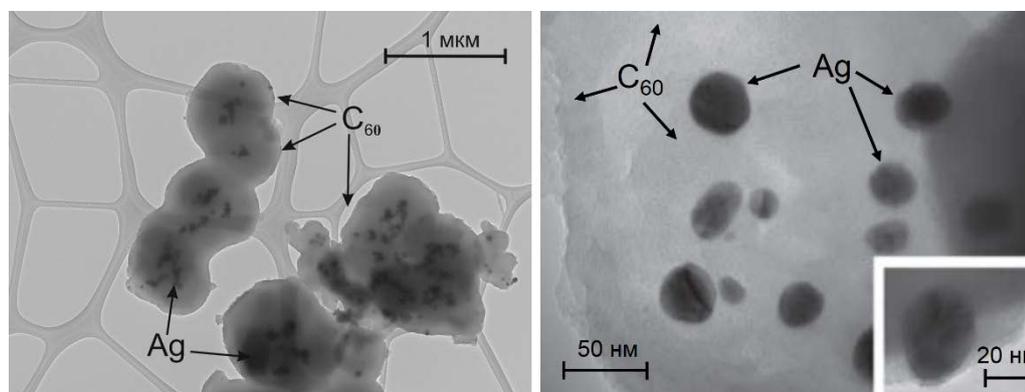


Рис. 2.124. ПЭМ изображения наноккомпозитов Ag/ C_{60}

В ходе дальнейшего исследования образцов методом ПРД было обнаружено, что наряду с НЧ-Ag в системе образуется и AgCl (Рисунок 2.125). Ранее было показано, что медиаторно *in situ* генерируемые частицы металла(0) проявляют высокую каталитическую активность в реакциях электровосстановления галогенорганических соединений [559]. Вероятно, что и в данном случае НЧ и кластеры Ag^0 медленно восстанавливают ДХБ. Поэтому в дальнейшем мы отказались от использования данного растворителя при получении НЧ-М. Для растворения фуллеренов вместо ДХБ стали использовать толуол.

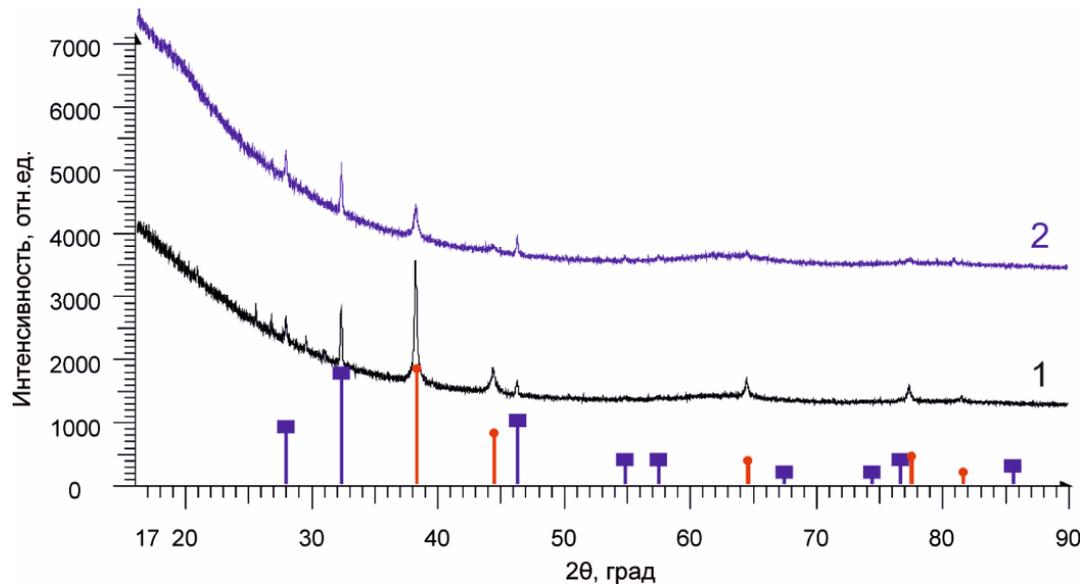
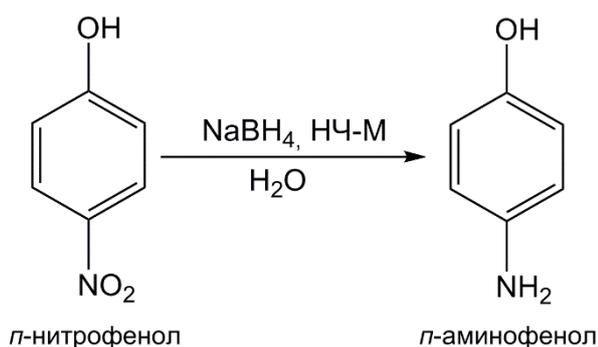


Рис. 2.125. Дифрактограммы двух образцов Ag/C_{60} , полученных из двух аналогичных электролизов в двухфазных системах. Вертикальные линии, помеченные прямоугольниками, показывают положение интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме Ag (код № 01-087-0720), вертикальные линии, помеченные кругами, - AgCl (код № 01-085-1355)

ГЛАВА 3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ

3.1. Восстановление *p*-нитрофенола боргидридом натрия

Исследования каталитической активности частиц, полученных до 2020 г. проводились избирательно, а уже в более поздние года такие исследования стали неотъемлемой частью работы. В качестве основной реакции, используемой для тестирования каталитических свойств НЧ-М, была выбрана реакция восстановления *p*-нитрофенола боргидридом натрия (Схема 10). Данная реакция осуществлялась в водной среде. Протекание реакции контролировалось методом УФ-Вид спектроскопии. В Таблице 3.1 представлены значения k_1 – константы скорости псевдо-первого порядка, вычисленную для катализатора в наиболее активном состоянии, и k_2 – отношение k_1 к молярной концентрации НЧ-М. Значение k_2 используется для сравнительной оценки каталитической активности полученных частиц.

Схема 10. Каталитическое восстановление *p*-нитрофенола боргидридом натрияТаблица 3.1. Каталитическая активность моно- и биметаллических НЧ, полученных медиаторным электросинтезом, в реакции восстановления *p*-нитрофенола борогидридом натрия. Температура 295 К.

НЧ Металла или оксида металла	№ электро- синтеза	Среда получения, медиатор, стабилизаторы,	Размер НЧ-М, нм (ПЭМ)	Каталитическая активность,		ссылка
				k_1 , мс^{-1}	$k_2 \cdot 10^{-3}$, $\text{с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$	
Pd	6	H_2O , MV^{2+} , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	5 ± 1	3.20	1.60	[518]
Pd	6'	H_2O , MV^{2+} , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ) + ЦТАХ (75 мМ) ^a	5 ± 1	8.00	4.00	[518]
Pd	7	H_2O , MV^{2+} , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	4 ± 1	5.90	2.90	[522]

Pd	8	АН-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	5.9 ± 1.4	4.72	0.56	[528]
Pd	9	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	7 ± 1	5.8	2.1	[520]
Pd	9'	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ), + ЦТАХ (42.5 мМ)	7 ± 1	13	4.6	[520]
Pd	9''	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ), + ЦТАХ (75 мМ)	7 ± 1	16	5.7	[520]
Pd	10	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , Al ₂ O ₃ -xAl(OH) ₃ (4.25 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	7 ± 2	2.6	0.90	[521]
Pd	10'	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , Al ₂ O ₃ -xAl(OH) ₃ (4.25 мМ), + ЦТАХ (75 мМ)	7 ± 2	2.7	0.93	[521]
Pd	11	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , ZnO-xZn(OH) ₂ (3.05 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	5 ± 1	3.2	1.4	[521]
Pd	11'	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , ZnO-xZn(OH) ₂ (3.05 мМ), + ЦТАХ (75 мМ)	5 ± 1	6.7	2.9	[521]
Pd	12	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , TiO ₂ -xTi(OH) ₄ (3.3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	6 ± 1	4.7	2.2	[521]
Pd	12'	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , TiO ₂ -xTi(OH) ₄ (3.3 мМ), + ЦТАХ (75 мМ)	6 ± 1	9.7	4.9	[521]
Pd	18	H ₂ O, <i>p</i> (MVCA ⁸⁺ - <i>co</i> -St)	3 - 8	1.40	0.70	[526]
Pd	19	АН-Н ₂ О (1:1), СВРQT ⁴⁺	6.1 ± 1.8	1.59	0.20	[528]
Pd	20	АН-Н ₂ О (1:1), СВРQT ⁴⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	4.9 ± 2.9	1.25	0.16	[528]
Pd	21	АН-Н ₂ О (1:1), СВРQT ⁴⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	3.2 ± 1.3	1.78	0.58	[528]
Pd	22	ДМФА, O ₂ , ПВП ₄₀ (75 мМ)	<1-2	3.30	1.70	[563]
Pd	23	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ)	6 ± 1	8.50	4.30	[565]
Pd	24	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ)	8 ± 3	9.70	4.90	[565]
Pd	25	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ), ПВП ₄₀ (20 мМ)	3±1	9.5	4.80	[565]
Pd	26	ДМФА, ВІQOQ, ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.25 г/л)	4 ± 1	4.60 6.70 ^b	2.30 3.40 ^b	[602]
Pd	27	АН, СВРQT ⁴⁺	4.3 ± 0.9	0.02	0.02	[528]
Pd	29	H ₂ O, MV ²⁺ ,	4.6±0.9	0.50	0.25	[515]

		ЦТАХ (10 мМ)				
Pd	29'	H ₂ O, MV ²⁺ , + ЦТАХ (75 мМ)	4.6±0.9	2.30	1.15	[515]
Pd	30	H ₂ O, MV ²⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	5 ± 1	6.00	3.00	[513]
Ag	45	АН, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ),	24 ± 11	0.12	0.03	[529]
Ag	46	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	28 ± 8	0.02	0.00	[518]
Ag	46'	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ) + ЦТАХ (75 мМ)	28 ± 8	0.39	0.20	[518]
Ag	47	ДМСО, MV ²⁺ , FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ)	49 ± 17	0.03	0.01	[520]
Ag	47'	ДМСО, MV ²⁺ , FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ) + ЦТАХ (10 мМ)	49 ± 17	0.00	0.00	[520]
Ag	47''	ДМСО, MV ²⁺ , FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ) + ЦТАХ (42.5 мМ)	49 ± 17	0.00	0.00	[520]
Ag	47'''	ДМСО, MV ²⁺ , FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ) + ЦТАХ (75 мМ)	49 ± 17	0.02	0.01	[520]
Ag	48	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , Al ₂ O ₃ -xAl(OH) ₃ (4.25 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	21 ± 8	0.35	0.18	[521]
Ag	48'	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , Al ₂ O ₃ -xAl(OH) ₃ (4.25 мМ), ЦТАХ (75 мМ)	21 ± 8	1.20	0.60	[521]
Ag	49	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , ZnO-xZn(OH) ₂ (3.05 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	11 ± 7	0.42	0.21	[521]
Ag	49'	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , ZnO-xZn(OH) ₂ (3.05 мМ), ЦТАХ (75 мМ)	11 ± 7	1.20	0.60	[521]
Ag	50	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , TiO ₂ -xTi(OH) ₄ (3.3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	19 ± 10	0.85	0.43	[521]
Ag	50'	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , TiO ₂ -xTi(OH) ₄ (3.3 мМ), ЦТАХ (75 мМ)	19 ± 10	2.4	1.2	[521]
Ag	53	АН, СВРQT ⁴⁺	112 ± 72	0.01	0.00	[529]
Ag	54	АН, СВРQT ⁴⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ),	55 ± 26	0.06	0.01	[529]
Ag	55	АН, СВРQT ⁴⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	97 ± 29	0.04	0.00	[529]
Ag	57	ДМФА, O ₂ ,	7 ± 2	0.42	0.21	[564]

		CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ)				
Ag	57'	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ) + ЦТАХ (75 мМ)	33±14	2.4	1.2	[564]
Ag	57''	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ) + ЦТАХ (75 мМ) после 2 дней	33±14, 171 ± 27	0.25	0.12	[564]
Ag	57'''	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ) + ПВП ₄₀ (75 мМ)	26 ± 9	0.94	0.47	[564]
Ag	58	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (6 мМ)	14 ± 3	0.92	0.46	[564]
Ag	58'	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (6 мМ) + ЦТАХ (75 мМ)		2.30	1.20	[564]
Ag	58''	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (6 мМ) + ПВП ₄₀ (75 мМ)		0.82	0.41	[564]
Ag	59	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ)	18 ± 4	1.20	0.60	[564]
Ag	60	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (6 мМ)	15 ± 7	0.97	0.49	[564]
Ag	61	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ)	16 ± 9	1.00	0.50	[564]
Ag	62	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (6 мМ)	12 ± 7	1.60	0.80	[564]
Ag	63	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ), ПВП ₄₀ (20 мМ)	5 ± 2	0.20	0.10	[565]
Ag	64	АН, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ)	25 ± 9	3.3	1.7	[566]
Ag	65	АН, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ), ПВП ₄₀ (20 мМ)	6 ± 2	0.66	0.33	[566]
Ag	76	ДМФА, VIQOQ, ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.25 г/л)	13 ± 3	0.39 0.90 ^b	0.20 0.45 ^b	[601]
Ag	82	H ₂ O, MV ²⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	18 ± 5	2.50	1.20	[513]
Au	91	ДМФА, MV ²⁺ , Cu ₂ O ^c (3 мМ), ПВП ₄₀ (75 мМ)	6.8 ± 1.6	0.05	0.03	[517]
Au	92	ДМФА, MV ²⁺ , Cu ₂ O ^d (3 мМ), ПВП ₄₀ (75 мМ)	2.7 ± 0.5 333 ± 34	0.40	0.20	[517]
Au	92'	ДМФА, MV ²⁺ , Cu ₂ O ^d (3 мМ), ПВП ₄₀ (75 мМ) + ЦТАХ (1.3 мМ)	2.7 ± 0.5 333 ± 34	2.48	1.24	[517]
Au	93	H ₂ O, MV ²⁺ ,	10 ± 3	0.07	0.03	[518]

		ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)				
Au	93'	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ) + ЦТАХ (75 мМ)	10 ± 3	0.08	0.04	[518]
Au	94	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	16 ± 5	0.00	0.00	[522]
Au	95	АН-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ)	95 ± 41	1.37	0.32	[530]
Au	96	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ) + ЦТАХ (10 мМ)	14 ± 6	0.00	0.00	[520]
Au	96'	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ) + ЦТАХ (42.5 мМ)	14 ± 6	0.02	0.01	[520]
Au	96''	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ) + ЦТАХ (75 мМ)	14 ± 6	0.02	0.01	[520]
Au	97	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , Al ₂ O ₃ -xAl(OH) ₃ (4.25 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	14 ± 4	0.23	0.12	[521]
Au	97'	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , Al ₂ O ₃ -xAl(OH) ₃ (4.25 мМ), + ЦТАХ (75 мМ)	14 ± 4	0.59	0.30	[521]
Au	98	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , ZnO-xZn(OH) ₂ (3.05 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	11 ± 5	0.07	0.03	[521]
Au	98'	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , ZnO-xZn(OH) ₂ (3.05 мМ), + ЦТАХ (75 мМ)	11 ± 5	0.16	0.08	[521]
Au	99	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , TiO ₂ -xTi(OH) ₄ (3.3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	22 ± 9	0.08	0.04	[521]
Au	99'	ДМСО-H ₂ O (1:1), MV ²⁺ , TiO ₂ -xTi(OH) ₄ (3.3 мМ), ЦТАХ (75 мМ)	22 ± 9	0.49	0.25	[521]
Au	100	H ₂ O, p(MVCA ⁸⁺ -co-St)	19±3, 51±8	0.26	0.13	[527]
Au	101	АН-H ₂ O (1:1), СВРQT ⁴⁺	10-28	0.00	0.00	[530]
Au	102	АН-H ₂ O (1:1), СВРQT ⁴⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	11-34	0.10	0.03	[530]
Au	103	АН-H ₂ O (1:1), СВРQT ⁴⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ)	12-35	0.05	0.01	[530]
Au	105	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ)	21±10	0.19	0.09	[565]
Au	106	ДМФА, O ₂ , CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ),	13±5	1.30	0.65	[565]

		ПВП ₄₀ (20 мМ)				
Au	111	ДМФА, ВІQOQ, ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.25 г/л)	78 ± 27	0.15 0.00 ^b	0.08 0.00 ^b	[602]
Pt	116	ДМФА, ВІQOQ, ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.25 г/л)	34 ± 14	0.22 5.80 ^b	0.06 2.90 ^b	[602]
Cu _{ox}	118	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	52 ± 18 12 ± 3	0.06	0.03	[522]
Rh	120	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (10 мМ)	1.7±0.3	11.60	5.80	[515]
Rh	121	H ₂ O, MV ²⁺ , ЦТАХ (10 мМ)	1.7±0.3	6.40	3.20	[515]
Rh	122	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ) НЦ (0.7 мМ)	31±13 1.3 ± 0.4	1.70	0.85	[519]
Rh	122'	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ) НЦ (0.7 мМ) + ЦТАХ (75 мМ)	31±13 1.3 ± 0.4	2.70	1.4	[519]
Rh	123	ДМФА, ВІQOQ, ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.25 г/л)	33±20	0.01 0.00 ^b	0.00 0.00 ^b	[602]
PdAg (76 % Pd)	124	H ₂ O, MV ²⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	8 ± 2	4.40	1.10	[513]
PdAg (50 % Pd)	125	H ₂ O, MV ²⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	6 ± 1	4.60	1.20	[513]
PdAg (68 % Pd)	126	H ₂ O, MV ²⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	6 ± 1	3.00	0.74	[513]
PdRh	127	H ₂ O, MV ²⁺ , ЦТАХ (10 мМ)	4.9±1.0 1.2±0.4	1.40	0.35	[515]
PdRh	128	H ₂ O, MV ²⁺ , ЦТАХ (10 мМ)	2.2±0.7 6.4±0.8	2.00	0.50	[515]
PdRh	129	H ₂ O, MV ²⁺ , ЦТАХ (10 мМ)	3.1±0.5	2.10	0.53	[515]
PdCu _{ox}	130	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	50 ± 19, 5 ± 2	4.70	1.20	[522]
PdCu _{ox}	131	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	8 ± 2	5.00	1.3	[522]
PdCu _{ox}	132	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	7 ± 2	5.80	1.5	[522]
PdAu	133	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	20 ± 5, 4 ± 1	2.30	0.58	[522]
PdAu	134	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	26 ± 12, 4 ± 1	2.70	0.68	[522]

PdAu	135	H ₂ O, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	6 ± 2	2.20	0.55	[522]
PdCu _{ox}	136	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	7 ± 2	2.50	0.62	[523]
PdCu _{ox}	137	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , Al ₂ O ₃ -xAl(OH) ₃ (3.35 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	2 ± 0.5	0.16	0.04	[523]
PdCu _{ox}	138	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , ZnO-xZn(OH) ₂ (3.15 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	4 ± 1	0.14	0.04	[523]
PdCu _{ox}	139	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , Cu ₂ O (3.1 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	8 ± 3	1.20	0.30	[523]
PdCu _{ox}	140	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , TiO ₂ -xTi(OH) ₄ (3.3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	2 ± 1	0.11	0.03	[523]
PdAu	141	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ) ЦТАХ (10 мМ)	10 ± 6	4.70	1.20	[523]
PdAu	142	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , Al ₂ O ₃ -xAl(OH) ₃ (3.35 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	6 ± 2	1.90	0.48	[523]
PdAu	143	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , ZnO-xZn(OH) ₂ (3.05 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	8 ± 6	0.11	0.03	[523]
PdAu	144	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , Cu ₂ O (3.1 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	7 ± 2, 24 ± 10	1.30	0.33	[523]
PdAu	145	ДМСО-Н ₂ О (1:1), MV ²⁺ , TiO ₂ -xTi(OH) ₄ (3.3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	7 ± 3	1.10	0.28	[523]
ЦТАХ (75 мМ)		ДМФА	-	0.00		[564]
ПВП ₄₀ (75 мМ)		ДМФА	-	0.00		[564]
Cu ₂ O ^b		ДМФА, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ)	12 ^e	0.00		[517]
Cu ₂ O ^c		ДМФА, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ)	223 ^e	0.00		[517]
Cu ₂ O ^c		ДМФА, MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (75 мМ) + ЦТАХ (1.3 мМ)		2.46		[517]
CoO- xCo(OH) ₂		ДМФА		0.00		[564]
CoO- xCo(OH) ₂		ДМФА, ПВП ₄₀ (75 мМ)		0.00		[564]

CoO- xCo(OH) ₂		ДМФА, ЦТАХ (75 мМ)		0.00		[564]
CoO- xCo(OH) ₂		АН		0.65		[566]
CoO- xCo(OH) ₂		АН, ПВП ₄₀ (20 мМ)		0.28		[566]
FeO- xFe(OH) ₂		ДМСО		0.00		[520]
FeO- xFe(OH) ₂		ДМСО, ЦТАХ (10 мМ)		0.00		[520]
FeO- xFe(OH) ₂		ДМСО, ЦТАХ (42.5 мМ)		0.12		[520]
FeO- xFe(OH) ₂		ДМСО, ЦТАХ (75 мМ)		0.07		[520]
Al ₂ O ₃ - xAl(OH) ₃		ДМСО	42 ± 24 5 ± 1	0.03		[521]
Al ₂ O ₃ - xAl(OH) ₃		ДМСО, ЦТАХ (75 мМ)	42 ± 24 5 ± 1	0.00		[521]
ZnO- xZn(OH) ₂		ДМСО	33 ± 13	0.00		[521]
ZnO- xZn(OH) ₂		ДМСО, ЦТАХ (75 мМ)	33 ± 13	0.69		[521]
TiO ₂ - xTi(OH) ₄		ДМСО		0.00		[521]
TiO ₂ - xTi(OH) ₄		ДМСО, ЦТАХ (75 мМ)		0.28		[521]

^a знак + означает, что компонент был введен в систему дополнительно после проведения электролиза; ^b каталитическая активность восстановления 5-(4-метилпиперазин-1-ил)-2-нитроанилина; ^c Cu₂O, полученный MV²⁺- медиаторным восстановлением Cu(II) в присутствии кислорода воздуха; ^d Cu₂O, полученный MV²⁺- медиаторным восстановлением Cu(II) в инертной атмосфере и последующим окислением кислородом воздуха; ^e размер частиц по ДСР.

3.1.1. Сравнение каталитической активности моно- и биметаллических наночастиц различных металлов

Анализ результатов тестирования полученных частиц в реакции восстановления *n*-нитрофенола боргидридом натрия показал, что наибольшую каталитическую активность проявляют НЧ-Rh (№120) со средним размером 1.7 ± 0.3 нм, полученные MV²⁺- медиаторным электросинтезом в среде H₂O/ 0.1 М КСl в присутствии ПВП₄₀ (10 мМ). k_2 для таких частиц составил $5.8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$. Среди палладий содержащих частиц наиболее активными стали частицы нанокompозита НЧ-Pd (№ 7'), стабилизированные ЦТАХ, с оксидом-гидроксидом железа FeO-xFe(OH)₂ с $k_2 = 5.7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$. Размер этих НЧ-Pd в нанокompозите составляет около 7 ± 1 нм, они были получены в среде ДМСО-H₂O (1:1)/ 0.1 М Bu₄NCl в присутствии ЦТАХ (10 мМ). Каталитическая активность достигла максимального значения после дополнительного введения ЦТАХ (75 мМ). Максимальным значением k_2 ($1.7 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$) среди НЧ-Ag обладают

наноккомпозит НЧ этого металла с CoO-xCo(OH)_2 , полученные кислород-медиаторным восстановлением в среде АН/ 0.1 М Bu_4NBF_4 (№64). НЧ-Ag в данном наноккомпозите имеют не самый миниатюрный размер, наблюдаемый для этого металла, 25 ± 9 нм. Причина относительно высокой каталитической активности этих частиц очевидно кроется в реализации сокатализа CoO-xCo(OH)_2 . Данный носитель, электрохимически полученный в АН, сам проявляет каталитическую активность. Интересно то, что CoO-xCo(OH)_2 , полученный в ДМФА, каталитическую активность не проявляет (Таблица 3.1). Этот результат стал примером того, что каталитическую активность НЧ-М определяет не столько размер частиц металла, сколько условие его получения и природа носителя. Для НЧ-Au максимально наблюдаемая величина $k_2 = 1.24 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Такую каталитическую активность проявляет наноккомпозит НЧ-Au с Cu_2O , стабилизированный ПВП₄₀ и полученный в среде ДМФА/ 0.1 М Bu_4NBF_4 , после добавления ЦТАХ (1.3 мМ) (№92'). Достигнуть такое значение k_2 , которое практически на порядок выше, чем для остальных НЧ-Au, удается благодаря проявлению Cu_2O каталитической активности в присутствии ЦТАХ.

Из оценки средней каталитической активности частиц каждого из металла, вычисленной как сумму всех значений k_2 для НЧ одного металла, разделенная на количество образцов этого металла, следует что НЧ-Pd и НЧ-Rh находятся примерно на одном уровне по каталитической активности. Их \bar{k}_2 равны $2.26 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ и $2.25 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ соответственно. Следующими по уменьшению активности стали НЧ-Ag с $\bar{k}_2 = 0.42 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Для НЧ-Au в среднем это значение составляет $0.16 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Таким образом, полученные результаты согласуются с литературными данными, и наиболее перспективными с точки зрения катализа восстановления нитроароматических соединений являются НЧ Rh и Pd.

Каталитическая активность всех полученных биметаллических НЧ Pd с Ag, Rh или Au всегда ниже каталитической активности монометаллических частиц наиболее активного металла сплава, Pd или Rh, полученных в тех же условиях. Так, если для Pd k_2 составляло $3.00 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ (№30), то уменьшение содержания Pd в пользу Ag до 76, 68 и 50 % приводит к уменьшению k_2 до 1.10, 0.74, $1.20 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ соответственно (№124,126,125). Эти величины меньше или равны k_2 НЧ-Ag $1.20 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$, полученных в этих же условиях. НЧ Rh (№121) и Pd (№29), проявляющие каталитическую активность на уровне $3.00 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ и $0.25 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ соответственно, при смешении демонстрируют k_2 в диапазоне $0.35-0.53 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ (№127-129). НЧ Pd (№7) и НЧ Au (№94) проявляют $k_2 = 2.90 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ и $k_2 = 0.00 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$, а k_2 биметаллических НЧ находятся на уровне $0.58-0.68 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ (№133-135). Такая же ситуация наблюдается и для биметаллических частиц полученных в присутствии оксидов- гидроксидов металлов. Наноккомпозиты НЧ Pd с FeO-xFe(OH)_2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xAl(OH)}_3$ ZnO-xZn(OH)_2 $\text{TiO}_2\text{-xTi(OH)}_4$ (№9-12) имеют k_2 2.10, 0.90, 1.40, $2.20 \cdot 10^3$

$\text{с}^{-1}\cdot\text{М}^{-1}$ соответственно, аналогичные значения для НЧ-Au (№96-99) составили 0.00, 0.12, 0.03, $0.04 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}\cdot\text{М}^{-1}$. Для биметаллов же PdAu (№141-143,145) 1.20, 0.48, 0.03, 0.28.

Таким образом, значительное снижение каталитической активности наиболее активного металла в сплаве делает получение биметаллических НЧ для использования в катализе восстановления нитроароматических соединений нецелесообразным.

3.1.2. Выбор медиатора для получения каталитически активных наночастиц металлов

Если рассматривать с точки зрения выбора медиатора, с использованием которого получают наиболее каталитически активные частицы, то лучше исключить СВРQT⁴⁺, *p*(MVCA⁸⁺-*co*-St) и ВІQOQ. При использовании ВІQOQ в ходе получения НЧ Pd, Rh, Pt вследствие деструкции медиатора произошла лишь частичная конверсия исходного соединения в НЧ-М. К тому же вероятно произошло загрязнение НЧ продуктами деструкции восстановленной формы ВІQOQ, что привело к несвойственно низким значениям k_2 . Полимерная частица *p*(MVCA⁸⁺-*co*-St) частично инкапсулирует НЧ-М в своей полости, что также негативно сказывается на их каталитических свойствах. СВРQT⁴⁺ в результате донорно-акцепторного взаимодействия покрывает поверхность НЧ-М, препятствуя подходу реагентов к поверхности катализатора. Оставшиеся два медиатора O₂ и MV²⁺ не участвуют во взаимодействии с НЧ-М, поэтому не мешают проявить металлу свои каталитические способности.

3.1.3. Влияние стабилизаторов на каталитическую активность наночастиц металлов

При проведении катализом полученными частицами нами было замечено положительное влияние ЦТАХ на каталитическую активность частиц. Первоначально это было обнаружено при получении частиц в присутствии ЦТАХ в качестве стабилизатора, в дальнейшем мы специально вводили ЦТАХ в полученную после электролиза систему перед тестированием каталитических свойств для подтверждения данного эффекта. Так, увеличение концентрации ЦТАХ с 10 до 75 мМ в дисперсных системах, полученных в результате электросинтезов № 10-12, 29, 48-50, 97-99 во всех случаях приводит к повышению каталитической активности систем. Однако степень увеличения сильно варьируется, она может быть и незначительной, например в 1.03 раза (№10), или достаточно заметной, в 6.25 раза (№99). Но при этом введение ЦТАХ не приводит к увеличению каталитической активности тех частиц, чьи k_2 были менее $0.01 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}\cdot\text{М}^{-1}$ в отсутствие ЦТАХ. Такое наблюдалось в случае НЧ-Ag, полученных в эксперименте № 47, и НЧ-Au из эксперимента № 96. Влияние ЦТАХ также распространяется и на оксиды-гидроксиды металлов. Каталитически неактивные Cu₂O, FeO-*x*Fe(OH)₂, ZnO-*x*Zn(OH)₂ и TiO₂-*x*Ti(OH)₄

начинают проявлять, хоть и в небольшой степени, каталитические свойства после добавления к ним стабилизатора.

Положительный эффект ЦТАХ может быть объяснен осуществлением мицеллярного катализа [340]. ПАВы, образуя мицеллы, способны сольubilизировать концентрировать реагенты, менять их микроокружение. В случае НЧ-М@ЦТАХ складываются и дают синергический эффект два типа катализа: гетерогенный катализ НЧ-М и мицеллярный катализ стабилизатором. Результирующий каталитический эффект нанокмозитов определяется не только каталитическими свойствами НЧ-М, но и способностью стабилизатора связывать и концентрировать в ближайшем окружении НЧ-М реагенты и промежуточные продукты их превращения (интермедиаты). Поэтому стабилизатор является совершенно необходимым элементом не только для стабилизации НЧ-М, но и для эффективного катализа.

НЧ-М, полученные в присутствии ПВП₄₀, в целом проявляют меньшую каталитическую активность по сравнению с частицами полученными без него. Хотя добавление ПВП₄₀ к НЦ Ag, полученным в эксп. № 57 и 58. в первом случае привело к увеличению k_2 в 2 раза, во втором случае практически не повлияло на величину k_2 . С одной стороны использование ПВП₄₀ в качестве стабилизатора приводит к образованию каталитически более активных НЧ-М меньшего размера, с другой стороны покрытие поверхности металла негативно сказывается на каталитической активности. Соотношение этих факторов и определяет уровень k_2 этих частиц.

3.1.4. Влияние носителя на каталитическую активность наночастиц металлов

Независимо от способов получения размеры НЧ-Pd варьируются в достаточно узком диапазоне. Их размеры составляли от 3 ± 1 до 8 ± 3 нм. Поэтому на их примере, опустив влияние размеров частиц на каталитическую активность, можно отследить влияние других факторов. В первую очередь рассмотрим влияние подложки. Наиболее активными катализаторами стали нанокмозиты НЧ-Pd с оксидами-гидроксидами металлов. Лидерами среди них можно назвать нанокмозиты с CoO-xCo(OH)_2 , поскольку даже в отсутствие ЦТАХ, k_2 для них составляет $4.3 - 4.9 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ (№23-25). Далее следуют FeO-xFe(OH)_2 , нанокмозиты которого в присутствии ЦТАХ (75 мМ) показали максимальное для НЧ-Pd значение k_2 (№9 и 9'). Неплохие результаты показали нанокмозиты с $\text{TiO}_2\text{-xTi(OH)}_4$ (№12 и 12'). Менее пригодными в качестве подложек для катализаторов оказались ZnO-xZn(OH)_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xAl(OH)}_3$ (№11,11',10,10'). Использование НЦ совместно с ПВП₄₀ в качестве носителя НЧ Pd не приводит к увеличению каталитической активности, лишь в присутствии ЦТАХ (75 мМ) k_2 возрастает до уровня $3 - 4 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Полученные НЧ-Rh имеют также небольшой разбег в размерах. Сравнение их k_2 приводит к

выводу, что использование НЦ в качестве подложки становится причиной понижения каталитической активности Rh (№ 120-122, 122').

В случае НЧ Ag и Au диапазон размеров широк, поэтому на каталитическую активность будет иметь влияние как размерный эффект, так и окружение металла. Оценить адекватно влияние того или иного фактора на каталитические свойства поэтому невозможно. Тем не менее можно провести следующие наблюдения. Как ранее упоминалось, лидером по каталитической активности является наноккомпозит НЧ-Ag с CoO-xCo(OH)_2 , полученный в АН (№ 64). В целом наноккомпозиты НЧ-Ag с CoO-xCo(OH)_2 (№57-65), полученные в различных условиях, проявляют в среднем большую каталитическую активность. \bar{k}_2 для них составляет 0.61, что выше \bar{k}_2 для всех полученных НЧ-Ag. Наноккомпозиты с оксидами-гидроксидами других металлов по уменьшению \bar{k}_2 расположились в следующий ряд: $\text{TiO}_2\text{-xTi(OH)}_4$ (№50), ZnO-xZn(OH)_2 (№49), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xAl(OH)}_3$ (№48). В наноккомпозитах с FeO-xFe(OH)_2 НЧ-Ag (№47) имеют более крупные размеры (49 ± 17 нм), поэтому такие частицы неактивны. В данном случае связывание НЧ-Ag на поверхности НЦ приводит к понижению каталитических свойств частиц (следует из сравнения результатов №82 и №46'). В случае золота, наибольшая каталитическая активность также наблюдается для наноккомпозита с CoO-xCo(OH)_2 (№106), k_2 для которого в отсутствие ЦТАХ составляет $0.65 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Наноккомпозиты с оксидо-гидроксидами металлов можно выстроить в следующий ряд по убыванию каталитической активности: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xAl(OH)}_3$ (№97), $\text{TiO}_2\text{-xTi(OH)}_4$ (№99), ZnO-xZn(OH)_2 (№98), FeO-xFe(OH)_2 (№96). Примерно на том же уровне и каталитическая активность наноккомпозитов с НЦ.

Подытоживая все выше описанные наблюдения, можно сделать следующий вывод: высокоэффективные катализаторы восстановления *n*-нитрофенола можно получить MV^{2+} или O_2 – медиаторным электросинтезом с использованием CoO-xCo(OH)_2 и добавлением ЦТАХ в качестве стабилизатора.

3.2. Катализ реакции кросс-сочетания Сузуки –Мияуры

Каталитическая активность полученных частиц тестировалась в реакции кросс-сочетания фенолбороновой кислоты с йодбензолом в воде при комнатной температуре (Схема 11). В Таблице 3.2 представлены значения выходов бифенилов, полученных в реакции кросс-сочетания при использовании монометаллических и биметаллических НЧ.

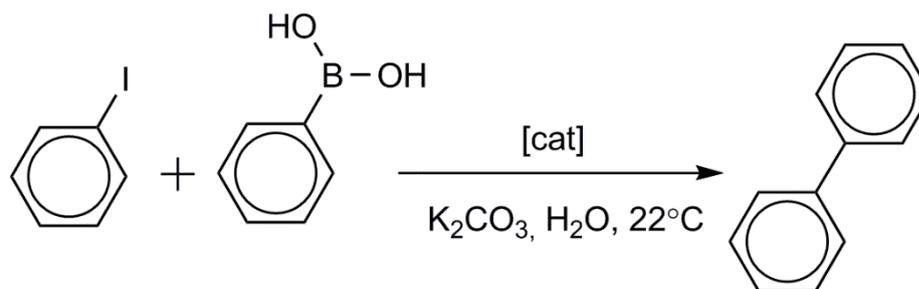


Схема 11. Реакция кросс-сочетания, используемая для тестирования каталитической активности полученных частиц

Таблица 3.2. Каталитическая активность моно- и биметаллических (PdAg) НЧ, полученных медиаторным электросинтезом, в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры. Температура 295 К.

Металл	N электро- синтеза в таблице 3	Медиатор, Стабилизаторы	Размер НЧ-М, нм (ПЭМ)	Выход бифенила через 24 ч	ссылка
Pd	22	O ₂ , ПВП ₄₀ (75 мМ)	3 - 8	100	[563]
Pd	29	MV ²⁺ , ЦТАХ (10 мМ)	4.6 ± 0.9	0	[515]
Pd	29'	+ ЦТАХ (75 мМ)	4.6 ± 0.9	90	[515]
Pd	30	MV ²⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	5 ± 1	91	[513]
Ag	82	MV ²⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	18 ± 5	4	[513]
Rh	120	MV ²⁺ , ПВП ₄₀ (10 мМ)	1.7 ± 0.3	0	[515]
Rh	121	MV ²⁺ , ЦТАХ (10 мМ)	1.7 ± 0.3	0	[515]
PdAg (76 % Pd)	124	MV ²⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	8 ± 2	100	[513]
PdAg (50 % Pd)	125	MV ²⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	6 ± 1	50	[513]
PdAg (68 % Pd)	126	MV ²⁺ , ЦТАХ (75 мМ)	6 ± 1	72	[513]
PdRh	127	MV ²⁺ , ЦТАХ (10 мМ)	4.9 ± 1.0 1.2 ± 0.4	0	[515]
PdRh	128	MV ²⁺ , ЦТАХ (10 мМ)	2.2 ± 0.7 6.4 ± 0.8	0	[515]
PdRh	129	MV ²⁺ , ЦТАХ (10 мМ)	3.1 ± 0.5	0	[515]

Небольшое число Pd и Rh содержащих частиц были протестированы в катализе этой популярной реакции. Из сравнения небольшого количества данных, представленных в таблице 3.2, сразу бросается в глаза, что за исключением НЧ-Pd, полученных в эксперименте №22, главным условием проявления каталитической активности НЧ-М является наличие ЦТАХ в

концентрации 75 мМ. И в принципе не важно проводился ли синтез в присутствии ЦТАХ, или его добавили после. Наглядным примером последнего случая являются частицы, полученные в электролизе №29. Хотя в электролизе и был использован ЦТАХ для стабилизации частиц в концентрации 10 мМ, но каталитически активными НЧ-Pd стали только после увеличения концентрации ЦТАХ до 75 мМ. При этом выход бифенила на том же уровне, что и для НЧ-Pd, полученных изначально при высокой концентрации ЦТАХ (№30). Интересным также оказался тот факт, что биметаллические частицы PdAg (№124) с 76% содержанием Pd оказались каталитически более активными, чем НЧ-Pd (№30). НЧ-Ag не свойственно катализировать реакции кросс-сочетания. Хотя небольшое количество бифенила и образуется при катализе НЧ-Ag в присутствии ЦТАХ (75 мМ) (№82). Поэтому добавление в состав Ag должно было привести к получению каталитически менее активных по сравнению с НЧ-Pd биметаллических частиц. Уменьшение же содержания Pd до 68 (№126) и 50 (125) % закономерно приводит к снижению выхода бифенила.

Таким образом можно констатировать, что методом медиаторного электролиза можно получить высокоэффективные катализаторы для реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры на основе НЧ-Pd. Вероятность проявления каталитических свойств возрастает с уменьшением размера частиц Pd (как в случае № 22) и с добавлением ЦТАХ в достаточной концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1. Реагенты

В работе в основном использовались коммерческие реагенты таких фирм, как Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Acros Organics, Fluka, Panreac, Fisher, Экос-1, без дополнительной очистки. В их числе были растворители: ДМФА, ДМСО, ацетонитрил (АН), толуол, 1,2-дихлорбензол (*o*-ДХБ), 2,2,4-триметилпентан (изооктан), а также EtOH (ректификованный ГОСТ 5962-2013). Одним из основных растворителей была вода, в работе использовалась только бидистиллированная. Фоновые соли: Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 , Bu_4NPF_6 , Bu_4NBF_4 , NaCl , NaClO_4 , NaBF_4 , KCl , KPF_6 , KNO_3 . В качестве медиаторов были использованы коммерчески доступные MVCl_2 , антрацен, фуллерены C_{60} и C_{70} , $[\text{Co}(\text{sep})\text{Cl}_3]$. В качестве источника металла были применены соли металлов: PdCl_2 , AgNO_3 , AuCl , Na_2PtCl_4 , PtCl_2 , RhCl_3 , K_3RhCl_6 , $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Стабилизаторы: цетилтриметиламмония хлорид ЦТАХ, поли(*N*-винилпирролидон) с молекулярной массой 40000 и 1300000 D ПВП₄₀ и ПВП₁₃₀₀, диоктилсульфосукцинат натрия (АОТ), 3%-ный водный раствор наноцеллюлозы (НЦ) (“Cellulose Lab”, $d = 20\text{--}60$ нм, $l \sim 100$ мкм). Реагенты для проведения каталитических реакций: *n*-нитрофенол, NaBH_4 , K_2CO_3 , йодбензол, фенолборная кислота.

Использованные в качестве медиаторов тетравиологеновые каликс[4]резорцины MVCA-C_n^{8+} [631], полимерные НЧ $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St}) \cdot n\text{Cl}^-$ [632], а также гексафторфосфат циклобис(паракват-*n*-фенилена) $\text{CBPQT}(\text{PF}_6)_4$ [548] были синтезированы в лаборатории химии каликсаренов под руководством д.х.н., с.н.с. Зиганшиной А.Ю. по указанным в ссылках методикам. Синтез водорастворимых сферических силикатных НЧ SiO_2 ($d = 86 \pm 25$ нм) и модифицированных алкиламиногруппами силикатных НЧ $\text{SiO}_2\text{-NHR}$ ($d = 157 \pm 40$ нм) с использованием 3-[2-(2-аминоэтиламино)этиламино]-пропилтриметоксисилана в качестве модифицирующего агента проводили в лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем под руководством д.х.н., г.н.с. А.Р. Мустафиной по известному методу Штебера [633]. Производные фуллерена 61-бис(аллил)-61(карбонил)метано[60]фуллерен (MF) [634] и *N*-метил-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)фуллерен- C_{60} -[1,2-*c*]пирролидин (FP) [573] были синтезированы сотрудниками лаборатории функциональных материалов к.х.н. н.с. Фазлеевой Г.М. и к.х.н. н.с. Исламовой Л.Н. Бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*b*][1,2,5]оксодиазоло[3,4-*f*]хиноксалин (BIQOQ) был синтезирован из 3-(2-фторфенил)хиноксалин-2(1H)-она и 4,5-диамино-2,1,3-бензоксадиазол по перегруппировке Мамедова в лаборатории химии гетероциклических соединений [600]. $[\text{Cr}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_3$ были синтезированы по методике, описанной в [635]. Хлоридный противоион коммерчески доступного MVCl_2 не всегда подходил для проведения электросинтезов. Поэтому осуществлялась замена противоиона

на NO_3^- или PF_6^- . В первом случае к водному раствору MVCl_2 добавляли раствор AgNO_3 удвоенной концентрации. Раствор мутнеет и выпадает осадок AgCl , который далее отделяется от раствора с помощью центрифуги. Раствор над осадком помещается в муфельную печь для выпаривания растворителя, далее осадок дважды перекристаллизовывается и окончательно высушивается с помощью мембранного насоса. Для получения $\text{MV}(\text{PF}_6)_2$ к водному раствору MVCl_2 добавляли водный раствор NH_4PF_6 удвоенной концентрации. Образовавшийся осадок $\text{MV}(\text{PF}_6)_2$ выделяли, используя центрифугу, а затем трижды промывали бидистиллированной водой. Далее остатки воды удаляли с помощью мембранного насоса, и осадок сушили в муфельной печи при температуре 100–110°C. Отсутствие ионов Cl^- подтверждали отсутствием пика окисления в анодной области ЦВА.

4.2. Методы и приборы

Для исследования возможности и доказательства осуществления медиаторного электросинтеза НЧ, подбора условий проведения препаративного получения НЧ и контроля реакционной смеси после электросинтеза был использован метод *циклической вольтамперометрии* (ЦВА). Исходные смеси компонентов при необходимости исследовались методами ^1H ЯМР, спектроскопии УФ и видимой области (УФ-Вид) и динамического светорассеяния (ДСР). Полученные частицы выделялись и очищались. Раствор, полученный после электролиза, и дисперсия выделенных частиц в этаноле как есть или после некоторого разбавления исследовались методами УФ-Вид, ДСР. Основными методами исследования структуры и состава частиц были *порошковая рентгеновская дифракция* (ПРД), *атомно-силовая микроскопия* (АСМ) и различные варианты *электронной микроскопии*: *сканирующая* (СЭМ), *сканирующая трансмиссионная* (СТЭМ) и *просвечивающая* (ПЭМ). Электронные микроскопы снабжены энерго-дисперсионными спектро스코пами, позволившими определить и элементный состав образцов. В единичных работах прибегали к методам *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (РФЭС) и *рентгенофлуоресцентного анализа* (РФА). Для проведения исследования готовилась высококонцентрированная дисперсия частиц в этаноле, которая наносилась на соответствующую подложку и высушивалась при комнатной температуре или при небольшом нагреве ($t < 40^\circ \text{C}$). Для доказательства состава полученных оксидо-гидроксидов металлов применяли метод *ИК-спектроскопии*. Для прогноза структуры нанокomпозитов СВРQT⁴⁺ с НЧ-М обращались к *теоретическим расчетам*.

4.2.1. Циклическая вольтамперометрия

Регистрация циклических вольтамперограмм (ЦВА-кривые) осуществлялась с помощью потенциостатов P-30S, P-30J, ES8 (Elins, Россия) и Epsilon (BASi, США) при комнатной температуре в атмосфере инертного газа (азот или аргон 99.9999 %). Рабочим электродом был СУ дисковый электрод, впрессованный во фторопласт ($\varnothing = 3.4$ мм) или впаянный в стекло ($\varnothing = 2$ мм). Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием на алмазной пасте при работе в органических или водно-органических средах или на мелкодисперсном порошке оксида алюминия при работе в воде. Вспомогательный электрод – платиновая проволока. Потенциалы измерены и приведены относительно насыщенного каломельного электрода (нас.к.э.), имеющего потенциал -0.41 В относительно формального потенциала редокс-системы Fc/Fc^+ . Диффузионную природу токов пиков i_p доказывали теоретической формой вольтамперограммы и линейной зависимостью $i_p - \nu^{1/2}$, а адсорбционную природу по наличию адсорбционного максимума и линейной зависимостью $i_p - \nu$ при варьировании скорости развертки потенциалов в интервале от 10 до 200 мВ/с. Запись ЦВА кривых обычно начинали со значения стационарного потенциала. При предварительном выдерживании заданного потенциала рабочего электрода (микроэлектролиз), раствор не перемешивался и записывали ЦВА, начиная с этого потенциала.

4.2.2. Метод динамического светорассеяния

ДСР применялся для измерения гидродинамического диаметра полученных частиц и агрегатов в растворе. Измерения были выполнены с использованием системы Malvern Instrument Zetasizer Nano. Измеренные автокорреляционные функции анализировали с помощью программ Malvern DTS.

4.2.3. Метод спектроскопии УФ и видимой области

Метод использовался для характеристизация НЧ тех металлов, полоса поглощения плазмонного резонанса которых находится в данной области спектра – Ag, Au, Cu, а также для контроля кинетики тестовой каталитической реакции восстановления *n*-нитрофенола борогидридом натрия. Спектры регистрировали на спектрометрах Perkin-Elmer Lambda 25 и 365.

4.2.4. Метод порошковой рентгеновской дифракции

ПРД позволяет определить размер кристаллитов металла в образцах. Рентгенодифракционные исследования образцов выполнены на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовано Cu K α 1 излучение ($\lambda = 1.54063 \text{ \AA}$), монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 кВ, 40 мА. Порошковые дифрактограммы получены при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом.

Образец в жидком виде наносили на кремниевую пластинку, уменьшающую фоновое рассеяние. После высыхания слоя, поверх него наносили еще несколько слоев для увеличения суммарного количества образца. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов рассеяния 2θ 3 - 90°, шаг 0.008°, время набора спектра в точке 0.1 – 5.0 сек. Было получено несколько дифрактограмм в различных экспериментальных режимах и с различным временем набора данных.

Обработка полученных данных выполнена с использованием пакета программ EVA [636]. Для идентификации кристаллических фаз была использована база данных порошковой дифрактометрии PDF-2 (ICDD PDF-2, Release 2005-2009). Полнопрофильный анализ дифракционных данных по методу Ритвельда с минимизацией расхождения между экспериментальной и теоретической кривыми выполнен с использованием программного пакета TOPAS V.3.1 [637]. На основании проведенных уточнений были рассчитаны несколькими способами размерные характеристики кристаллитов.

4.2.5. Атомно-силовая микроскопия

Исследование поверхности образцов проводилось в периодическом контактном режиме АСМ с использованием сканирующего зондового микроскопа MultiMode V (Veeco) с силиконовыми зондами. Резонансная частота данных кантилеверов составляет 250—350 КГц, радиус кривизны зонда 10—13 нм. Микроскопические изображения получали с разрешением 512×512 точек на кадр при скорости сканирования 1 Гц. Для устранения искажений, связанных с «дрожанием» микроскопа под действием внешних шумов, применяли антивибрационную систему SG0508, способную сглаживать колебания с частотой до 0.5 Гц (нижняя граница).

4.2.6. Электронно-микроскопический анализ

Исследования методом СЭМ и СТЭМ проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, Германия), оснащенном ASB, SE и STEM детекторами. Подготовку проб для СЭМ осуществляли путем нанесения этанольного раствора на титановый диск диаметром 10 мм с дальнейшим высушиванием при комнатной температуре. Съемку морфологии поверхности проводили в режиме вторичных электронов (SE) при ускоряющем напряжении первичных электронов 5 кВ и зондовом токе 300 пА для минимального воздействия на объект исследования. Для выявления фазового контраста ускоряющее напряжение первичных электронов составляло 20 кВ, а зондовый ток 1 нА. Съемку проводили в режиме обратно-рассеянных электронов (AsB). Микроскоп оснащен спектрометром энергетической дисперсии AZtec X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания). Разрешение спектрометра 127 эВ. Точность измерения составляет 0.01-1%. Элементный анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 9.6 мм, что позволяет минимизировать погрешности. Глубина зондирования составляет менее 1 микрона. Для проведения количественного анализа использовали набор эталонов, установленных в программу Aztec (reference standart for X-RAY microanalysis “Registered Standart No. 8842”)

Исследование методом ПЭМ осуществляли в HR-ТЕМ режиме на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT 7700 Excellence (Япония) при ускоряющем напряжении 100 кэВ с разрешением 0.144 нм. Для подготовки образцов на ПЭМ исследуемый раствор наносили на 3 мм медную сеточку, покрытую подложкой (Formvar/Carbon, Lacey Formvar) с дальнейшим высушиванием при комнатной температуре. После полного высыхания сеточку помещали в просвечивающий электронный микроскоп в специальный графитовый держатель для проведения микроанализа. Элементный анализ проводили при помощи приставки Oxford Instruments X-Maxn 80T (Великобритания) с применением специального держателя.

4.2.7. Рентгенофлуоресцентный анализ

Исследования методом РФА проводили на энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-800HS2 производства “Shimadzu” (Япония) полуколичественным методом. Трубка: Rh-анод (мощность 50 Вт), напряжение 50 кВ, 15 кВ, ток: авто. Атмосфера – воздух. Измеряемый диаметр: 10 мм. Время измерения: 100 с. Измерения образцов проводились в диапазонах Ti–U (0.00–40.00 кэВ), Na–Sc (0.00–4.40 кэВ).

4.2.8. Теоретические расчеты

Для расчетов использовался метод теории функционала электронной плотности, реализованный в программе VASP [638, 639, 640]. Предельная энергия для плоскостного базиса равна 600 эВ. Поскольку рассматривается одиночная молекула и НЧ, то для расчетов использовалась Γ -точка в k -пространстве.

4.2.9. ЯМР-спектроскопия

^1H ЯМР эксперименты были выполнены на Bruker Avance III 400-спектрометре, работающем на частоте 400 МГц при комнатной температуре. Образцы растворяли в дейтерированных растворителях.

4.2.10. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Для проведения анализа образец наносился на кремниевую подложку. Камера спектрометра оснащена источником рентгеновского излучения Mg-K α , работающим при напряжении 12.5 кВ и мощности 250 Вт, и полусферическим анализатором Phoibos150 (SPECS GmbH, Германия). Обзорные РФЭС-спектры регистрировались в диапазоне 0-1000 эВ с шагом в 1 эВ (Pass energy 100 эВ). Спектры высокого разрешения были получены путем усреднения 20 сканов, зарегистрированных для определенных диапазонов энергии с шагом в 0.1 эВ (Pass energy 20 эВ). Для обработки РФЭС-спектров использовали программное обеспечение CasaXPS [641]. Калибровку шкалы энергии всех спектров осуществляли по пику Si 2p ($E_{\text{св}} = 99,15$ эВ) [642].

4.2.11. ИК-спектроскопия

ИК спектры записывались на спектрометре Tensor 27 «Bruker» (Германия) в таблетках KBr в диапазоне длин волн от 4000 до 400 см $^{-1}$. Для проведения измерений, преобразований и оценки полученных спектральных данных использовалось программное обеспечение OPUS 7/2012.

4.3. Электросинтезы наночастиц

В зависимости от способа поставки ионов металла в раствор электросинтезы описанных в работе НЧ проводились двумя способами – в условиях диафрагменного и бездиафрагменного электролиза при комнатной температуре ($T = 295$ К). Соответственно были использованы трехэлектродные диафрагменные (диафрагма – пористое стекло) и бездиафрагменные стеклянные ячейки. За исключением кислород-медиаторных электросинтезов и

электрохимического получения оксидов или оксидо-гидроксидов металла, во время электролиза в ячейке всегда создавалась инертная атмосфера продуванием азота или аргона (99.9999 %) высокой частоты в течение получаса и более через раствор до электролиза и над раствором во время проведения электролиза. Постоянное перемешивание электролизата осуществлялось магнитной мешалкой. Электросинтезы проводились в основном в потенциостатическом режиме, и в единицах работ применялся гальваностатический режим. В первом случае были использованы потенциостаты Р-30S, Р-30J, ES8 (Elins, Россия) и Epsilon (BASi, США). Для осуществления электролиза в гальваностатическом режиме обращались к потенциостату ПИ-50-1, а также источнику постоянного тока Б5-50 (Эталонприбор, Россия). При этом потенциал электролиза контролировался с помощью вольтметра В7-35 (Радиозавод, Украина).

В первых работах по медиаторному электросинтезу НЧ-М в качестве рабочего электрода (катада) была использована СУ-ткань. Благодаря сильно развитой поверхности во время электролиза достигаются высокие значения тока, и восстановление можно провести за короткое время. Это является преимуществом, когда в происходящих процессах участвуют хорошо растворимые частицы. В том случае, когда есть вероятность адсорбции исходных веществ и/или продуктов восстановления, необходимо делать выбор в сторону плотных электродов. Меньшее количество субстрата может адсорбироваться на таких электродах, а также можно контролировать процесс адсорбции, отслеживая изменение массы катада после электролиза. В последствии в качестве катада была использована платиновая пластинка, и далее СУ-пластина. Электродом сравнения всегда был нас.к.э. соединенный с исследуемым раствором через мостик с фоновым электролитом. В диафрагменных ячейках в качестве вспомогательного электрода (анода) использовали Pt проволоку, в неразделенной ячейки «жертвенным» анодом была проволока, пластина или стержень из металла, НЧ которых получали. Рабочий и вспомогательный электроды перед каждым электролизом защищались. В случае Pt проволоки – электрод промывался в растворителе, после чего выжигался на пламени газовой горелки. СУ пластина и «жертвенные» аноды механически зачищались с помощью мелкозернистой наждачной бумаги. СУ пластину для придания гладкости поверхности полировали с помощью алмазной пасты при работе в органических или водно-органических средах или мелкодисперсного порошка оксида алюминия при работе в водной среде. Далее эти электроды очищались в ацетоне под действием УЗ в течение 5 мин. До и после электролиза осуществлялся весовой контроль этих электродов.

Раствор до, во время (при отключении ячейки) и после электролиза контролируется методом ЦВА с использованием тех же электродов, на которых были проведены предварительные ЦВА-исследования, непосредственно в электролизере.

Ниже будут представлены условия проведения электросинтезов: способ и режим проведения, материалы электродов, потенциал, количество электричества, в некоторых случаях время, а также состав и объем электролизата. В тех случаях, где не указано, подразумевается потенциостатический режим. Вначале представлена информация по электрохимическому восстановлению металлов: электродному, медиаторному в отсутствие и в присутствии различных стабилизаторов. Далее следуют двухстадийные электрохимические синтезы нанокomпозитов НЧ металлов с оксидами и оксидо-гидроксидами металлов. И в конце описано получение биметаллических НЧ постадийным или совместным восстановлением ионов металлов с применением различных способов стабилизации НЧ. Для каждого случая указан номер электросинтеза, представленный в таблице П1.

4.3.1. Получение монометаллических наночастиц

- 1) № 1, 2, 15, 17. Диафрагменный электросинтез. $E = \{-1.00 \text{ В (№1)}; -0.70 \text{ В (№2)}; -0.60 \text{ В (№15,17)}\}$. $Q = 2F$ на моль Pd(II). Катод – СУ-ткань ($S = 12.60 \text{ см}^2$), анод – Pt. Раствор: 5.3 мг PdCl₂ (1.5 мМ), 117.0 мг NaCl (0.1 М) и 10.3 мг MV²⁺·2Cl⁻ (2.0 мМ) (№2) или 18.4 мг MVCA-C₅⁸⁺·8Cl⁻ (0.5 мМ) (№ 15) или 21.2 мг MVCA-C₁₀⁸⁺·8Cl⁻ (0.5 мМ) (№17) растворили в смеси 12 мл ДМФА и 8 мл воды. $V = 20$ мл.
- 2) № 3, 13, 14, 16. Диафрагменный электросинтез. Гальваностатический режим. $E = -0.40 \div -0.70 \text{ В}$. $Q = 2F$ на моль Pd(II). Катод – СУ-ткань ($S = 13.00 \text{ см}^2$), анод – Pt. Раствор: 5.3 мг PdCl₂ (1.5 мМ), 556.0 мг Bu₄NCl (0.1 М) и 10.3 мг MV²⁺·2Cl⁻ (2.0 мМ) (№3) или 16.1 мг MVCA-C₁⁸⁺·8Cl⁻ (0.5 мМ) (№ 13) или 18.4 мг MVCA-C₅⁸⁺·8Cl⁻ (0.5 мМ) (№ 14) или 21.2 мг MVCA-C₁₀⁸⁺·8Cl⁻ (0.5 мМ) (№ 16) растворили в ДМСО. $V = 20$ мл.
- 3) № 4, 5. Диафрагменный электросинтез. $E = -1.00 \text{ В}$. $Q = 2F$ на моль Pd(II). Катод – СУ-пластина ($S = 3.20 \text{ см}^2$), анод – Pt. Раствор: 14.3 мг MVCl₂ (2 мМ), 5.3 мг Na₂[PdCl₄] (1.5 мМ), 117.0 мг NaCl (0.1 М) и 20.0 мг SiO₂ (№4) или SiO₂-NHR (№5) (1.0 г/л) растворили в воде. $V = 20$ мл.
- 4) № 6 Диафрагменный электросинтез. $E = -0.80 \text{ В}$. $Q = 2F$ на моль Pd(II). Катод – Pt-пластина ($S = 2.88 \text{ см}^2$), анод – Pt. Раствор: 9.3 мг MV(NO₃)₂ (2.0 мМ), 4.0 мг PdCl₂ (1.5 мМ), 1.7 мг НЦ (0.25 г/л), 124.9 мг поли(N-винилпирролидона) (ПВП₄₀) (75.0 мМ) и 88.0 мг NaCl (0.1 М) растворили в воде. $V = 15$ мл.
- 5) № 8. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.75 \text{ В}$. $Q = 2F$ на моль Pd(II), рассчитанное на получение раствора Pd(II) концентрации 1.5 мМ. $\tau = 4 \text{ ч } 43 \text{ мин}$. Катод – СУ-пластина ($S = 2.20 \text{ см}^2$), анод – Pd проволока (3.80 см²). Раствор: 5.7 мг MV(PF₆)₂ (1.0 мМ), 288.0 мг ЦТАХ (75 мМ), 166.8 мг Bu₄NCl (0.05 М) растворили в смеси АН (6 мл) и воды (6 мл). $V = 12$ мл. ВТ = 180%.

- 6) № 18. Диафрагменный электролиз. $E = -0.90$ В. $Q = 2.2F$ на моль Pd(II). $\tau = 30$ мин. Катод – Pt-пластина ($S = 2.16$ см²), анод – Pt. Раствор: 20.0 мг p(MVCA⁸⁺-co-ST) (~2.0 mM метилвиологеновых фрагментов), 7.1 мг PdCl₂ (2.0 mM) и 234.0 мг NaCl (0.1 mM) в воде. V = 20 мл.
- 7) № 19. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.45$ В. $Q = 2F$ на моль Pd(II), рассчитанное на получение раствора Pd(II) концентрации 7.0 mM. $\tau = 6$ ч 47 мин. Катод – СУ-пластина ($S = 3.00$ см²), анод – Pd-проволока (5.30 см²). Раствор: 8.5 мг СВРQT(PF₆)₄ (0.5 mM), 208.5 мг Bu₄NCl (0.05 M) растворили в смеси АН (7.5 мл) и воды (7.5 мл). V = 15 мл. ВТ = 171%
- 8) № 20 Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.65$ В. $Q = 2F$ на моль Pd(II), рассчитанное на получение раствора Pd(II) концентрации 7.0 mM. $\tau = 5$ ч 06 мин. Катод – СУ-пластина ($S = 2.30$ см²), анод – Pd проволока (4.40 см²). Раствор: 6.6 мг СВРQT(PF₆)₄ (0.5 mM), 288.0 мг ЦТАХ (75.0 mM), 166.8 мг Bu₄NCl (0.05 M) растворили в смеси АН (6 мл) и воды (6 мл). V = 12 мл. ВТ = 169%.
- 9) № 21 Диафрагменный электролиз. $E = -0.80$ В. $Q = 2F$ на моль Pd(II). $\tau = 4$ ч 00 мин. Катод – СУ-пластина ($S = 0.50$ см²), анод – Pt. Раствор: 5.5 мг СВРQT(PF₆)₄ (0.5 mM), 6.2 мг PdCl₂ (3.5 mM), 240.0 мг ЦТАХ (75 mM), 139.0 мг Bu₄NCl (0.05 M) растворили в смеси АН (5 мл) и воды (5 мл). V = 10 мл.
- 10) № 22. Диафрагменный электролиз. $E = -1.00$ В. $Q = 2F$ на моль Pd(II). $\tau = 40$ мин. Катод – СУ-пластина ($S = 2.40$ см²), анод – Pt. Раствор: 2.7 мг PdCl₂ (1.5 mM), 83.3 мг ПВП₄₀ (8.3 г/л), 278.0 мг Bu₄NCl (0.1 M) растворили в ДМФА. V = 10 мл.
- 11) № 26, 76, 111, 116, 123. Диафрагменный электролиз. $E = -1.05 \div -1.10$ В. Катод – Су-пластина ($S = 3.20$ см²), анод – Pt. Раствор: 7.1 мг ВIQOQ (1.3 mM), 3.8 мг НЦ (0.25 г/л), 124.9 мг ПВП₄₀ (75 mM), 493.5 мг Bu₄NBF₄ (0.1 M) и соль металла (1.5 mM): 4.0 мг PdCl₂ (№ 26, $Q = 2F$), 3.8 мг AgNO₃ (№ 76, $Q = 1F$), 5.2 мг AuCl (№ 111, $Q = 1F$), 6.0 мг PtCl₂ (№ 116, $Q = 2F$), 4.7 мг RhCl₃ (№ 123, $Q = 3F$) растворили в ДМФА. V = 15 мл.
- 12) № 27. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.27 \div -0.30$ В. $Q = 2F$ на моль Pd(II), рассчитанное на получение раствора Pd(II) концентрации 7.0 mM. $\tau = 5$ ч 45 мин. Катод – СУ-пластина ($S = 3.00$ см²), анод – Pd проволока ($S = 5.00$ см²). Раствор: 8.5 мг СВРQT(PF₆)₄ (0.5 mM), 290.3 мг Bu₄NPF₆ (0.05 M) растворили в АН (7.5 мл). V = 15 мл. ВТ = 20%.
- 13) № 28. Диафрагменный электролиз. $E = -0.90$ В. $Q = 2F$ в расчете на Pd(II). $\tau = 54$ мин. Катод – СУ-пластина ($S = 4.50$ см²), анод – Pt. Раствор: 12.5 мг MVCl₂ (2.0 mM), 5.4 мг PdCl₂ (1.5 mM), 128.0 мг ЦТАХ (0.02 M) растворили в воде. V = 20 мл.
- 14) № 31, 52. Бездиафрагменный электролиз. $E = -1.10$ В, $Q = 1F$ на моль Ag(I), рассчитанное на получение раствора Ag(I) концентрации 1.5 mM. $\tau = 21$ мин (№ 52). Катод – Pt-пластина ($S = 3.12$ см²), анод – Ag-проволока (0.30 см²). Раствор: 387.0 мг Bu₄NPF₆ (0.1 M) и 9.5 мг MV(PF₆)₂ (2.0

- мМ) (№ 31) или 13.6 мг $MVSA-C_5^{8+} \cdot 8PF_6^-$ (0.5 мМ) (№ 52) растворили в ДМФА. $V = 10$ мл. ВТ = 125 %.
- 15) № 32-34. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.80$ В. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$, рассчитанное на получение раствора $Ag(I)$ концентрации 1.5 мМ. Катод – СУ- пластина ($S = 3.78$ см²), анод – Ag-проволока (1.90 см²). Раствор: № 32, 33 – 9.3 мг $MV(NO_3)_2$ (2 мМ), 124.9 мг ПВП₄₀ (8.3 г/л), 151.5 мг KNO_3 (0.1 М) растворили в воде (№ 32) или в смеси 6 мл ДМФА и 9 мл воды (№ 33); №34 – 14.3 мг $MV(PF_6)_2$ (2 мМ), 124.9 мг ПВП₄₀ (8.3 г/л), 276.0 мг KPF_6 (0.1 М) растворили в ДМФА. $V = 15$ мл.
- 16) № 35-44. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.80$ В. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$, рассчитанное на получение раствора $Ag(I)$ концентрации 1.5 мМ. Катод – СУ-пластина ($S = 3.70$ см²), анод – Ag-проволока (1.70 см²). Растворы: 12.4 мг $MV(NO_3)$ (2 мМ), 202.0 мг KNO_3 (0.1 М) и различное количество ПВП₄₀ {0.6 мг (0.03 г/л = 0.3 мМ мономерных звеньев) (№ 35); 3.3 мг (0.16 г/л = 1.5 мМ) (№ 36); 10 мг (0.50 г/л = 4.5 мМ) (№ 37); 20 мг (1.00 г/л = 9.0 мМ) (№ 38); 36.6 мг (1.80 г/л = 16.5 мМ) (№ 39); 166.5 мг (8.30 г/л = 75 мМ) (№ 40)} или ПВП₁₃₀₀ {10 мг (0.50 г/л = 4.5 мМ) (№ 41); 20 мг (1.00 г/л = 9.0 мМ) (№ 42), 36.6 мг (1.80 г/л = 16.5 мМ) (№ 43) и 166.5 мг (8.30 г/л = 75 мМ) (№ 44)} растворили в воде. $V = 20$ мл. ВТ = {106% (№ 35); 112% (№ 36); 131% (№ 37); 166% (№ 38); 163% (№ 39); 129% (№ 40); 125% (№ 41); 106% (№ 42); 144% (№ 43); 147% (№ 44)}.
- 17) № 45. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.55$ В. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$, рассчитанное на получение раствора $Ag(I)$ концентрации 1.5 мМ. $\tau = 1$ ч 37 мин. Катод – СУ-пластина ($S = 3.86$ см²), анод – Ag-проволока (0.54 см²). Раствор: 5.7 мг $MV(PF_6)_2$ (1.0 мМ), 232.2 мг Bu_4NPF_6 (0.05 М), 99.9 мг ПВП₄₀ (75 мМ) растворили в АН. $V = 12$ мл. ВТ = 100%.
- 18) № 46. Бездиафрагменный электросинтез. $E = -0.80$ В. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$, рассчитанное на получение раствора $Ag(I)$ концентрации 1.5 мМ. Катод – СУ-пластина ($S = 3.20$ см²), анод – Ag-проволока ($S = 1.57$ см²). Раствор: 9.3 мг $MV(NO_3)_2$ (2.0 мМ), 1.7 мг НЦ (0.25 г/л), 124.9 мг ПВП₄₀ (75.0 мМ) и 152 мг KNO_3 (0.1 М). $V = 15$ мл. ВТ = 166%.
- 19) № 51. Бездиафрагменный электролиз, потенциостатический режим. $E = -0.70 \div -1.00$ В. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$, рассчитанное на получение раствора $Ag(I)$ концентрации 1.5 мМ. Катод – СУ-пластина ($S = 3.20$ см²), анод – Ag-проволока (1.40 см²). Раствор: 6.2 мг $MV(NO_3)_2$ (2.0 мМ), 101.0 мг KNO_3 (0.1 М) растворили в воде ($V = 10$ мл) и 333.4 мг АОТ (75.0 мМ) растворили в изооктане ($V = 10$ мл). ВТ = 175 %.
- 20) № 53. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.4$ В. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$, рассчитанное на получение раствора $Ag(I)$ концентрации 7.0 мМ. $\tau = 2$ ч 32 мин. Катод – СУ-пластина ($S = 3.34$ см²), анод – Ag проволока (0.42 см²). Раствор: 6.6 мг $CBPQT(PF_6)_4$ (0.5 мМ), 232.2 мг Bu_4NPF_6 (0.05 М) растворили в АН. $V = 12$ мл. ВТ = 106%.

- 21) № 54. Бездиафрагменный $E = -0.4$ В, $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$, рассчитанное на получение раствора $Ag(I)$ концентрации 7.0 мМ. $\tau = 2$ ч 24 мин. Катод – СУ-пластина ($S = 3.60$ см²), анод – Ag-проволока (0.64 см²). Раствор: 6.6 мг СВРQT(PF₆)₄ (0.5 мМ), 232.2 мг Вu₄NPF₆ (0.05 М), 99.9 мг ПВП₄₀ (75 мМ) растворили в АН. $V = 12$ мл. ВТ = 100%.
- 22) № 55. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.4$ В. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$, рассчитанное на получение раствора $Ag(I)$ концентрации 7.0 мМ. $\tau = 2$ ч 00 мин. Катод – СУ-пластина ($S = 3.86$ см²), анод – Ag проволока (0.57 см²). Раствор: 6.6 мг СВРQT(PF₆)₄ (0.5 мМ), 232.2 мг Вu₄NPF₆ (0.05 М), 99.9 мг ПВП₄₀ (75 мМ), 45.4 мг НЦ (0.7 мМ) растворили в АН. $V = 12$ мл. ВТ = 100%.
- 23) № 56. Диафрагменный электролиз. $E = -1.10$ В. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$. Катод – СУ-пластина ($S = 4.84$ см²), анод – Pt. $\tau = 19$ мин. Раствор: 5.1 мг AgNO₃ (1.5 мМ), 166.5 мг ПВП₄₀ (8.3 г/л), 774 мг Вu₄NPF₆ (0.1 М) растворили в ДМФА. $V = 20$ мл.
- 24) № 66, 67, 71, 72. Диафрагменный электросинтез, гальваностатический режим. $E = \{-0.53 \div -0.68$ В (№66); $-0.50 \div -0.57$ (№67); $-0.43 \div -0.70$ (№71,72)}. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$. Катод – СУ-пластина ($S = 7.80$ см²), анод – Pt. Раствор: 21.6 мг C₆₀ (2.0 мМ) (№ 66,67) или 8.8 мг C₇₀ (0.7 мМ) (№ 71,72), 3.8 мг AgNO₃ (1.5 мМ), 125.0 мг ПВП₄₀ (75 мМ) (№ 67,72), 494.0 мг Вu₄NBF₄ (0.1 М) растворили в смеси 10 мл толуола и 5 мл ДМФА. $V = 15$ мл.
- 25) № 68, 69, 73, 74. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.50$ В. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$, рассчитанное на получение раствора $Ag(I)$ концентрации 1.5 мМ. Катод – СУ-пластина ($S = 5.70$ см²), анод – Ag-проволока ($S = 1.20$ см²). Раствор: 14.4 мг C₆₀ (2.0 мМ) (№ 68,69) или 5.9 мг C₇₀ (0.7 мМ) (№ 73,74), 83.2 мг ПВП₄₀ (75 мМ) (№ 69,74), 329.0 мг Вu₄NBF₄ (0.1 М) растворили в смеси 7.5 мл толуола и 2.5 мл ДМФА. $V = 10$ мл. ВТ = {131% (№ 68); 143% (№ 69); 163% (№ 73); 143% (№ 74)}.
- 26) № 70. Диафрагменный электролиз. $E = -0.38$ В. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$. $\tau = 21$ мин. Катод – СУ-пластина ($S = 5.60$ см²), анод – Pt. Раствор: 17.3 мг C₆₀ (2.0 мМ) и 394.8 мг Вu₄NBF₄ (0.1 М) растворили в ДХБ ($V = 12$ мл), а 0.8 мг AgNO₃ (1.5 мМ) и 44.0 мг NaBF₄ (0.1 М) растворили в воде ($V = 4$ мл). Два раствора смешали.
- 27) № 75. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.30$ В. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$, рассчитанное на получение раствора $Ag(I)$ концентрации 1.5 мМ. $\tau = 26$ мин. Катод – СУ-пластина ($S = 17.80$ см²), анод – Ag-проволока ($S = 0.40$ см²). Раствор: 16.5 мг [Co(bipy)₃](ClO₄)₃ (2 мМ), 83.3 мг ПВП₄₀ (8.3 г/л), 122.5 мг NaClO₄ (0.1 М) растворили в воде. $V = 10$ мл. ВТ = 130%.
- 28) № 77, 81. Диафрагменный электролиз. $E = \{-1.00$ В (№77); -0.92 В (№ 81)}. $Q = 1F$ на 1 моль $Ag(I)$. $\tau = \{13$ мин (№ 77) ; 31 мин (№ 81)}. Катод – СУ-пластина ($S = 3.50$ см²), анод – Pt. Раствор: 1.2 мл 0.05 М водного раствора AgNO₃ прикапывали к 20 мл 0.02 М водного раствора NaCl (№ 77) или ЦТАХ (№ 81) по описанной в [543] процедуре. Итоговые концентрации компонентов: AgCl

– 2.8 мМ (0.40 г/л), катионов Na^+ (№ 77) или ЦТА⁺ (№ 81) – 18.7 мМ, Cl^- – 15.9 мМ, NO_3^- – 2.8 мМ.

- 29) № 78. Диафрагменный электролиз. $E = -0.90$ В. $Q = 1F$ на 1 моль Ag(I) . Катод – СУ-пластина ($S = 9.00$ см²), анод – Pt. Раствор: 5.1 мг AgNO_3 (1.5 мМ), 20 мг $\text{SiO}_2\text{-NHR}$ (1 г/л) и 220.0 мг NaBF_4 (0.1 М) растворили в воде и перемешивали на магнитной мешалке в течение 2.5 часов; после добавили 12.6 мг MVCl_2 (2.0 мМ) и перемешивали еще 2.5 часа. $V = 20$ мл.
- 30) № 79, 100. Диафрагменный электролиз. $E = -0.65$ В. $Q = 1F$ на 1 моль Ag(I) . Катод – СУ-пластина ($S = 5.60$ см²), анод – Pt. № 79. – Раствор: к 9.6 мл водного раствора 2.6 мг AgNO_3 (1.5 мМ) добавили 0.4 мл водного раствора $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ с концентрацией 25 мг/мл (~2.0 мМ метилвиологеновых фрагментов) и 58.8 мг NaCl (0.1 М). $V = 10$ мл; № 100. – $\tau = 39$ мин. Раствор: к 14.4 мл водного раствора 5.2 мг AuCl (1.5 мМ) и 87.8 мг NaCl (0.1 М) добавили 0.6 мл водного раствора $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ с концентрацией 25 мг/мл (~2.0 мМ метилвиологеновых фрагментов).
- 31) № 80, а также $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -медиаторный электросинтез. Диафрагменный электролиз. $Q = 1F$ на 1 моль Ag(I) . Катод – СУ-пластина ($S = 17.80$ см²), анод – Pt. № 80. – $E = -0.85$ В. Раствор: 18.1 мг $[\text{Co}(\text{sep})]\text{Cl}_3$ (2.0 мМ), 5.1 мг AgNO_3 (1.5 мМ), 166.5 мг ПВП₄₀ (8.3 г/л), 117.0 мг NaCl (0.1 М) растворили в воде. $V = 20$ мл. Система с $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$. – $E = -0.70$ В. $\tau = 45$ мин. Раствор: 16.4 мг $[\text{Cr}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_3$ (2 мМ), 2.6 мг AgNO_3 (1.5 мМ), 83.3 мг ПВП₄₀ (8.3 г/л), 122.5 мг NaClO_4 (0.1 М) растворили в воде. $V = 10$ мл.
- 32) № 81. Диафрагменный электролиз. $E = -0.92$. $Q = 1F$ на 1 моль Ag(I) . $\tau = 31$ мин. Катод – СУ-пластина ($S = 3.50$ см²), анод – Pt. Раствор: 1.2 мл 0.05 М водного раствора AgNO_3 прикапывали к 20 мл водного раствора ЦТАХ (0.02 мМ) по описанной в [543] процедуре. Итоговые концентрации компонентов: AgCl – 2.8 мМ (0.40 г/л), катионов ЦТА⁺ – 18.7 мМ, Cl^- – 15.9 мМ, NO_3^- – 2.8 мМ.
- 33) № 83. Бездиафрагменный электролиз. $E = 1.00$ В. $Q = 1F$ на 1 моль Au(I) , рассчитанное на получение раствора с концентрацией Au(I) 1.5 мМ. Катод – СУ-пластина ($S = 3.00$ см²), анод – Au-пластина ($S = 2.10$ см²). Раствор: 58.5 мг NaCl (0.1 М) и 83.3 мг ПВП₄₀ (75.0 мМ) растворили в воде. $V = 10$ мл. pH исследуемых растворов доводили до нужных значений титрованием 0.1 М раствором HCl . ВТ = 43 %.
- 34) № 84-86. Диафрагменный электролиз. $E = -0.90$ В. $Q = 1F$ на 1 моль Au(I) . Катод – СУ-пластина ($S = \{5.20$ см² (№84,86); 9 см² (№85)}), анод – Pt. Раствор: № 84,86 – 6.3 мг MVCl_2 (2.0 мМ), 3.5 мг AuCl (1.5 мМ), 58.5 мг NaCl (0.1 М) и 83.3 мг ПВП₄₀ (75.0 мМ) (№ 86) растворили в воде, $V = 10$ мл; № 87 - 12.6 мг MVCl_2 (2.0 мМ), 7.0 мг AuCl (1.5 мМ), 20.0 мг $\text{SiO}_2\text{-NHR}$ (1.0 г/л) и 117.0 мг NaCl (0.1 М) растворили в воде, $V = 20$ мл.
- 35) № 87-90. Бездиафрагменный электролиз. Потенциостатический (№ 87-89) и гальваностатический (№90) режим. $E = \{-0.80$ В (№ 87); -0.90 В (№88); -0.85 В (№89); $-0.99 \div -0.89$ В (№90)}. $Q = 1F$ на

моль Au(I), рассчитанное на получение раствора с концентрацией Au(I) 1.5 мМ. Катод – СУ-пластина ($S = 2.4 \div 3.4 \text{ см}^2$), анод – Au-пластина ($S = 2.4 \text{ см}^2$). Раствор: 9.4 мг $MVCl_2$ (2.0 мМ), 87.8 мг NaCl (0.1 М) и 124.9 мг ПВП₄₀ (75 мМ) растворили в воде. pH исследуемых растворов доводили до нужных значений титрованием 0.1 М раствором HCl. V = 15 мл. ВТ = {32% (№ 87); 46% (№ 88); 68% (№89); 41% (№90)}.

36) № 93. Диафрагменный электросинтез. $E = -0.80 \text{ В}$. $Q = 1F$ на моль Au(I). Катод – СУ-пластина ($S = 3.20 \text{ см}^2$), анод – Pt. Раствор: 9.3 мг $MV(NO_3)_2$ (2.0 мМ), 5.2 мг AuCl (1.5 мМ), 1.7 мг НЦ (0.25 г/л), 124.9 мг ПВП₄₀ (75.0 мМ) и 152 мг KNO_3 (0.1 М). V = 15 мл.

37) № 95. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.65 \text{ В}$. $Q = 1F$ на моль Au(I), рассчитанное на получение раствора с концентрацией Au(I) 7.0 мМ. Катод – СУ-пластина ($S = 3.86 \text{ см}^2$), анод – Au-пластина ($S = 1.96 \text{ см}^2$). Раствор: 5.7 мг $MV(PF_6)_2$ (1.0 мМ), 166.8 мг Bu_4NCl (0.05 М), 99.9 мг ПВП₄₀ (75.0 мМ) растворили в смеси АН (6 мл) и воды (6 мл). V = 12 мл. ВТ = 93%.

38) № 101-103. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.65 \text{ В}$. $Q = 1F$ на моль Au(I), рассчитанное на получение раствора с концентрацией Au(I) 7.0 мМ. Катод – СУ-пластина ($S = \{3.60 \text{ см}^2 \text{ (№ 101); } 3.86 \text{ см}^2 \text{ (№ 102); } 4.12 \text{ см}^2 \text{ (№ 103)}\}$), анод – Au-пластина ($S = \{1.54 \text{ см}^2 \text{ (№ 101); } 1.40 \text{ см}^2 \text{ (№ 102); } 1.96 \text{ см}^2 \text{ (№ 103)}\}$). Раствор: 6.6 мг $СВРQT(PF_6)_4$ (0.5 мМ), 166.8 мг Bu_4NCl (0.05 М) и 288.0 мг ЦТАХ (75.0 мМ) (№ 102) или 99.9 мг ПВП₄₀ (75.0 мМ) (№ 103) растворили в смеси АН (6 мл) и воды (6 мл). V = 12 мл. ВТ = {92% (№ 101); 80% (№ 102); 93% (№ 103)}.

39) № 104. Диафрагменный электролиз. $E = -1.10 \text{ В}$. $Q = 1F$ на моль Au(I). $\tau = 7$ мин. Катод – СУ-пластина ($S = 5.60 \text{ см}^2$), анод – Pt. Раствор: 3.5 мг AuCl (1.5 мМ), 83.3 мг ПВП₄₀ (8.33 г/л), 417.0 мг Bu_4NCl (0.1 М) растворили в ДМФА. V = 10 мл.

40) № 107. Диафрагменный электролиз. $E = -0.40 \text{ В}$. $Q = 1F$ на моль Au(I). Катод – СУ-пластина ($S = 5.60 \text{ см}^2$), анод – Pt. Раствор: 21.6 мг C_{60} (1.3 мМ), 5.2 мг AuCl (1.0 мМ) и 417.0 мг Bu_4NCl (0.1 М) растворили в смеси ДХБ с ДМФА (2:1). V = 23 мл

41) № 108-110. Диафрагменный электролиз. Гальваностатический режим. $E = -0.40 \text{ В}$. $Q = 1F$ на моль Au(I). Катод – СУ-пластина ($S = 5.60 \text{ см}^2$), анод – Pt. Раствор: 3.5 мг AuCl и 417 мг Bu_4NCl растворили в 5 мл ДМФА, а фуллерены (8.8 мг C_{70} , 9.5 мг MF и 10.3 мг FP) растворили в 10 мл толуола, после растворы смешали. V = 15 мл. Концентрация AuCl – 1.0 мМ, Bu_4NCl - 0.1 М, фуллерена - 0.7 мМ.

42) № 112-115. Диафрагменный электролиз. $E = -0.80 \text{ В}$. $Q = 2F$ на моль Pt(II). $\tau = \{30 \text{ мин (№ 112); } 38 \text{ мин (№113)}\}$. Катод – СУ-пластина ($S = \{4.00 \text{ см}^2 \text{ (№112,113); } 5.60 \text{ см}^2 \text{ (№ 114,115)}\}$), анод – Pt. Раствор: 1.5 мМ $PtCl_2$, 2.0 мМ $MV(PF_6)_2$, 0.1 М KPF_6 и 2 г/л SiO_2 (№ 113) или 1 г/л SiO_2-NHR (№ 114) или 8.3 г/л ПВП₄₀ (№ 115) в воде. V = {10 мл (№ 112-113); 15 мл (№ 114-115)}.

43) № 119. Бездиафрагменный электролиз. $E = -2.3 \text{ В}$. $Q = 2F$ на моль Co(II), рассчитанное на получение раствора Co(II) концентрации 2.0 мМ. $\tau = 6$ мин. Катод – СУ-ткань ($S = 10 \text{ см}^2$), анод

– Со-пластина ($S = 4.20 \text{ см}^2$). Раствор: антрацен (2.0 мМ), Bu_4NCl (0.1 М) растворили в ДМФА. $V = 20 \text{ мл}$. ВТ = 100%.

44) № 122. Диафрагменный электролиз, потенциостатический режим. $E = -0.80 \text{ В}$. $Q = 3F$ на моль Rh(III) . Катод – СУ-пластина ($S = 6.40 \text{ см}^2$), анод – Pt. Раствор: 4.7 мг RhCl_3 (1.5 мМ), 9.3 мг $\text{MV}(\text{NO}_3)_2$ (2.0 мМ), 1.7 мг НЦ (0.25 г/л), 124.9 мг ПВП₄₀ (75 мМ) и 152.0 мг KNO_3 (0.1 М) растворили в воде. $V = 15 \text{ мл}$.

4.3.2. Двухстадийное получение нанокomпозитов наночастиц металлов с оксидами и оксидо-гидроксидами металлов

45) № 9, 47, 96. Первая стадия – получение FeO-xFe(OH)_2 . Бездиафрагменный электролиз. $E = -1.00 \text{ В}$. $Q = 2F$ на моль Fe(II) , рассчитанное на получение раствора Fe(II) концентрации 3 мМ. $\tau = 4 \text{ ч}$ 30 мин. Катод – СУ-пластина ($S = 6.40 \text{ см}^2$), анод – Fe стержень ($S = 2.26 \text{ см}^2$). Раствор: 417.0 мг Bu_4NCl (0.1 М) или 591.0 мг Bu_4NPF_6 (0.1 М) (в случае Ag, № 47) растворили в ДМСО. $V = 15 \text{ мл}$. ВТ = {170% (№ 9, 96); 144% (№ 47)}. Вторая стадия – получение нанокomпозитов. $\tau = 47 \text{ мин} \div 1 \text{ ч}$. № 9. – Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.70 \text{ В}$. $Q = 2F$ на моль Pd(II) , рассчитанное на получение раствора Pd(II) концентрации 1.5 мМ. Анод – Pd-проволока ($S = 2.50 \text{ см}^2$). Раствор: к 15 мл электролизата, полученного на первой стадии добавили 9.4 мг MVCl_2 (2.0 мМ), 47.9 мг ЦТАХ (10.0 мМ). Среда: ДМСО- H_2O (1:1)/ 0.1 М Bu_4NCl . ВТ = 138%. № 47, 96. Диафрагменный электролиз. Анод – Pt. $Q = 1 F$ на моль Ag(I) . № 47. $E = -0.55 \text{ В}$. Раствор: к 15 мл электролизата, полученного на первой стадии добавили 14.3 мг $\text{MV}(\text{PF}_6)_2$ (2.0 мМ), 3.8 мг AgNO_3 (1.5 мМ). Среда: ДМСО/ 0.1 М Bu_4NPF_6 . № 96. – $E = -0.70 \text{ В}$. Раствор: к 15 мл электролизата, полученного на первой стадии добавили 9.4 мг MVCl_2 (2.0 мМ), 5.2 мг AuCl (1.5 мМ), 47.9 мг ЦТАХ (10.0 мМ). Среда: ДМСО- H_2O (1:1)/ 0.1 М Bu_4NCl .

46) № 10-12, 48-50, 97-99. Первая стадия – получение оксидов-гидроксидов металлов. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.90 \text{ В}$. $\tau = 4 \text{ ч}$. 30 мин. Катод – СУ-пластина ($S = 12.40 \text{ см}^2$), анод – Al-стержень (№ 10, 48, 97; $S = 0.56 \text{ см}^2$, $Q = 3F$, ВТ = 141%), Zn-пластина (№ 11, 49, 98; $S = 0.70 \text{ см}^2$, $Q = 2F$, ВТ = 102%), Ti-пластина (№ 12, 50, 99. $S = 2.52 \text{ см}^2$, $Q = 4F$, ВТ = 110%). Количество пропущенного электричество соответствовала получению растворов ионов металла концентрации 6 мМ. Раствор: 209.0 мг Bu_4NCl (0.1 М) растворили в ДМСО. $V = 7.5 \text{ мл}$. Вторая стадия – получение нанокomпозитов. Катод – СУ-пластина ($S = 6.00 \text{ см}^2$). $E = -0.70 \text{ В}$, $\tau = 1 \text{ ч}$. № 10-12. Бездиафрагменный электролиз. Анод – Pd-проволока ($S = \{3.06 \text{ см}^2$ (№ 10); 3.34 см^2 (№ 11); 3.20 см^2 (№ 12)}). $Q = 2F$ на моль Pd(II) , рассчитанное на получение раствора Pd(II) концентрации 1.5 мМ. Раствор: к 15 мл электролизата, полученного на первой стадии добавили 7.5 мл водного раствора 9.4 мг MVCl_2 (2.0 мМ), 47.9 мг ЦТАХ (10 мМ), 209 мг Bu_4NCl (0.1 М). ВТ = {144%

(№10), 113 (№11), 8% (№ 12)}. № 48-50, 97-99. – Диафрагменный электролиз. Анод – Pt. $Q = 1 F$ на моль ионов металлов. Раствор: к 15 мл электролизата, полученного на первой стадии добавили 7.5 мл водного раствора 9.4 мг $MVCl_2$ (2.0 мМ), 47.9 мг ЦТАХ (10.0 мМ), 209.0 мг Bu_4NCl (0.1 М) и 8.0 мг $AgNO_3$ (1.5 мМ) (№ 48-50) или 5.2 мг $AuCl$ (1.5 мМ) (№ 97-99).

- 47) № 23-25, 57-63, 105, 106. Среда электросинтезов нанокompозитов Ag и Au – ДМФА / 0.1 М Bu_4NBF_4 , нанокompозитов Pd – ДМФА/ 0.1 М Bu_4NCl . Потенциостатический режим. Первая стадия – получение $CoO-xCo(OH)_2$ и $CoO-xCo(OH)_2/ПВП$. $E = -0.95 V$. $Q = 2 F$. Катод – СУ-пластина ($S = 3.20 \text{ см}^2$). № 57, 58, 63 Диафрагменный электролиз. Анод – Pt. Раствор: 16.3 мг (3 мМ) (№ 57, 63) или 32.6 мг (6 мМ) (№ 58) $Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$. $V = 16 \text{ мл}$. № 23-25, 59-62, 105, 106. Бездиафрагменный электролиз. Анод – Со-пластина ($S = 5.30 \text{ см}^2$). Раствор: фоновый электролит. $Q = 2F$ на моль $Co(II)$, рассчитанное на получение раствора $Co(II)$ концентрации 3 (все остальные) и 6 (№ 60, 62) мМ. ВТ = 100 ÷ 138 %. Вторая стадия – получение нанокompозитов. № 23. – Диафрагменный электролиз. $E = -0.95 V$. $Q = 2F$ на моль Pd(II). Анод – Pt. Раствор: к 16 мл электролизата, полученного на первой стадии добавили 4.2 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ). № 24. – Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.95 V$. $Q = 2F$ на моль Pd(II), рассчитанное на получение раствора Pd(II) концентрации 1.5 мМ. Анод – Pd-проволока ($S = 2.50 \text{ см}^2$). Раствор: использовали 10 мл раствора, полученного на первой стадии. ВТ = 150 %. № 25. – Диафрагменный электролиз. $E = -0.95 V$. $Q = 2F$ на моль Pd(II). Анод – Pt. Раствор: к 16 мл раствора, полученного на первой стадии в присутствии 35.5 мг ПВП₄₀ (20.0 мМ) добавили 4.2 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ). № 57-60. – Диафрагменный электролиз. $E = -1.20 V$. $Q = 1F$ на моль Ag(I). Анод – Pt. Раствор: к 15 мл раствора, полученного на первой стадии добавили 3.8 мг $AgNO_3$ (1.5 мМ). № 61-62. – Бездиафрагменный электролиз. $E = -1.20 V$. $Q = 1F$ на моль Ag(I), рассчитанное на получение раствора Ag(I) концентрации 1.5 мМ. Анод – Ag-проволока ($S = 1.57 \text{ см}^2$). Раствор: использовали 15 мл электролизата, полученного на первой стадии. № 63. – Диафрагменный электролиз. $E = -0.95 V$. $Q = 1F$ на моль Ag(I). Анод – Pt. Раствор: к 16 мл электролизата, полученного на первой стадии в присутствии 35.5 мг ПВП₄₀ (20 мМ) добавили 4.1 мг $AgNO_3$ (1.5 мМ). № 105. – Диафрагменный электролиз. $E = -0.95 V$. $Q = 1F$ на моль Au(I). Анод – Pt. Раствор: к 16 мл электролизата, полученного на первой стадии, добавили 5.6 мг $AuCl$. № 106. – Диафрагменный электролиз. $E = -0.95 V$. $Q = 1F$. Анод – Pt. Раствор: к 16 мл электролизата, полученного на первой стадии в присутствии 35.5 мг ПВП₄₀ (20.0 мМ), добавили 5.6 мг $AuCl$.
- 48) № 64, 65. Катод – СУ-пластина ($S = 3.20 \text{ см}^2$). Первая стадия – получение $CoO-xCo(OH)_2$ и $CoO-xCo(OH)_2/ПВП$. Бездиафрагменный электролиз. Потенциостатический режим $E = -1.10 V$. $Q = 2F$ на моль $Co(II)$, рассчитанное на получение раствора $Co(II)$ концентрации 3 мМ. Анод – Со-пластина ($S = 5.32 \text{ см}^2$). Раствор: 790.0 мг Bu_4NBF_4 (0.1 М) растворили в АН. $V = 24 \text{ мл}$. В электросинтезе № 65 в раствор было добавлено 53.0 мг ПВП₄₀ (20.0 мМ). ВТ = 120 %. Вторая

стадия – получение нанокompозита. Диафрагменный электролиз. $E = -1.10$ В. $Q = 1F$ на моль $Ag(I)$. Раствор: к 16 мл электролизатов, полученных на первой стадии, добавили 4.1 мг $AgNO_3$ (1.5 мМ).

49) № 91, 92. Первая стадия – получение оксида меди. Бездиафрагменный электролиз. $E = -0.55$ В. $Q = 2 F$ на моль $Cu(II)$, рассчитанное на получение раствора $Cu(II)$ концентрации 3 мМ. Катод – СУ-пластина ($S = \{5.7 \text{ см}^2 (\text{№ } 91); 6.2 \text{ см}^2 (\text{№ } 92)\}$), анод – Cu -проволока ($S = 4.70 \text{ см}^2$). Раствор: 19.0 мг $MV(PF_6)_2$ (2 мМ), 166.5 мг ПВП₄₀ (75.0 мМ) и 329.0 мг Bu_4NBF_4 (0.05 М) растворили в ДМФА. $V = 20$ мл. ВТ = {90% (№ 91); 103% (№ 92)}. Вторая стадия – получение нанокompозитов. Диафрагменный электролиз, потенциостатический режим. Катод – СУ-пластина ($S = 5.80 \text{ см}^2$), анод – Pt. $E = -0.55$ В. $Q = 1F$ на моль $Au(I)$. Раствор: к 10 мл электролизата, полученного на первой стадии добавили 3.5 мг $AuCl$ (1.5 мМ).

4.3.3. Получение биметаллических наночастиц и монометаллических наночастиц в качестве предшественников

50) № 7, 94, 118, 130-135. Диафрагменный электролиз. $E = -0.80$ В. Катод – СУ-пластина ($S = 6.00 \text{ см}^2$), анод – Pt. $\tau = 15$ мин. № 7, 94, 118. – Раствор: 12.5 мг $MVCl_2$ (2.0 мМ), 166.5 мг ПВП₄₀ (75.0 мМ), 75.6 мг НЦ (0.7 мМ), 117 мг $NaCl$ (0.1 М) и соль соответствующего металла 5.3 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ, $Q = 2F$) (№ 7), 7.0 мг $AuCl$ (1.5 мМ, $Q = 1 F$) (№ 94) или 5.1 мг $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (1.5 мМ, $Q = 2 F$) (№ 118) растворяли в воде. $V = 20$ мл. № 130. – Раствор: к 10 мл электролизата, полученного в электролизе № 118 добавили 2.7 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ). $Q = 2 F$. № 131. – Раствор: к 10 мл электролизата, полученного в электролизе № 7 добавили 2.6 мг $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (1.5 мМ). $Q = 2 F$. № 132. – Раствор: 6.3 мг MV^{2+} (2.0 мМ), 83.3 мг ПВП₄₀ (75.0 мМ), 37.8 мг НЦ (0.7 мМ), 58.5 мг $NaCl$ (0.1 М), 2.7 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ) и 2.6 мг $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (1.5 мМ) растворили в воде. $V = 10$ мл. $Q = 4F$. № 133. – Раствор: к 10 мл электролизата, полученного в электролизе № 94 добавили 2.7 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ). $Q = 2 F$. № 134. – Раствор: к 10 мл электролизата, полученного в электролизе № 7 добавили 3.5 мг $AuCl$ (1.5 мМ). $Q = 1F$. № 135. – Раствор: 6.3 мг $MVCl_2$ (2.0 мМ), 83.3 мг ПВП₄₀ (75.0 мМ), 37.8 мг НЦ (0.7 мМ), 58.5 мг $NaCl$ (0.1 М), 2.7 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ) и 3.5 мг $AuCl$ (1.5 мМ) растворили в воде. $V = 10$ мл. $Q = 3F$.

51) № 29, 120, 121, 127-129. Диафрагменный электролиз. $E = -0.80$ В. $Q = 3F$ в расчете на $[RhCl_6]^{3-}$, 2 F в расчете на $[PdCl_4]^{2-}$. Катод – СУ-пластина ($S = \{5.1 \text{ см}^2 (\text{№ } 29); 5.6 \text{ см}^2 (\text{№ } 120); 6.4 \text{ см}^2 (\text{№ } 121); 3.7 \text{ см}^2 (\text{№ } 127); 4.2 \text{ см}^2 (\text{№ } 128); 3.5 \text{ см}^2 (\text{№ } 129)\}$), анод – Pt. № 29, 121 – Раствор: 37.6 мг $MVCl_2$ (3 мМ), 127.8 мг ЦТАХ (10.0 мМ), 298.0 мг KCl (0.1 М) и 10.6 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ) (№ 29) или 26.0 мг K_3RhCl_6 (1.5 мМ) (№ 121) растворили в воде. $V = 40$ мл. № 120. – Раствор: 9.4 мг $MVCl_2$ (3.0 мМ), 6.5 мг K_3RhCl_6 (1.5 мМ), 11.1 мг PVP (10.0 мМ), 74.5 мг KCl (0.1 М) растворили

в воде. $V = 10$ мл. № 127. – Раствор: к 20 мл электролизата, полученного в электросинтезе № 29 добавили 13.0 мг of K_3RhCl_6 (1.5 мМ). № 128. – Раствор: к 20 мл электролизата, полученного в электросинтезе №121 добавили 5.3 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ). № 129. – Раствор: 18.8 мг $MVCl_2$ (3.0 мМ), 5.3 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ), 13.0 мг K_3RhCl_6 (1.5 мМ), 63.9 мг ЦТАХ (10.0 мМ), 149.0 мг KCl (0.1 М) растворили в воде. $V = 20$ мл.

52) № 30, 82, 124-126. Диафрагменный электролиз. $E = -0.80$ В. $Q = 2$ F в расчете на $[PdCl_4]^{2-}$, 1F в расчете на $AgCl$. Катод – СУ-пластина ($S = \{8.4 \text{ см}^2$ (№ 30, 82); 4.3 см^2 (№ 124-126), анод – Pt. № 30, 82. – Раствор: 25.1 мг $MVCl_2$ (2.0 мМ), 958.5 мг ЦТАХ (75.0 мМ), 234.0 мг $NaCl$ (0.1 М) и 10.6 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ) (№ 30) или 10.2 мг $AgNO_3$ (1.5 мМ) (№ 82) растворили в воде. $V = 40$ мл. № 124. – Раствор: к 20 мл электролизата, полученного в электросинтезе № 30 добавили 5.1 мг $AgNO_3$ (1.5 мМ). № 125. – Раствор: к 20 мл электролизата, полученного в электросинтезе № 82 добавили 5.3 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ). № 126. – Раствор: 12.5 мг $MVCl_2$ (2.0 мМ), 5.3 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ), 5.1 мг $AgNO_3$ (1.5 мМ), 479.3 мг (ЦТАХ) (75.0 мМ), 117.0 мг $NaCl$ (0.1 М) растворили в воде. $V = 20$ мл.

53) № 136 - 145. Первая стадия - получение оксидов и оксид-гидроксидов металлов. Бездиафрагменный электролиз. $E = \{-0.90$ В (для Fe Al, Zn, Ti); -0.70 В (для Cu)}. $\bar{\tau} = 5$ ч. Катод – СУ-пластина ($S = 6.00 \text{ см}^2$), анод – Fe-стержень (№ 136, 141, $S = 1.12 \text{ см}^2$, $Q = 2$ F, ВТ = 110%), Al-стержень (№ 137, 142, $S = 1.12 \text{ см}^2$, $Q = 3$ F, ВТ = 112%), Zn-пластина (№ 138, 143, $S = 0.56 \text{ см}^2$, $Q = 2$ F, ВТ = 110%), Cu-проволока (№ 139, 144, $S = 0.75 \text{ см}^2$, $Q = 2$ F, ВТ = 105%), Ti-пластина (№ 140, 145, $S = 1.26 \text{ см}^2$, $Q = 4$ F, ВТ = 110%). Раствор: 278.0 мг Bu_4NCl (0.1 М) растворили в ДМСО. $V = 10$ мл. Количество электричество соответствовало получению 6 мМ (Fe Al, Zn, Ti) или 3 мМ (Cu) раствора металла. В случае Cu раствор дополнительно содержал 6.3 мг MV^{2+} (2 мМ), после электролиза раствор продували воздухом и перемешивали в течение 30 мин. Вторая стадия – получение нанокompозита. Диафрагменный электросинтез. $E = -0.70$ В. $\bar{\tau} = 1$ ч 30 мин. Катод – СУ-пластина ($S = 2.60 \text{ см}^2$), анод – Pt. Раствор: к 5 мл раствора оксида или оксид-гидроксида, полученного в предыдущей стадии добавили 5 мл водного раствора 6.3 мг MV^{2+} (2.0 мМ), 32.0 мг ЦТАХ (10.0 мМ), 2.7 мг $PdCl_2$ (1.5 мМ), 2.6 мг $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (1.5 мМ) (№ 136-140, $Q = 4F$) или 3.5 мг $AuCl$ (1.5 мМ) (№ 141-145, $Q = 3F$). Указаны результирующие концентрации после разбавления.

4.4. Выделение частиц

Основным способом выделения частиц было центрифугирование. НЧ осаждались из электролизата на центрифуге в течение различного времени в зависимости от размера частиц, их склонности к агрегации и седиментации. Далее раствор над осадком удалялся и осадок многократно промывался, сначала растворителями, а затем водой и этиловым спиртом. Для этого

к осадку приливали жидкость, далее частицы диспергировались под действием УЗ, после чего частицы вновь осаждались на центрифуге и раствор над осадком удалялся. В том случае, когда образовывались настолько мелкие частицы, которые в полученной среде не осаждаются на центрифуге, с помощью вакуумного насоса отгоняли растворитель, полученную сухую смесь диспергировали в другом растворителе (вода, этанол) и далее вновь проводили осаждение на центрифуге. В некоторых случаях частицы выделяли с помощью диализа. Электролизат помещали в диализный мешок с порами, пропускающими частицы с массой менее 1000 г/моль. Далее мешок трижды выдерживали в 1 л. бидистиллята при постоянном перемешивании в течении 1 ч. в первый раз и в течение 2 ч. во второй и третий раз.

4.5. Тестирование каталитической активности частиц

4.5.1. Реакция восстановления *n*-нитрофенола борогидридом натрия

Контроль над протеканием каталитического восстановления осуществляли методом УФ-Вид на ранее упомянутых приборах. Реакции проводились в кварцевой кювете ($l = 0.5$ см): к 1.5 мл водного раствора, содержащего 0.1 мМ *n*-нитрофенола и 5 мМ NaBH₄, добавляли аликвоту раствора, полученного после электролиза (2 мкл). Реакцию восстановления отслеживали по изменению спектров УФ-Вид во времени при 295 К.

4.5.2. Реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияуры.

К 6 мл водной дисперсии, содержащей 5 мМ йодбензола, 5 мМ фенилбороновой кислоты и 15 мМ K₂CO₃, добавили полученный при электролизе раствор НЧ-М (1.5 мМ, 0.4 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Продукт экстрагировали этилацетатом. Раствор этилацетата промыли водой, высушили над MgSO₄ и отогнали растворитель при пониженном давлении. Выход бифенила определяли по ¹H ЯМР-спектру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом выполнения диссертационной работы стало создание нового метода синтеза НЧ-М. Оригинальность данного метода заключается в использовании соединений-медиаторов, способных переносить реакцию электрохимического восстановления ионов металлов с поверхности электрода в объем раствора. Если в ранних работах для электрохимического получения НЧ-М в объеме раствора исследователи разрабатывали подходы, в которых решалась задача переноса уже сформировавшихся на электроде частиц металла в раствор, то в методе медиаторного электрохимического синтеза контакт прекурсора НЧ-М с поверхностью электрода исключается или минимизируется, и образование НЧ происходит непосредственно в растворе. Это делает процесс более эффективным и простым в исполнении.

Особенность разработанного метода заключается также в том, что органические соединения (медиаторы) принимают участие в синтезе НЧ-М и их нанокompозитов подобно тому, как металлы и металлокомплексы выполняют роль катализаторов в синтезе органических соединений. Другими словами, в методе медиаторного электросинтеза произошла кардинальная смена привычных ролей.

Методу медиаторного электрохимического синтеза НЧ-М присущи все преимущества электросинтеза перед другими методами синтеза: 1) разделение реакций восстановления и окисления в пространстве исключает загрязнение НЧ-М побочными продуктами реакции; 2) на противозлектроде образуется эквивалентное количество побочного продукта, в то время как при химическом восстановлении использование избыточного количества восстановителя приводит к образованию большего количества отходов; 3) электрохимическая система может быть подобрана таким образом, чтобы на противозлектроде проходил процесс, приводящий к образованию полезного продукта (парный электросинтез); 4) возможность регулирования скорости реакции по любой разумно заданной программе в ходе электролиза путем автоматического управления током электролиза, а также возможность запуска и остановки реакции в любой момент времени за счет включения и выключения электролиза. Кроме этого, осуществление медиаторного электросинтеза в условиях бездиафрагменного электролиза с *in situ* генерированием ионов металла в результате анодного растворения массивного металла является полностью безотходным способом получения НЧ-М и поэтому соответствует принципам «зеленой химии».

На сегодняшний день метод показал свою универсальность в получении стабилизированных НЧ таких металлов, как Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Co, Cu в воде, органических и водно-органических средах. Наибольшее число исследований было выполнено по получению НЧ Pd, Ag и Au, поскольку НЧ этих металлов устойчивы на воздухе и поэтому есть возможность

максимально подробно охарактеризовать полученные частицы. Тем не менее, были получены и обнадеживающие результаты, подтверждающие возможности метода в получении и НЧ более активных металлов. При условии использования стабилизаторов, способных препятствовать взаимодействию поверхностных атомов металла, или вывода частиц из электролизера без контакта с внешней атмосферой, могут быть эффективно получены, выделены и охарактеризованы также и НЧ таких металлов как Cu, Co, Ni и др.

Метод медиаторного электросинтеза функционален и может быть использован для получения НЧ биметаллов, нанокompозитов НЧ-М, а также для выполнения электросинтезов в двухфазных системах жидкость-жидкость.

К настоящему моменту выделяется несколько перспективных направлений развития исследований в рамках темы диссертации, каждое из которых открывает новые возможности для углубления научного понимания и практического применения полученных результатов. Одним из таких направлений является продолжение исследования влияний условий синтеза на характеристики частиц, поиск новых более экологичных и перспективных редокс медиаторов. В дальнейшем планируется использовать метод для получения нанокompозитов с различным сочетанием НЧ-М с другими наноматериалами. Прежде всего представляют интерес нанокompозиты с углеродными материалами (графен, оксид графена), имеющими ключевую значимость для улучшения характеристик топливных элементов. Синтез различного типа нанокompозитов НЧ-М и полиметаллических наночастиц позволит улучшить свойства получаемых частиц и расширить области их применения. Одними из наиболее перспективных направлений применения предполагаемых к получению металлических наноструктур будут катализ, медицина, энергетика и электроника.

Основные выводы и результаты работы:

1. Разработаны научные основы нового эффективного и экологически привлекательного метода получения НЧ металлов и их нанокompозитов в растворе, заключающийся в медиаторном электровосстановлении ионов и комплексов металлов. Выработаны и предложены процедуры доказательства медиаторного электровосстановления ионов и комплексов металлов методом циклической вольтамперометрии, протоколы проведения препаративного электросинтеза в различных режимах (бездиафрагменный, диафрагменный) и условиях. Определены следующие критерии выбора соединения в качестве медиатора для электрохимического синтеза НЧ-М: 1) восстанавливается химически обратимо в доступной области потенциалов; 2) обладает более отрицательным значением равновесного потенциала редокс пары Med_{ox}/Med_{red} относительно

- равновесного потенциала редокс пары $M^{z+}/(M^0)_n$; 3) соединение и его восстановленная форма не адсорбируются на поверхности электрода.
2. Впервые реализовано медиаторное электровосстановление ионов и комплексов металлов для синтеза НЧ металлов с использованием в качестве медиаторов различного класса соединений, способных к обратимому одно- и многоэлектронному переносу: метилвиологена (MV^{2+}), тетравиологеновых каликсрезорцинов ($MVCA-C_n^{8+}$), полимерной НЧ, представляющей собой сополимер тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом $p(MVCA^{8+}\text{-co-St})$, циклобис(паракват-*n*-фенилена) ($CBPQT^{4+}$), молекулярного кислорода, антрацена, фуллеренов (C_{60} , C_{70} , 61-бис(аллил)-61(карбонил)метано[60]фуллерена (MF), N-метил-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)фуллерено- C_{60} -[1,2-с]пирролидина (FP)), металлокомплексов ($[Co(bipy)_3]^{3+}$, $[Co(sep)_3]^{3+}$ и $[Cr(bipy)_3]^{3+}$) и бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-b][1,2,5]оксодиазоло[3,4-f]хиноксалина. Выявлено, что такие соединения, как $MVCA-C_n^{8+}$, $p(MVCA^{8+}\text{-co-St})$, фуллерены, использованные в качестве медиатора, участвуют в стабилизации НЧ металлов.
 3. Универсальность метода медиаторного электрохимического синтеза продемонстрирована получением в объеме раствора стабилизированных НЧ широкого ряда металлов (Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Co, Cu), биметаллических (Pd+Ag, Pd+Rh, Pd+Au) НЧ, а также нанокompозитов монометаллических и биметаллических НЧ с алкиламино-модифицированными силикатными наночастицами, с тетравиологеновыми каликс[4]резорцинами, циклобис(паракват-*n*-фениленом), полимерной наночастицей – сополимером тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом, наноцеллюлозой, фуллеренами, оксидами Cu и оксидо-гидроксидами Fe(II), Zn(II), Co(II), Al (III), Ti(IV) в различных средах - в воде, водно-органических и органических. Установлено, что на характеристики частиц совместно влияют природа металла, природа медиатора, природа стабилизатора, концентрация стабилизатора, среда, режим проведения электросинтеза.
 4. Разработан новый безотходный способ получения НЧ-М (Pd, Ag, Co, Cu) и их нанокompозитов, основанный на медиаторном восстановлении ионов соответствующих металлов, генерированных *in situ* в результате анодного растворения массивного металла в условиях бездиафрагменного электролиза. Такой способ соответствует принципам «зеленой химии».
 5. Разработан новый двухстадийный электрохимический синтез нанокompозитов НЧ-М с оксидами и оксидо-гидроксидами металлов. Первая стадия заключается в генерировании в растворе частиц окисленного металла в результате окисления полученных медиаторным электросинтезом НЧ-М кислородом воздуха (Cu_2O), либо в результате взаимодействия электрохимически генерированного супероксид иона с ионами металлов (Fe(II), Zn(II),

Co(II), Al (III), Ti(IV)). На второй стадии осуществляется медиаторный электросинтез НЧ металлов, устойчивых к окислению кислородом воздуха, в присутствии полученного в растворе частиц окисленного металла.

6. Впервые разработаны схемы медиаторных электрохимических синтезов НЧ металлов (Ag) в двухфазных системах двух несмешивающихся жидкостей. В одном варианте, медиаторный электросинтез НЧ протекает в водной фазе, а в органической фазе осуществляется стабилизация и аккумуляция НЧ металлов. В другом варианте, НЧ металлов образуются на границе раздела фаз из ионов металлов в водной фазе, под действием электрохимически генерированной активной формы медиатора в органической фазе.
7. Впервые установлены каталитические свойства металлосодержащих наноструктур, полученных методом медиаторного электрохимического синтеза, в реакции восстановления *n*-нитрофенола борогидридом натрия (более 130 реакций) и кросс-сочетания фенилбороновой кислоты с йодбензолом в водной среде при комнатной температуре. На каталитическую активность НЧ (средняя концентрация металла составляет 2% от концентрации реагентов) оказывают влияние природа металла, носителя НЧ металлов, природа и концентрация стабилизатора, размер и степень агрегированности полученных НЧ. Определены стратегии повышения каталитической активности наноструктур различных металлов, получаемых методом медиаторного электрохимического синтеза.

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- АОТ – диоктилсульфосукцинат натрия
- бipy – бипиридин
- BIQOQ - Бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-b][1,2,5]оксодиазоло[3,4-f]хиноксалин
- cat - катализатор
- СВРQT⁴⁺ - циклобис(паракват-*n*-фенилен)
- Fc- ферроцен
- FP - N-метил-2-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)фуллерено-C₆₀-[1,2-с]пирролидин
- EDX- энергодисперсионная спектроскопия
- M@ – НЧ-М, инкапсулированные в оболочке стабилизатора
- Med – медиатор
- Med_{red} – восстановленная форма медиатора
- Med_{ox} – окисленная форма медиатора
- MF - 61-бис(аллил)-61(карбонил)метано [60]фуллерен
- MV²⁺ - метилвиологен, паракват
- MVCA⁸⁺, MVCA-C_n⁸⁺ - тетравиологеновые каликс[4]резорцины, n=1 с метильными, n=5 с пентильными, n=10 с децильными радикалами в резорцинольных циклах
- p*(MVCA⁸⁺-*co*-St) – сополимер тетравиологенового каликсрезорцина со стиролом
- sep – сепулкрат
- SiO₂ – силикатные НЧ
- SiO₂-NHR-алкиламиномодифицированные НЧ
- St – стиролциклическа
- АН – ацетонитрил
- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- BT – выход по току
- ДМСО – диметилсульфоксид
- ДМФА – диметилформамид
- ДСР – динамическое светорассеяние
- ДХБ - *o*-дихлорбензол
- масс.- массивный
- нас.к.э. – насыщенный каломельный электрод
- НФ - *n*-нитрофенол
- НЦ – наноцеллюлоза
- НЧ – наночастица

НЧ-М – наночастицы металлов

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПВП₄₀ - поли(N-винилпирролидон) – с молекулярной массой 40000

ПВП₁₃₀₀ - поли(N-винилпирролидон) – с молекулярной массой 1300000

ПРД – порошковая рентгеновская дифракция

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СУ – стеклоуглерод

СТЭМ – сканирующая трансмиссионная электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

УЗ – ультразвук, ультразвуковой

УФ-Вид – спектроскопия УФ-видимой области

ЦВА – циклическая вольтамперометрия, циклическая вольтамперограмма

ЦТА⁺ – катион цетилтриметиламмония

ЦТАХ – хлорид цетилтриметиламмония

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М. : Химия, 2000. – 671 с.
2. Рыжонков, Д.И. Наноматериалы / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э. Дзидзигури. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.
3. Суздалев, И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. – М. : КомКнига, 2006. – 592 с.
4. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. – М. : Техносфера, 2010. – 352 с.
5. Arora, S. Nanotoxicology and in vitro studies: The need of the hour / S. Arora, J.M. Rajwade, K.M. Paknikar // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 2012. – Vol. 258. – P. 151–165.
6. Vance, M.E. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory / M.E. Vance, T. Kuiken, E.P. Vejerano, S.P. McGinnis, M.F. Hochella Jr., D. Rejeski, M.S. Hull. // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 6. – P. 1769–1780.
7. Marambio-Jones, C. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment / C. Marambio-Jones, E.M.V. Hoek // *J. Nanoparticle Res.* – 2010. – Vol. 12. – № 5. – P. 1531–1551.
8. Zhang, L. Nanoparticles in medicine: therapeutic applications and developments / L. Zhang, F. Gu, J. Chan, A. Wang, R. Langer, O. Farokhzad // *Clin. Pharmacol. Ther.* – 2008. – Vol. 83. – № 5. – P. 761–769.
9. Singh, P. Gold nanoparticles in diagnostics and therapeutics for human cancer / P. Singh, S. Pandit, V.R.S.S. Mokkapati, A. Garg, V. Ravikumar, I. Mijakovic // *Int. J. Mol. Sci.* – 2018. – Vol. 19. – № 7. – P. 1979.
10. Pacioni, N.L. Synthetic routes for the preparation of silver nanoparticles. Chapter in the book "Silver Nanoparticle Appl.: Engineering Materials" / N.L. Pacioni, C.D. Borsarelli, V. Rey, A.V. Veglia // ed. by E.I. Alarcon, M. Griffith, K.I. Udekwu. – Springer International Publishing, 2015. – P. 13–46.
11. Rajput, N. Methods of preparation of nanoparticles – A review / N. Rajput // *Int. J. Adv. Eng. Technol.* – 2015. – Vol. 7. – № 4. – P. 1806–1811.
12. Swathy, B.A. Review on metallic silver nanoparticles / B.A. Swathy // *IOSR J. Pharm.* – 2014. – Vol. 4. – P. 38–44.
13. Horikoshi, S. Introduction to nanoparticles. Chapter in the book "Microwaves in Nanoparticle Synthesis" / S. Horikoshi, N. Serpone // ed. by S. Horikoshi, N. Serpone. – 1st ed. – Wiley, 2013. – P. 1–24.

14. Ahmed, S. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise / S. Ahmed, M. Ahmad, B.L. Swami, S. Ikram // *J. Adv. Res.* – 2016. – Vol. 7. – № 1. – P. 17–28.
15. Burlec, A.F. Current overview of metal nanoparticles' synthesis, characterization, and biomedical applications, with a focus on silver and gold nanoparticles / A.F. Burlec, A. Corciova, M. Boev, D. Batir-Marin, C. Mircea, O. Cioanca, G. Danila, M. Danila, A.F. Bucur, M. Hancianu // *Pharmaceuticals.* – 2023. – Vol. 16. – № 10. – P. 1410.
16. Rane, A.V. Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. Chapter in the book "Synthesis of inorganic nanomaterials" / A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas. – Woodhead Publishing, 2018. – C. 121–139.
17. Gurentsov, E.V. Study of evaporation of laser-heated iron–carbon nanoparticles using analysis of thermal radiation / E.V. Gurentsov, A.V. Eremin, S.A. Musikhin // *Tech. Phys.* – 2019. – Vol. 64. – № 8. – P. 1133–1139.
18. Nucciarelli, F. High ultraviolet absorption in colloidal gallium nanoparticles prepared from thermal evaporation / F. Nucciarelli, I. Bravo, S. Catalan-Gomez, L. Vázquez, E. Lorenzo, J. Pau // *Nanomaterials.* – 2017. – Vol. 7. – № 7. – P. 172.
19. Kozhemyakin, G.N. Formation of indium nanoparticles by thermal evaporation / G.N. Kozhemyakin, S.A. Kiiko, O.E. Bryl // *Crystallogr. Rep.* – 2019. – Vol. 64. – № 3. – P. 457–460.
20. Han, G. Thermal evaporation synthesis of vertically aligned Zn₂SnO₄/ZnO radial heterostructured nanowires array / G. Han, M. Kang, Y. Jeong, S. Lee, I. Cho // *Nanomaterials.* – 2021. – Vol. 11. – № 6. – P. 1500.
21. Onda, K. Numerical study on the evaporation process of feedstock powder under transient states in pulse-modulated induction thermal plasmas for nanoparticle synthesis / K. Onda, Y. Tanaka, K. Akashi, R. Furukawa, Y. Nakano, T. Ishijima, Y. Uesugi, S. Sueyasu, S. Watanabe, K. Nakamura // *J. Phys. Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 53. – № 32. – P. 325201.
22. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Учебное пособие / А.И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 426 с.
23. Kotov, Y.A. Electric Explosion of Wires as a Method for Preparation of Nanopowders / Y.A. Kotov // *J. Nanoparticle Res.* – 2003. – Vol. 5. – № 5/6. – P. 539–550.
24. Morozov, Yu.G. Electric field-assisted levitation-jet aerosol synthesis of Ni/NiO nanoparticles / Yu.G. Morozov, O.V. Belousova, M.V. Kuznetsov, D. Ortega, I.P. Parkin // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – № 22. – P. 11214.
25. Markov, A.N. Direct synthesis of Al, Mg, Ni, and Ti nanoparticles by induction flow levitation technique / A.N. Markov, A.V. Vorotyntsev, A.A. Kapinos, A.N. Petukhov, V.I. Pryakhina,

O.V. Kazarina, A.A. Atlaskin, K.V. Otvagina, V.M. Vorotyntsev, I.V. Vorotyntsev // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2020. – Т. 24. – № 10. – С. 7929–7941.

26. Теплоухов, А.А. Основы синтеза наносистем / А.А. Теплоухов, Н.А. Семенюк, Д.А. Полонянкин. – Омск: ОмГТУ, 2020. – 120 с.

27. Новое в технологии получения материалов / под ред. Ю.А. Осипьян, А. Хауфф. – М. : Машиностроение, 1990. – 448 с.

28. Joy, J. Recent developments on the synthesis of nanocomposite materials via ball milling approach for energy storage applications / J. Joy, A. Krishnamoorthy, A. Tanna, V. Kamathe, R. Nagar, S. Srinivasan // Appl. Sci. – 2022. – Vol. 12. – № 18. – P. 9312.

29. Amrute, A.P. Mechanochemical Synthesis of Catalytic Materials / A.P. Amrute, J. De Bellis, M. Felderhoff, F. Schüth // Chem. – Eur. J. – 2021. – Vol. 27. – № 23. – P. 6819–6847.

30. Van Ommen, J.R. Fluidization of nanopowders: a review / J.R. Van Ommen, J.M. Valverde, R. Pfeffer // J. Nanoparticle Res. – 2012. – Vol. 14. – № 3. – P. 737.

31. Lassègue, P. Fluidized bed chemical vapor deposition of copper nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes / P. Lassègue, L. Noé, M. Monthieux, B. Caussat // Surf. Coat. Technol. – 2017. – Vol. 331. – P. 129–136.

32. Биологические эффекты наночастиц металлов / Е.М. Егорова, А.А. Кубатиев, В.И. Швец. – М. : Наука, 2014. – 350 с.

33. Faraday, M. Experimental relations of gold (and other metals) to light / M. Faraday // Philos. Trans Roy Soc L. – 1857. – Vol. 147 – P. 145–181.

34. Kvittek, L. Physicochemical aspects of metal nanoparticle preparation. Chapter in the book "Engineered Nanomaterials - Health and Safety" / L. Kvittek, R. Pucek, A. Panacek, J. Soukupova // ed. by S. Marius Avramescu, K. Akhtar, I. Fierascu, S. Bahadar Khan, F. Ali, A. M. Asiri. – IntechOpen, 2020. – P. 1–31.

35. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data / ed. by W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno. – London: CRC Press, 2015. – 2652 p.

36. Electrochemical data : a handbook for electrochemists in industry and universities / D. Dobos. – Amsterdam; New York: Isevier Scientific Pub. Co., 1975. – 339 p.

37. Polak, J. Structure/Redox potential relationship of simple organic compounds as potential precursors of dyes for laccase-mediated transformation / J. Polak, A. Jarosz-Wilkolazka // Biotechnol. Prog. – 2012. – Vol. 28. – № 1. – P. 93–102.

38. Rodrigues, T.S. Synthesis of colloidal metal nanocrystals: a comprehensive review on the reductants / T.S. Rodrigues, M. Zhao, T. Yang, K.D. Gilroy, A.G.M. da Silva, P.H.C. Camargo, Y. Xia // Chem. – Eur. J. – 2018. – Vol. 24. – № 64. – P. 16944–16963.

39. Holade, Y. Electrocatalytic and electroanalytic investigation of carbohydrates oxidation on gold-based nanocatalysts in alkaline and neutral pHs / Y. Holade, A.B. Engel, K. Servat, T.W. Napporn, C. Morais, S. Tingry, D. Cornu, K.B. Kokoh // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – Vol. 165. – № 9. – P. H425–H436.
40. Badawy, S.M. Synthesis, characterization and catalytic activity of Cu/Cu₂O nanoparticles prepared in aqueous medium / S.M. Badawy, R.A. El-Khashab, A.A. Nayl // *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* – 2015. – Vol. 10. – № 2. – P. 169–174.
41. Ong, H.R. Synthesis of copper nanoparticles at room temperature using hydrazine in glycerol / H.R. Ong, M.R. Khan, R. Ramli, R.M. Yunus // *Appl. Mech. Mater.* – 2013. – Vol. 481. – P. 21–26.
42. Tatarchuk, V.V. Kinetic factors in the synthesis of silver nanoparticles by reduction of Ag⁺ with hydrazine in reverse micelles of Triton N-42 / V.V. Tatarchuk, A.P. Sergievskaya, T.M. Korda, I.A. Druzhinina, V.I. Zaikovskiy // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol. 25. – № 18. – P. 3570–3579.
43. Vanitha, G. Systematic investigation on hydrazine hydrate assisted reduction of silver nanoparticles and its antibacterial properties / G. Vanitha, K. Rajavel, G. Boopathy, V. Veeravazhuthi and P. Neelamegam // *Inorg. Nano-Met. Chem.* – 2017. – Vol. 47. – № 5. – P. 761–767.
44. Eluri, R. Synthesis of nickel nanoparticles by hydrazine reduction: mechanistic study and continuous flow synthesis / R. Eluri, B. Paul // *J. Nanoparticle Res.* – 2012. – Vol. 14. – № 4. – P. 800.
45. Cid, A. Synthesis, characterization, and potential applications of transition metal nanoparticles / A. Cid, J. Simal-Gandara // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2020. – Vol. 30. – № 4. – P. 1011–1032.
46. Creighton, J.A. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength / J.A. Creighton, C.G. Blatchford, M.G. Albrecht // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* – 1979. – Vol. 75. – P. 790–798.
47. Dragieva, I. Synthesis, properties and applications of nanoparticles produced by the borohydride reduction process / I. Dragieva, G. Ivanova, S. Bliznakov, E. Lefterova, Z. Stoynov, I. Markova, M. Pankova // *Phys. Chem. Glas.* – 2000. – Vol. 41. – № 5. – P. 264–266.
48. Banne, S.V. Synthesis and characterization of silver nano particles for EDM applications / S.V. Banne, M.S. Patil, R.M. Kulkarni, S.J. Patil // *Mater. Today Proc.* – 2017. – Vol. 4. – № 11. – P. 12054–12060.
49. Philip, D. Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles / D. Philip // *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2008. – Vol. 71. – № 1. – P. 80–85.
50. Jiang, X.C. Role of citric acid in the formation of silver nanoplates through a synergistic reduction approach / X.C. Jiang, C.Y. Chen, W.M. Chen, A.B. Yu // *Langmuir.* – 2010. – Vol. 26. – № 6. – P. 4400–4408.

51. Wulandari, P. Characterization of citrates on gold and silver nanoparticles / P. Wulandari, T. Nagahiro, N. Fukada, Y. Kimura, M. Niwano, K. Tamada // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 438. – P. 244–248.
52. Евдокимов, А.А. Получение и исследование наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям / А.А. Евдокимов, В.О. Вальднер, Е.Д. Мишина; под ред. А.С. Сигов. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 146 с.
53. Agunloye, E. A model for the formation of gold nanoparticles in the citrate synthesis method / E. Agunloye, L. Panariello, A. Gavriilidis, L. Mazzei // *Chem. Eng. Sci.* – 2018. – Vol. 191. – P. 318–331.
54. Agunloye, E. A mathematical investigation of the Turkevich organizer theory in the citrate method for the synthesis of gold nanoparticles / E. Agunloye, A. Gavriilidis, L. Mazzei // *Chem. Eng. Sci.* – 2017. – Vol. 173. – P. 275–286.
55. Shi, L. How does the size of gold nanoparticles depend on citrate to gold ratio in Turkevich synthesis? Final answer to a debated question / L. Shi, E. Buhler, F. Boué, F. Carn // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 492. – P. 191–198.
56. Pinto, V.V. Long time effect on the stability of silver nanoparticles in aqueous medium: Effect of the synthesis and storage conditions / V.V. Pinto, M.J. Ferreira, R. Silva, H.A. Santos, F. Silva, C.M. Pereira // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* – 2010. – Vol. 364. – № 1–3. – P. 19–25.
57. Palencia, M.S. Effect of capping agent and diffusivity of different silver nanoparticles on their antibacterial properties / M.S. Palencia, M.E. Berrio, S.L. Palencia // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2017. – Vol. 17. – № 8. – P. 5197–5204.
58. Landage, S. Synthesis of nanosilver using chemical reduction methods / S. Landage, A. Wasif, P. Dhuppe // *Int. J. Adv. Res. Eng. Appl. Sci.* – 2014. – Vol. 3. – № 5. – P. 14–22.
59. Pris, M. Influence of different parameters on wet synthesis of silver nanoparticles: dissertation PhD / Miran Pris. – Enschede., 2014. – 43 p.
60. Kettemann, F. Missing piece of the mechanism of the turkevich method: the critical role of citrate protonation / F. Kettemann, A. Birnbaum, S. Witte, M. Wuithschick, N. Pinna, R. Kraehnert, K. Rademann, J. Polte // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28. – № 11. – P. 4072–4081.
61. Muangnapoh, T. Facile strategy for stability control of gold nanoparticles synthesized by aqueous reduction method / T. Muangnapoh, N. Sano, S.-I. Yusa, N. Viriya-empikul, T. Charinpanitkul // *Curr. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 10. – № 2. – P. 708–714.
62. Khorasani-Motlagh, M. A new reduction route for the synthesis of nanoscale metals and metal oxides with ascorbic acid at low temperature / M. Khorasani-Motlagh, M. Noroozifar, H. Shahroosvand // *J. Iran. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 7. – № S2. – P. S113–S122.

63. Xiong, J. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using l-ascorbic acid / J. Xiong, Y. Wang, Q. Xue, X. Wu // *Green Chem.* – 2011. – Vol. 13. – № 4. – P. 900–904.
64. Sau, T.K. Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution / T.K. Sau, C.J. Murphy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – № 28. – P. 8648–8649.
65. Odoom-Wubah, T. Ascorbic acid assisted bio-synthesis of Pd-Pt nanoflowers with enhanced electrochemical properties. / T. Odoom-Wubah, Z. Li, Z. Lin, T. Tang, D. Sun, J. Huang, Q. Li // *Electrochim. Acta.* – 2017. – Vol. 228. – P. 474–482.
66. Parapat, R.Y. Particle shape optimization by changing from an isotropic to an anisotropic nanostructure: preparation of highly active and stable supported Pt catalysts in microemulsions / R.Y. Parapat, M. Wijaya, M. Schwarze, S. Selve, M. Willinger, R. Schomäcker // *Nanoscale.* – 2013. – Vol. 5. – № 2. – P. 796–805.
67. He, F. One-step “green” synthesis of Pd Nanoparticles of controlled size and their catalytic activity for trichloroethene hydrodechlorination / F. He, J. Liu, C.B. Roberts, D. Zhao // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 48. – № 14. – P. 6550–6557.
68. Sultanova, E.D. High catalytic activity of palladium nanoparticle clusters supported on a spherical polymer network / E.D. Sultanova, V.V. Salnikov, R.K. Mukhitova, Y.F. Zuev, Y.N. Osin, L.Ya. Zakharova, A.Y. Ziganshina, A.I. Konovalov // *Chem. Commun.* – 2015. – Vol. 51. – № 68. – P. 13317–13320.
69. Nadagouda, M.N. A greener synthesis of core (Fe, Cu)-shell (Au, Pt, Pd, and Ag) nanocrystals using aqueous vitamin C / M.N. Nadagouda, R.S. Varma // *Cryst. Growth Des.* – 2007. – Vol. 7. – № 12. – P. 2582–2587.
70. Fievet, F. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles / F. Fievet, J.P. Lagier, B. Blin // *Solid State Ionics.* – 1989. – Vol. 32/33. – P. 198–205.
71. Wiley, B. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver / B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia // *Chem. – Eur. J.* – 2005. – Vol. 11. – № 2. – P. 454–463.
72. Tao, A.R. Shape control of colloidal metal nanocrystals / A.R. Tao, S. Habas, P. Yang // *Small.* – 2008. – Vol. 4. – № 3. – P. 310–325.
73. Xia, Y. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? / Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48. – № 1. – P. 60–103.
74. Tao, A. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures/ A. Tao, P. Sinsersuksakul, P. Yang // *Angew. Chem.* – 2006. – Vol. 118. – № 28. – P. 4713–4717.

75. Sun, Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles / Y. Sun, Y. Xia // *Science*. – 2002. – Vol. 298. – P. 2176–2179.
76. Song, H. Pt nanocrystals: shape control and Langmuir–Blodgett monolayer formation / H. Song, F. Kim, S. Connor, G.A. Somorjai, P. Yang // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109. – № 1. – P. 188–193.
77. Kim, F. Platonic gold nanocrystals / F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P. Yang // *Angew. Chem.* – 2004. – Vol. 116. – № 28. – P. 3759–3763.
78. Wang, Y. Use of reduction rate as a quantitative knob for controlling the twin structure and shape of palladium nanocrystals / Y. Wang, H.-C. Peng, J. Liu, C.Z. Huang, Y. Xia // *Nano Lett.* – 2015. – Vol. 15. – № 2. – P. 1445–1450.
79. Pastoriza-Santos, I. *N,N*-Dimethylformamide as a reaction medium for metal nanoparticle synthesis / I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – Vol. 19. – № 5. – P. 679–688.
80. Gao, Y. Studies on silver nanodecahedrons synthesized by PVP-assisted *N,N*-dimethylformamide (DMF) reduction / Y. Gao, P. Jiang, L. Song, J.X. Wang, L.F. Liu, D.F. Liu, Y.J. Xiang, Z.X. Zhang, X.W. Zhao, X.Y. Dou, S.D. Luo, W.Y. Zhou, S.S. Xie // *J. Cryst. Growth*. – 2006. – Vol. 289. – № 1. – P. 376–380.
81. Wang, D. A new shape of gold nanocrystals: singly twinned squashed dodecahedron / D. Wang, Y. Liu, T. You // *CrystEngComm*. – 2010. – Vol. 12. – № 12. – P. 4028–4030.
82. Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М. : МГУ, 2003. – 288 с.
83. Henglein, A. Colloid surface chemistry. Chapter in the book "Radiative decay engineering" / A. Henglein // ed. by C.D. Geddes, J.R. Lakowicz. – Boston, MA: Springer US, 2005. – P. 101–133.
84. Ершов, Б.Г. Кинетика, механизм и интермедиаты некоторых радиационно-химических реакций в водных растворах / Б.Г. Ершов // *Успехи Химии*. – 2004. – Т. 73. – № 1. – С. 107–120.
85. Xu, G. Preparation and characterization of stable monodisperse silver nanoparticles via photoreduction / G. Xu, X. Qiao, X. Qiu, J. Chen // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* – 2008. – Vol. 320. – № 1–3. – P. 222–226.
86. Karpov, S.V. Evolution of optical spectra of silver hydrosols during the photostimulated aggregation of the disperse phase / S.V. Karpov, A.K. Popov, V.V. Slabko, G.B. Shevnina // *Colloid J. Russ. Acad. Sci.* – 1995. – Т. 57 – № 2 – С. 183–189.
87. Takeuchi, Y. Colloidal stability of gold nanoparticles in 2-propanol under laser irradiation / Y. Takeuchi, T. Ida, K. Kimura // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – Vol. 101. – № 8. – P. 1322–1327.

88. Sakamoto, M. Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism / M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* – 2009. – Vol. 10. – № 1. – P. 33–56.
89. Ершов, Б.Г. Ионы металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления в водных растворах: получение и свойства / Б.Г. Ершов // *Успехи Химии.* – 1997. – Т. 66. – № 2. – С. 103–116.
90. Remita, S. Bimetallic Ag-Pt and Au-Pt aggregates synthesized by radiolysis / S. Remita, M. Mostafavi, M.O. Delcourt // *Radiat. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 47. – № 2. – P. 275–279.
91. Treguer, M. Dose Rate effects on radiolytic synthesis of gold–silver bimetallic clusters in solution / M. Treguer, C. De Cointet, H. Remita, J. Khatouri, M. Mostafavi, J. Amblard, J. Belloni, R. De Keyzer // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102. – № 22. – P. 4310–4321.
92. Klimov, D.I. Radiation-induced preparation of bimetallic nanoparticles in the films of interpolyelectrolyte complexes / D.I. Klimov, E.A. Zezina, S.B. Zezin, M. Yang, F. Wang, V.I. Shvedunov, V.I. Feldman, A.A. Zezin // *Radiat. Phys. Chem.* – 2018. – Vol. 142. – P. 65–69.
93. Brust, M. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system / M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1994. – № 7. – P. 801–802.
94. Hamamoto, M. Synthesis of gold nanoparticles dispersion in toluene using immiscible fluid flow in microfluidic device / M. Hamamoto, Y. Liang, H. Yagyu // *Electron. Commun. Jpn.* – 2019. – Vol. 102. – № 9. – P. 48–54.
95. Brust, M. Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles / M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D.J. Schiffrin, C. Kiely // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1995. – № 16. – P. 1655–1656.
96. Vorobyova, S.A. Colloidal gold, prepared by interphase reduction / S.A. Vorobyova, N.S. Sobal, A.I. Lesnikovich // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* – 2001. – Vol. 176. – № 2–3. – P. 273–277.
97. Chen, Y. Novel phase-transfer preparation of monodisperse silver and gold nanoparticles at room temperature / Y. Chen, X. Wang // *Mater. Lett.* – 2008. – Vol. 62. – № 15. – P. 2215–2218.
98. Vorobyova, S.A. Preparation of silver nanoparticles by interphase reduction / S.A. Vorobyova, A.I. Lesnikovich, N.S. Sobal // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* – 1999. – Vol. 152. – № 3. – P. 375–379.
99. Dadgostar, N. Colloidal synthesis of copper nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system / N. Dadgostar, S. Ferdous, D. Henneke // *Mater. Lett.* – 2010. – Vol. 64. – № 1. – P. 45–48.
100. Kinhal, K.V. Simultaneous synthesis and separation of nanoparticles using aqueous two-phase systems / K.V. Kinhal, S. Sinha, A. Ravisankar, N.P. Bhatt, S. Pushpavanam // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2020. – Vol. 8. – № 7. – P. 3013–3025.

101. Wen, J. Preparation of copper nanoparticles in a water/oleic acid mixed solvent via two-step reduction method / J. Wen, J. Li, S. Liu, Q. Chen // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* – 2011. – Vol. 373. – № 1–3. – P. 29–35.
102. Hamamoto, M. Two-phase Brust-Schiffrin synthesis of gold nanoparticles dispersion in organic solvent on glass microfluidic device / M. Hamamoto, H. Yagyu // *2017 IEEE 17th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO) – Pittsburgh, PA, USA: IEEE, 2017.* – P. 632–635.
103. Chai, O.J.H. Unraveling the mechanism of the Brust-Schiffrin formation of Au₂₅(SR)₁₈ through Mass Spectrometry / O.J.H. Chai, J. Xie // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2024. – Vol. 15. – № 19. – P. 5137–5142.
104. Товстун, С.А. Получение наночастиц в обратных микроэмульсиях / С.А. Товстун, В.Ф. Разумов // *Успехи Химии.* – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 996–1012.
105. Egorova, E.M. Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin / E.M. Egorova, A.A. Revina // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* – 2000. – Vol. 168. – № 1. – P. 87–96.
106. Pileni, M.P. Nanosized particles made in colloidal assemblies / M.P. Pileni // *Langmuir.* – 1997. – Vol. 13. – № 13. – P. 3266–3276.
107. Capek, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions / I. Capek // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 110. – № 1–2. – P. 49–74.
108. Eastoe, J. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles / J. Eastoe, M.J. Hollamby, L. Hudson // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 128–130. – P. 5–15.
109. Uskoković, V. Reverse micelles: inert nano-reactors or physico-chemically active guides of the capped reactions / V. Uskoković, M. Drogenik // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2007. – Vol. 133. – P. 23–34.
110. Gutierrez, J.A. Modified reverse micelle method as facile way to obtain several gold nanoparticle morphologies / J.A. Gutierrez, J.J. Silber, R.D. Falcone, N.M. Correa // *J. Mol. Liq.* – 2021. – Vol. 331. – P. 115709.
111. Das, A. Mechanistic investigations of growth of anisotropic nanostructures in reverse micelles / A. Das, N. Yadav, S. Manchala, M. Bungla, A.K. Ganguli // *ACS Omega.* – 2021. – Vol. 6. – № 2. – P. 1007–1029.
112. Swisher, J.H. Nanoreactors for particle synthesis / J.H. Swisher, L. Jibril, S.H. Petrosko, C.A. Mirkin // *Nat. Rev. Mater.* – 2022. – Vol. 7. – С. 428–448.
113. Syah, R. Nanoreactors: properties, applications and characterization / R. Syah, M. Zahar, K. Ehsan // *Int. J. Chem. React. Eng.* – 2021. – Vol. 19. – № 10. – С. 981–1007.

114. Крутяков, Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // *Успехи Химии*. – 2008. – Т. 77. – № 3. – С. 242–269.
115. Tovstun, S.A. On the composition fluctuations of reverse micelles / S.A. Tovstun, V.F. Razumov // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 351. – № 2. – P. 485–492.
116. Zhang, W. Synthesis of silver nanoparticles—Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion / W. Zhang, X. Qiao, J. Chen // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2007. – Vol. 142. – № 1. – P. 1–15.
117. Salem, S.S. Green synthesis of metallic nanoparticles and their prospective biotechnological applications: an overview / S.S. Salem, A. Fouda // *Biol. Trace Elem. Res.* – 2021. – Vol. 199. – № 1. – P. 344–370.
118. Vaseghi, Z. Green methods for the synthesis of metal nanoparticles using biogenic reducing agents: a review / Z. Vaseghi, A. Nematollahzadeh, O. Tavakoli // *Rev. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 34. – № 4. – P. 529–559.
119. Abuzeid, H.M. Green synthesis of nanoparticles and their energy storage, environmental, and biomedical applications / H.M. Abuzeid, C.M. Julien, L. Zhu, A.M. Hashem // *Crystals*. – 2023. – Vol. 13. – P. 1576.
120. Singh, J. ‘Green’ synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation / J. Singh, T. Dutta, K.-H. Kim, M. Rawat, P. Samddar, P. Kumar // *J. Nanobiotechnology*. – 2018. – Vol. 16. – № 1. – P. 84.
121. Govindaraju, K. Silver, gold and bimetallic nanoparticles production using single-cell protein (*Spirulina platensis*) Geitler / K. Govindaraju, S.K. Basha, V.G. Kumar, G. Singaravelu // *J. Mater. Sci.* – 2008. – Vol. 43. – № 15. – P. 5115–5122.
122. Scarano, G. Characterization of cadmium- and lead- phytochelatin complexes formed in a marine microalga in response to metal exposure / G. Scarano, E. Morelli // *Biometals*. – 2002. – Vol. 15. – P. 145–151.
123. Scarano, G. Properties of phytochelatin-coated CdS nanocrystallites formed in a marine phytoplanktonic alga (*Phaeodactylum tricornutum*, Bohlin) in response to Cd / G. Scarano, E. Morelli // *Plant Sci.* – 2003. – Vol. 165. – № 4. – P. 803–810.
124. Rautaray, D. Biosynthesis of CaCO₃ crystals of complex morphology using a fungus and an actinomycete / D. Rautaray, A. Ahmad, M. Sastry // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – № 48. – P. 14656–14657.
125. Shaligram, N.S. Biosynthesis of silver nanoparticles using aqueous extract from the compactin producing fungal strain / N.S. Shaligram, M. Bule, R. Bhambure, R.S. Singhal, S.K. Singh, G. Szakacs, A. Pandey // *Process Biochem.* – 2009. – Vol. 44. – № 8. – P. 939–943.

126. Basavaraja, S. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium semitectum* / S. Basavaraja, S.D. Balaji, A. Lagashetty, A.H. Rajasab, A. Venkataraman // *Mater. Res. Bull.* – 2008. – Vol. 43. – № 5. – P. 1164–1170.
127. Vigneshwaran, N. Biological synthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus flavus* / N. Vigneshwaran, N.M. Ashtaputre, P.V. Varadarajan, R.P. Nachane, K.M. Paralikar, R.H. Balasubramanya // *Mater. Lett.* – 2007. – Vol. 61. – № 6. – P. 1413–1418.
128. Kowshik, M. Microbial synthesis of semiconductor CdS nanoparticles, their characterization, and their use in the fabrication of an ideal diode / M. Kowshik, N. Deshmukh, W. Vogel, J. Urban, S.K. Kulkarni, K.M. Paknikar // *Biotechnol. Bioeng.* – 2002. – Vol. 78. – № 5. – P. 583–588.
129. Lengke, M.F. Biosynthesis of silver nanoparticles by filamentous cyanobacteria from a silver(I) nitrate complex / M.F. Lengke, M.E. Fleet, G. Southam // *Langmuir.* – 2007. – Vol. 23. – № 5. – P. 2694–2699.
130. Shahverdi, A.R. Rapid synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of Enterobacteria: A novel biological approach / A.R. Shahverdi, S. Minaeian, H.R. Shahverdi, H. Jamalifar, A.-A. Nohi // *Process Biochem.* – 2007. – Vol. 42. – № 5. – P. 919–923.
131. Nanda, A. Biosynthesis of silver nanoparticles from *Staphylococcus aureus* and its antimicrobial activity against MRSA and MRSE / A. Nanda, M. Saravanan // *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* – 2009. – Vol. 5. – № 4. – P. 452–456.
132. Agnihotri, M. Biosynthesis of gold nanoparticles by the tropical marine yeast *Yarrowia lipolytica* NCIM 3589 / M. Agnihotri, S. Joshi, A.R. Kumar, S. Zinjarde, S. Kulkarni // *Mater. Lett.* – 2009. – Vol. 63. – № 15. – P. 1231–1234.
133. Inbakandan, D. Biosynthesis of gold nanoparticles utilizing marine sponge *Acanthella elongata* (Dendy, 1905) / D. Inbakandan, R. Venkatesan, S. Ajmal Khan // *Colloids Surf. B Biointerfaces.* – 2010. – Vol. 81. – № 2. – P. 634–639.
134. Chen, W. Preparation and characterization of noble metal nanocolloids by silk fibroin in situ reduction / W. Chen // *Sci. China Ser. B.* – 2003. – Vol. 46. – № 4. – P. 330.
135. Anshup growth of gold nanoparticles in human cells / Anshup, J.S. Venkataraman, C. Subramaniam, R.R. Kumar, S. Priya, T.R.S. Kumar, R.V. Omkumar, A. John, T. Pradeep // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21. – № 25. – P. 11562–11567.
136. Harris, A.T. On the formation and extent of uptake of silver nanoparticles by live plants / A.T. Harris, R. Bali // *J. Nanoparticle Res.* – 2008. – Vol. 10. – № 4. – P. 691–695.
137. Gardea-Torresdey, J.L. Formation and growth of Au nanoparticles inside live Alfalfa plants / J.L. Gardea-Torresdey, J.G. Parsons, E. Gomez, J. Peralta-Videa, H.E. Troiani, P. Santiago, M.J. Yacaman // *Nano Lett.* – 2002. – Vol. 2. – № 4. – P. 397–401.

138. Manceau, A. Formation of metallic copper nanoparticles at the soil–root interface / A. Manceau, K.L. Nagy, M.A. Marcus, M. Lanson, N. Geoffroy, T. Jacquet, T. Kirpichtchikova // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 42. – № 5. – P. 1766–1772.
139. Makarov, V.V. “Green” Nanotechnologies: Synthesis of metal nanoparticles using plants / V.V. Makarov, A.J. Love, O.V. Sinitsyna, S.S. Makarova, I.V. Yaminsky, M.E. Taliansky, N.O. Kalinina // *Acta Naturae.* – 2014. – Vol. 6 – № 1 – P. 35–44.
140. Antunes Filho, S. Biosynthesis of nanoparticles using plant extracts and essential oils / S. Antunes Filho, M.S. Dos Santos, O.A.L. Dos Santos, B.P. Backx, M.-L. Soran, O. Opriş, I. Lung, A. Stegarescu, M. Bououdina // *Molecules.* – 2023. – Vol. 28. – № 7. – P. 3060.
141. Сухотин, А.М. Справочник по электрохимии / А.М. Сухотин. – Ленинград: Химия, 1981. – 488 с.
142. Budevski, E. Electrochemical phase formation and growth / E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz. – New York: Wiley-VCH, 1996. – 410 с.
143. Milchev, A. Electrocrystallization: fundamentals of nucleation and growth / A. Milchev. – New York: Springer, 2002. – 265 с.
144. Paunovic, M. Fundamentals of electrochemical deposition / M. Paunovic, M. Schlesinger. – 1st ed. – New Jersey: Wiley, 2006. – 368 p.
145. Electrocrystallization in nanotechnology / ed. by G. Staikov. – 1st ed. – Weinheim: Wiley, 2007. – 279 p.
146. Plieth, W. Electrochemistry for materials science / W. Plieth. – 1st ed – Amsterdam; Boston: Elsevier, 2008. – 410 p.
147. Gamburg, Y.D. Theory and practice of metal electrodeposition / Y.D. Gamburg, G. Zangari. – New York, NY: Springer New York, 2011. – 378 p.
148. Budevski, E. Electrocrystallization nucleation and growth phenomena / E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol. 45. – P. 2559–2574.
149. Hyde, M.E. A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth / M.E. Hyde, R.G. Compton // *J. Electroanal. Chem.* – 2003. – Vol. 549. – P. 1–12.
150. Ковенский, И.М. Металловедение покрытий / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 296 с.
151. Петрий, О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов / О.А. Петрий // *Успехи Химии.* – 2015. – Т. 84. – № 2. – С. 159–193.
152. He, Y.-B. Pt nanorods aggregates with enhanced electrocatalytic activity toward methanol oxidation / Y.-B. He, G.-R. Li, Z.-L. Wang, Y.-N. Ou, Y.-X. Tong // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – № 45. – P. 19175–19181.

153. Montilla, F. Platinum particles deposited on synthetic boron-doped diamond surfaces. Application to methanol oxidation / F. Montilla, E. Morallón, I. Duo, C. Comninellis, J.L. Vázquez // *Electrochim. Acta.* – 2003. – Vol. 48. – № 25–26. – P. 3891–3897.
154. Ruvinsky, P.S. On the enhanced electrocatalytic activity of Pd overlayers on carbon-supported gold particles in hydrogen electrooxidation / P.S. Ruvinsky, S.N. Pronkin, V.I. Zaikovskii, P. Bernhardt, E.R. Savinova // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10. – № 44. – P. 6665–6676.
155. Márquez, K. Silver deposition on silicon and glassy carbon. A comparative study in cyanide medium / K. Márquez, G. Staikov, J.W. Schultze // *Electrochim. Acta.* – 2003. – Vol. 48. – № 7 – P. 875–882.
156. Oskam, G. Electrochemical deposition of metals onto silicon / G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson // *J. Phys. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 31. – № 16. – P. 1927–1949.
157. Dao, T.C. Fabrication of uniform arrays of silver nanoparticles on silicon by electrodeposition in ethanol solution and their use in SERS detection of difenoconazole pesticide / T.C. Dao, T.Q.N. Luong // *RSC Adv.* – 2020. – Vol. 10. – № 67. – P. 40940–40947.
158. Sandmann, G. Preparation of silver nanoparticles on ITO surfaces by a double-pulse method / G. Sandmann, H. Dietz, W. Plieth // *J. Electroanal. Chem.* – 2000. – Vol. 491. – № 1–2. – P. 78–86.
159. Richardson, J.N. Spectroelectrochemical measurements at colloidal Au multilayer optically transparent electrodes / J.N. Richardson, A.J. Osisek, A.L. Dyer // *Electroanalysis.* – 2003. – Vol. 15. – № 19. – P. 1567–1570.
160. Wang, L. Direct electrodeposition of gold nanoparticles onto indium/tin oxide film coated glass and its application for electrochemical biosensor / L. Wang, W. Mao, D. Ni, J. Di, Y. Wu, Y. Tu // *Electrochem. Commun.* – 2008. – Vol. 10. – № 4. – P. 673–676.
161. Zhang, H. One-step electrodeposition of platinum nanoflowers and their high efficient catalytic activity for methanol electro-oxidation / H. Zhang, W. Zhou, Y. Du, P. Yang, C. Wang // *Electrochem. Commun.* – 2010. – Vol. 12. – № 7. – P. 882–885.
162. Bleiji, Y. Influence of the crystallographic texture of ITO on the electrodeposition of silver nanoparticles / Y. Bleiji, M. Dieperink, I. Schuringa, H. Sun, E. Alarcon-Llado // *RSC Adv.* – 2023. – Vol. 13. – № 10. – P. 6490–6497.
163. LaMer, V.K. Theory, Production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols / V.K. LaMer, R.H. Dinegar // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – Vol. 72. – № 11. – C. 4847–4854.
164. Reiss, H. The growth of uniform colloidal dispersions / H. Reiss // *J. Chem. Phys.* – 1951. – Vol. 19. – № 4. – P. 482–487.
165. Penner, R.M. Mesoscopic metal particles and wires by electrodeposition / R.M. Penner // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106. – № 13. – P. 3339–3353.

166. Bennett, J.A. Pulsed galvanostatic deposition of Pt Particles on microcrystalline and nanocrystalline diamond thin-film electrodes / J.A. Bennett, Y. Show, S. Wang, G.M. Swain // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – Vol. 152. – № 5. – P. E184–E192.
167. Duarte, M.M.E. Platinum particles electrodeposition on carbon substrates / M.M.E. Duarte, A.S. Pilla, J.M. Sieben, C.E. Mayer // *Electrochem. Commun.* – 2006. – Vol. 8. – № 1. – P. 159–164.
168. Isse, A.A. Silver nanoparticles deposited on glassy carbon. Electrocatalytic activity for reduction of benzyl chloride / A.A. Isse, S. Gottardello, C. Maccato, A. Gennaro // *Electrochem. Commun.* – 2006. – Vol. 8. – № 11. – P. 1707–1712.
169. Komsiyaska, L. Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from HClO₄ solution containing [AuCl₄]⁻ / L. Komsiyaska, G. Staikov // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 54. – № 2. – P. 168–172.
170. Brülle, T. Platinum nanostructured HOPG – Preparation, characterization and reactivity / T. Brülle, U. Stimming // *J. Electroanal. Chem.* – 2009. – Vol. 636. – № 1–2. – P. 10–17.
171. Bayati, M. Substrate structural effects on the synthesis and electrochemical properties of platinum nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite / M. Bayati, J.M. Abad, R.J. Nichols, D.J. Schiffrin // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – № 43. – P. 18439–18448.
172. Ustarroz, J. Supported nanoparticle synthesis by electrochemical deposition. Chapter in the book "Handbook of Nanoparticles" / J. Ustarroz, A. Hubin, H. Terryn // ed. by M. Aliofkhaezai. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 603–631.
173. Шелудко, А. По Въпроса за скоростта на електролитното образуване на зародиши / А. Шелудко, М. Тодорова // *Изв. БАН Сер. Физ.* – 1952. – Т. 3. – С. 61–69.
174. Milchev, A. Electrochemical nucleation on active sites—what do we measure in reality? Part I. / A. Milchev // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – Vol. 457. – № 1–2. – P. 35–46.
175. Liu, H. Size-selective electrodeposition of meso-scale metal particles: a general method / H. Liu, F. Favier, K. Ng, M.P. Zach, R.M. Penner // *Electrochim. Acta.* – 2001. – Vol. 47. – № 5. – P. 671–677.
176. Natter, H. Nanocrystalline copper by pulsed electrodeposition: The effects of organic additives, bath temperature, and pH / H. Natter, R. Hempelmann // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – № 50. – P. 19525–19532.
177. Natter, H. Nanocrystalline metals prepared by electrodeposition / H. Natter, R. Hempelmann // *Z. Phys. Chem.* – 2008. – Vol. 222. – P. 319–354.
178. Tian, Z. Microstructure and properties of nanocrystalline nickel coatings prepared by pulse jet electrodeposition / Z. Tian, D. Wang, G. Wang, L. Shen, Z. Liu, Y. Huang // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2010. – Vol. 20. – № 6. – P. 1037–1042.

179. Fan, H. The effects of pulsed current parameters on porosity of copper prepared by jet electrodeposition / H. Fan, Z. Li, Y. Zhao, S. Wang, S. Cao // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2019. – Vol. 14. – № 4. – P. 3326–3335.
180. Raja, M. Synthesis of copper nanoparticles by electroreduction process / M. Raja, J. Subha, F.B. Ali, S.H. Ryu // *Mater. Manuf. Process.* – 2008. – Vol. 23. – № 8. – P. 782–785.
181. Chen, Y.-X. Tuning the shape and catalytic activity of Fe nanocrystals from rhombic dodecahedra and tetragonal bipyramids to cubes by electrochemistry / Y.-X. Chen, S.-P. Chen, Z.-Y. Zhou, N. Tian, Y.-X. Jiang, S.-G. Sun, Y. Ding, Z.L. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – № 31. – P. 10860–10862.
182. Lai, M. Templated electrosynthesis of nanomaterials and porous structures / M. Lai, D.J. Riley // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 323. – № 2. – P. 203–212.
183. Jackowska, K. Hard template synthesis of conducting polymers: a route to achieve nanostructures / K. Jackowska, A.T. Bieguński, M. Tagowska // *J. Solid State Electrochem.* – 2008. – Vol. 12. – № 4. – P. 437–443.
184. Martin, C.R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach / C.R. Martin // *Sci. New Ser.* – 1994. – Vol. 266. – № 5193. – P. 1961–1966.
185. Martin, C.R. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures / C.R. Martin // *Acc. Chem. Res.* – 1995. – Vol. 28. – № 2. – P. 61–68.
186. Martin, C.R. Membrane-based synthesis of nanomaterials / C.R. Martin // *Chem. Mater.* – 1996. – Vol. 8. – P. 1739–1746.
187. Lai, M. Size-controlled electrochemical synthesis and properties of SnO₂ nanotubes / M. Lai, J.-H. Lim, S. Mubeen, Y. Rheem, A. Mulchandani, M.A. Deshusses, N.V. Myung // *Nanotechnology.* – 2009. – Vol. 20. – № 18. – P. 185602.
188. Kanno, Y. Preparation of Au nanowire films by electrodeposition using mesoporous silica films as a template: vital effect of vertically oriented mesopores on a substrate / Y. Kanno, T. Suzuki, Y. Yamauchi, K. Kuroda // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – № 46. – P. 24672–24680.
189. Napolskii, K.S. Templating of electrodeposited platinum group metals as a tool to control catalytic activity / K.S. Napolskii, P.J. Barczuk, S.Yu. Vassiliev, A.G. Veresov, G.A. Tsirlina, P.J. Kulesza // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 52. – № 28. – P. 7910–7919.
190. Napolskii, K.S. Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential / K.S. Napolskii, I.V. Roslyakov, A.A. Eliseev, D.I. Petukhov, A.V. Lukashin, S.-F. Chen, C.-P. Liu, G.A. Tsirlina // *Electrochim. Acta.* – 2011. – Vol. 56. – № 5. – P. 2378–2384.

191. Bangar, M.A. Magnetically assembled multisegmented nanowires and their applications / M.A. Bangar, C.M. Hangarter, B. Yoo, Y. Rheem, W. Chen, A. Mulchandani, N.V. Myung // *Electroanalysis*. – 2009. – Vol. 21. – № 1. – P. 61–67.
192. Cortés, M. Electrochemical growth of CoPt nanowires of different aspect ratio and their magnetic properties / M. Cortés, E. Gómez, E. Vallés // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – Vol. 689. – P. 69–75.
193. Bograchev, D.A. Simple model of mass transfer in template synthesis of metal ordered nanowire arrays / D.A. Bograchev, V.M. Volgin, A.D. Davydov // *Electrochim. Acta*. – 2013. – Vol. 96. – P. 1–7.
194. Бограчев, Д.А. Моделирование Электроосаждения металла в порах анодного оксида алюминия / Д.А. Бограчев, В.М. Волгин, А.Д. Давыдов // *Электрохимия*. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 907–914.
195. Zwillig, V. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach / V. Zwillig, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti // *Electrochim. Acta*. – 1999. – Vol. 45. – № 6. – P. 921–929.
196. Nah, Y. Doped TiO₂ and TiO₂ nanotubes: synthesis and applications / Y. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki // *ChemPhysChem*. – 2010. – Vol. 11. – № 13. – P. 2698–2713.
197. Roy, P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications / P. Roy, S. Berger, P. Schmuki // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – № 13. – P. 2904–2939.
198. Hepel, M. Nanoporous TiO₂-supported bimetallic catalysts for methanol oxidation in acidic media / M. Hepel, I. Kumarihamy, C.J. Zhong // *Electrochem. Commun.* – 2006. – Vol. 8. – № 9. – P. 1439–1444.
199. Senthilkumar, S. Electrodeposition within zeolite membrane hosts / S. Senthilkumar, A. Adisa, R. Saraswathi, R.A.W. Dryfe // *Electrochem. Commun.* – 2008. – Vol. 10. – № 1. – P. 141–145.
200. Dziomkina, N.V. Colloidal crystal assembly on topologically patterned templates / N.V. Dziomkina, G.J. Vancso // *Soft Matter*. – 2005. – Vol. 1. – № 4. – P. 265–279.
201. Xu, L. Electrodeposited nickel and gold nanoscale metal meshes with potentially interesting photonic properties / L. Xu, J.B. Wiley, W.L. Zhou, C. Frommen, L. Malkinski, J.-Q. Wang, R.H. Baughman, A.A. Zakhidov // *Chem. Commun.* – 2000. – № 12. – P. 997–998.
202. Yan, H. Fabrication of 2D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrodeposition / H. Yan, Y. Yang, Z. Fu, B. Yang, Z. Wang, L. Xia, S. Yu, S. Fu, F. Li // *Chem. Lett.* – 2005. – Vol. 34. – № 7. – P. 976–977.
203. Elliott, J.M. Nanostructured platinum (H₁-ePt) films: effects of electrodeposition conditions on film properties / J.M. Elliott, G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman, D.A.S. Merckel, J.R. Owen // *Chem. Mater.* – 1999. – Vol. 11. – № 12. – P. 3602–3609.

204. Bartlett, P.N. The electrochemical deposition of nanostructured cobalt films from lyotropic liquid crystalline media / P.N. Bartlett, P.N. Birkin, M.A. Ghanem, P. De Groot, M. Sawicki // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – Vol. 148. – № 2. – P. C119–C123.
205. Bartlett, P.N. The preparation and characterisation of H1-e palladium films with a regular hexagonal nanostructure formed by electrochemical deposition from lyotropic liquid crystalline phases / P.N. Bartlett, B. Gollas, S. Guerin, J. Marwan // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4. – № 15. – P. 3835–3842.
206. Takai, A. Tailored electrochemical synthesis of 2D-hexagonal, lamellar, and cage-type mesostructured Pt thin films with extralarge periodicity / A. Takai, Y. Yamauchi, K. Kuroda // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – № 1. – P. 208–214.
207. Yamauchi, Y. Electrochemical synthesis of mesoporous Pt–Au binary alloys with tunable compositions for enhancement of electrochemical performance / Y. Yamauchi, A. Tonegawa, M. Komatsu, H. Wang, L. Wang, Y. Nemoto, N. Suzuki, K. Kuroda // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – № 11. – P. 5100–5109.
208. Zein El Abedin, S. Electrodeposition of nano- and microcrystalline aluminium in three different air and water stable ionic liquids / S. Zein El Abedin, E.M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres // *ChemPhysChem.* – 2006. – Vol. 7. – № 7. – P. 1535–1543.
209. Zein El Abedin, S. Electroreduction of tantalum fluoride in a room temperature ionic liquid at variable temperatures / S. Zein El Abedin, H.K. Farag, E.M. Moustafa, U. Welz-Biermann, F. Endres // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 7. – № 11. – P. 2333–2339.
210. Mukhopadhyay, I. Electrodeposition of Ti from TiCl_4 in the ionic liquid 1-methyl-3-butyl-imidazolium bis (trifluoro methyl sulfone) imide at room temperature: study on phase formation by in situ electrochemical scanning tunneling microscopy / I. Mukhopadhyay, C.L. Aravinda, D. Borisssov, W. Freyland // *Electrochim. Acta.* – 2005. – Vol. 50. – № 6. – P. 1275–1281.
211. Jiao, H. The current progress of the titanium preparation by electrolysis in the room-temperature ionic liquid electrolytes / H. Jiao // *J. Adv. Therm. Sci. Res.* – 2021. – Vol. 8. – P. 71–76.
212. Al-Salman, R. Electrodeposition of Ge, Si and $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ from an air- and water-stable ionic liquid / R. Al-Salman, S.Z. El Abedin, F. Endres // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10. – № 31. – P. 4650–4657.
213. Zach, M.P. Nanocrystalline nickel nanoparticles / M.P. Zach, R.M. Penner // *Adv. Mater.* – 2000. – Vol. 12. – № 12. – P. 878–883.
214. Shin, H.-C. Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process / H.-C. Shin, J. Dong, M. Liu // *Adv. Mater.* – 2003. – Vol. 15. – № 19. – P. 1610–1614.
215. Shin, H.-C. Three-dimensional porous copper-tin alloy electrodes for rechargeable lithium batteries / H.-C. Shin, M. Liu // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – Vol. 15. – № 4. – P. 582–586.

216. Rajasekharan, V.V. Electrochemical synthesis of yttrium oxide nanotubes / V.V. Rajasekharan, D.A. Buttry // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – № 19. – P. 4541–4543.
217. Sáez, V. Sonoelectrochemical synthesis of nanoparticles / V. Sáez, T.J. Mason // *Molecules.* – 2009. – Vol. 14. – № 10. – P. 4284–4299.
218. Reisse, J. Sonoelectrochemistry in aqueous electrolyte: A new type of sonoelectroreactor / J. Reisse, H. Francois, J. Vandercammen, O. Fabre, A. Kirsch-de Mesmaeker, C. Maerschalk, J.-L. Delplancke // *Electrochim. Acta.* – 1994. – Vol. 39. – № 1. – P. 37–39.
219. Durant, A. A new procedure for the production of highly reactive metal powders by pulsed sonoelectrochemical reduction / A. Durant, J.-L. Delplancke, R. Winand, J. Reisse // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36. – № 24. – P. 4257–4260.
220. Reisse, J. Quantitative sonochemistry / J. Reisse, T. Caulier, C. Deckerkheer, O. Fabre, J. Vandercammen, J.L. Delplancke, R. Winand // *Ultrason. Sonochem.* – 1996. – Vol. 3. – № 3. – P. S147–S151.
221. Durant, A. Sonoelectroreduction of metallic salts: A new method for the production of reactive metallic powders for organometallic reactions and its application in organozinc chemistry / A. Durant, J.L. Delplancke, V. Libert, J. Reisse // *Eur. J. Org. Chem.* – 1999. – Vol. 1999. – № 11. – P. 2845–2851.
222. Delplancke, J.-L. Magnetic nanopowders: Ultrasound-assisted electrochemical preparation and properties / J.-L. Delplancke, J. Dille, J. Reisse, G.J. Long, A. Mohan, F. Grandjean // *Chem. Mater.* – 2000. – Vol. 12. – № 4. – P. 946–955.
223. Zhu, J. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles by pulse sonoelectrochemical methods / J. Zhu, S. Liu, O. Palchik, Y. Koltypin, A. Gedanken // *Langmuir.* – 2000. – Vol. 16. – № 16. – P. 6396–6399.
224. Shen, Q. Three-dimensional dendritic Pt nanostructures: Sonoelectrochemical synthesis and electrochemical applications / Q. Shen, L. Jiang, H. Zhang, Q. Min, W. Hou, J.-J. Zhu // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – № 42. – P. 16385–16392.
225. Aqil, A. Preparation of stable suspensions of gold nanoparticles in water by sonoelectrochemistry / A. Aqil, H. Serwas, J.L. Delplancke, R. Jérôme, C. Jérôme, L. Canet // *Ultrason. Sonochem.* – 2008. – Vol. 15. – № 6. – P. 1055–1061.
226. Murtaza, M. High purity copper nanoparticles via sonoelectrochemical approach / M. Murtaza, N. Hussain, H. Ya, H. Wu // *Mater. Res. Express.* – 2019. – Vol. 6. – № 11. – P. 115058.
227. Rudman, K.K. Sonoelectrosynthesis of monodisperse metal nanoparticles / K.K. Rudman, S. Hosseini, K. Chatterjee, B. Johnson, S.E. Skrabalak // *Nanoscale.* – 2022. – Vol. 14. – № 17. – P. 6471–6479.

228. Reetz, M.T. Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters / M.T. Reetz, W. Helbig // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116. – № 16. – P. 7401–7402.
229. Reetz, M.T. Visualization of surfactants on nanostructured palladium clusters by a combination of STM and high-resolution TEM / M.T. Reetz, W. Helbig, S.A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel // *Sci. New Ser.* – 1995. – Vol. 267. – № 5196. – P. 367–369.
230. Reetz, M.T. Electrochemical preparation of nanostructured titanium clusters: characterization and use in McMurry-type coupling reactions / M.T. Reetz, S.A. Quaiser, C. Merk // *Chem. Ber.* – 1996. – Vol. 129. – № 7. – P. 741–743.
231. 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. – Vol. 103. – № 7. – P. 2520–2527.
232. Reetz, M.T. Size-selective electrochemical preparation of surfactant-stabilized Pd-, Ni- and Pt/Pd colloids / M.T. Reetz, M. Winter, R. Breinbauer, T. Thurn-Albrecht, W. Vogel // *Chemistry.* – 2001. – Vol. 7. – № 5. – P. 1084–1094.
233. Reetz, M.T. Electrochemical preparation of nanostructured bimetallic clusters / M.T. Reetz, W. Helbig, S.A. Quaiser // *Chem. Mater.* – 1995. – Vol. 7. – P. 2227–2228.
234. Mohamed, M.B. Temperature-dependent size-controlled nucleation and growth of gold nanoclusters / M.B. Mohamed, Z.L. Wang, M.A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – Vol. 103. – № 49. – P. 10255–10259.
235. Yu, Y.-Y. Gold nanorods: Electrochemical synthesis and optical properties / Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C.R.C. Wang // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101. – № 34. – P. 6661–6664.
236. Vilar-Vidal, N. Electrochemical synthesis of very stable photoluminescent copper clusters / N. Vilar-Vidal, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, J. Rivas, C. Serra // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – № 38. – P. 15924–15930.
237. Li, Y. Controllable electrochemical synthesis of Ag nanoparticles in ionic liquid microemulsions / Y. Li, Q. Qiang, X. Zheng, Z. Wang // *Electrochem. Commun.* – 2015. – Vol. 58. – P. 41–45.
238. Huang, W. Simultaneous fabrications of nanoparticles and 3D porous films of Sn or Pb from pure electrodes / W. Huang, L. Fu, Y. Yang, S. Hu, C. Li, Z. Li // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2010. – Vol. 13. – № 5. – P. K46.
239. Rodríguez-Sánchez, L. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles / L. Rodríguez-Sánchez, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – № 41. – P. 9683–9688.
240. Starowicz, M. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles / M. Starowicz, B. Stypuła, J. Banaś // *Electrochem. Commun.* – 2006. – Vol. 8. – № 2. – P. 227–230.

241. Khaydarov, R.A. Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles / R.A. Khaydarov, R.R. Khaydarov, O. Gapurova, Y. Estrin, T. Scheper // *J. Nanoparticle Res.* – 2009. – Vol. 11. – № 5. – P. 1193–1200.
242. Guainazzi, M. Electrochemical metallization at the liquid–liquid interfaces of non-miscible electrolytic solutions / M. Guainazzi, G. Silvestri, G. Serravalle // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1975. – № 6. – P. 200–201.
243. Cheng, Y. Electrodeposition of metallic gold clusters at the water/1,2-dichloroethane interface / Y. Cheng, D.J. Schiffrin // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1996. – Vol. 92. – № 20. – P. 3865–3871.
244. Dryfe, R.A.W. Modifying the liquid/liquid interface: pores, particles and deposition / R.A.W. Dryfe // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. – № 16. – P. 1869–1883.
245. Platt, M. Controlled deposition of nanoparticles at the liquid–liquid interface / M. Platt, R.A.W. Dryfe, E.P.L. Roberts // *Chem. Commun.* – 2002. – № 20. – P. 2324–2325.
246. Dryfe, R.A.W. Electroless deposition of palladium at bare and templated liquid/liquid interfaces / R.A.W. Dryfe, A.O. Simm, B. Kralj // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – № 43. – P. 13014–13015.
247. Platt, M. Electrodeposition of palladium nanoparticles at the liquid–liquid interface using porous alumina templates / M. Platt, R.A.W. Dryfe, E.P.L. Roberts // *Electrochim. Acta.* – 2003. – Vol. 48. – № 20–22. – P. 3037–3046.
248. Platt, M. Structural and electrochemical characterisation of Pt and Pd nanoparticles electrodeposited at the liquid/liquid interface / M. Platt, R.A.W. Dryfe, E.P.L. Roberts // *Electrochim. Acta.* – 2004. – Vol. 49. – № 22–23. – P. 3937–3945.
249. Platt, M. Structural and electrochemical characterisation of Pt and Pd nanoparticles electrodeposited at the liquid/liquid interface: Part 2 / M. Platt, R.A.W. Dryfe // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 7. – № 8. – P. 1807–1814.
250. Platt, M. Electrodeposition at the liquid/liquid interface: The chronoamperometric response as a function of applied potential difference / M. Platt, R.A.W. Dryfe // *J. Electroanal. Chem.* – 2007. – Vol. 599. – № 2. – P. 323–332.
251. Guo, J. Formation of mesoscopic silver particles at micro- and nano-liquid/liquid interfaces / J. Guo, T. Tokimoto, R. Othman, P.R. Unwin // *Electrochem. Commun.* – 2003. – Vol. 5. – № 12. – P. 1005–1010.
252. Samec, K. Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions / K. Samec // *Pure Appl. Chem.* – 2004. – Vol. 76. – № 12. – P. 2147–2180.

253. Su, B. Reversible voltage-induced assembly of Au nanoparticles at liquid-liquid interfaces / B. Su, J.-P. Abid, D.J. Fermín, H.H. Girault, H. Hoffmannová, P. Krtil, Z. Samec // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – № 3. – P. 915–919.
254. Johans, C. Electrosynthesis of polyphenylpyrrole coated silver particles at a liquid-liquid interface / C. Johans // *Electrochem. Commun.* – 2002. – Vol. 4. – № 3. – P. 227–230.
255. Gründer, Y. Solids at the liquid-liquid interface: Electrocatalysis with pre-formed nanoparticles / Y. Gründer, M.D. Fabian, S.G. Booth, D. Plana, D.J. Fermín, P.I. Hill, R.A.W. Dryfe // *Electrochem. Adv. Mater. Technol. Instrum.* – 2013. – Vol. 110. – P. 809–815.
256. Booth, S.G. Electrodeposition of gold nanostructures at the interface of a pickering emulsion / S.G. Booth, R.G. Alghamdi, D. Belić, M. Brust // *ChemElectroChem.* – 2018. – Vol. 5. – № 15. – P. 2055–2058.
257. Pendergast, A.D. One-step electrodeposition of ligand-free PdPt alloy nanoparticles from water droplets: Controlling size, coverage, and elemental stoichiometry / A.D. Pendergast, M.W. Glasscott, C. Renault, J.E. Dick // *Electrochem. Commun.* – 2019. – Vol. 98. – P. 1–5.
258. Nguyen, T.H.T. Electrosynthesis of palladium nanocatalysts using single droplet reactors and catalytic activity for formic acid oxidation / T.H.T. Nguyen, M.W. Lee, S. Hong, H.S. Ahn, B.-K. Kim // *Electrochim. Acta.* – 2022. – Vol. 401 – P. 139446.
259. Haber, F. Über Elektrolyse der Salzsäure nebst Mitteilungen über kathodische Formation von Blei. III. Mitteilung / F. Haber // *Z. Für Anorg. Chem.* – 1898. – Vol. 16. – № 1. – P. 438–449.
260. Астахов И.И. Кинетика сложных электрохимических реакций / И.И. Астахов, Б.М. Графов, Б.Н. Кабанов, И.Г. Киселева, Л.И. Кришталик, Ю.В. Плесков, М.Р. Тарасевич, Е.А. Укше, В.Ю. Филиновский, Е.И. Хрущева, Ю.А. Чизмаджев, Ю.Г. Чирков, Р.Г. Эренбург. – М.: Наука. – 1981. – 312 с.
261. Кабанов, Н.Б. Перенапряжение и механизм катодного внедрения щелочных металлов в твердые электроды / Н.Б. Кабанов, И.Г. Киселева, И.И. Астахов, Н.Н. Томашова // *Электрохимия.* – 1965. – Т. 1. – С. 1023–1028.
262. Кабанов, Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция / Б.Н. Кабанов. – М.: Наука, 1966. – 222 с.
263. Kabanov, B.N. Formation of crystalline intermetallic compounds and solid solutions in electrochemical incorporation of metals into cathodes / B.N. Kabanov, I.I. Astakhov, I.G. Kiseleva // *Electrochim. Acta.* – 1979. – Vol. 24. – № 2. – P. 167–171.
264. Chen, X. Facile preparation of Bi nanoparticles by novel cathodic dispersion of bulk bismuth electrodes / X. Chen, S. Chen, W. Huang, J. Zheng, Z. Li // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54. – № 28. – P. 7370–7373.

265. Huang, W. Facile preparation of Pt hydrosols by dispersing bulk Pt with potential perturbations / W. Huang, S. Chen, J. Zheng, Z. Li // *Electrochem. Commun.* – 2009. – Vol. 11. – № 2. – P. 469–472.
266. Liu, J. Facile electrochemical dispersion of bulk Rh into hydrosols / J. Liu, W. Huang, S. Chen, S. Hu, F. Liu, Zelin Li // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2009. – Vol. 4. – № 9. – P. 1302–1308.
267. Yanson, A.I. Cathodic corrosion: A quick, clean, and versatile method for the synthesis of metallic nanoparticles / A.I. Yanson, P. Rodriguez, N. Garcia-Araez, R.V. Mom, F.D. Tichelaar, M.T.M. Koper // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – № 28. – P. 6346–6350.
268. Elnagar, M.M. Cathodic corrosion to fabricate Au electrodes with unique properties for single-crystal electrochemistry, electrocatalysis, and SER spectroscopy. Chapter in the book "Encyclopedia of solid-liquid interfaces" / M.M. Elnagar, J.M. Hermann, L.A. Kibler, T. Jacob // ed. by K. Wandelt, G. Bussetti. – Oxford: Elsevier, 2024. – P. 473–485.
269. Rodriguez, P. Cathodic corrosion as a facile and effective method to prepare clean metal alloy nanoparticles / P. Rodriguez, F.D. Tichelaar, M.T.M. Koper, A.I. Yanson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – № 44. – P. 17626–17629.
270. Leontyev, I.N. Catalytic activity of carbon-supported Pt nanoelectrocatalysts. why reducing the size of Pt nanoparticles is not always beneficial / I.N. Leontyev, S.V. Belenov, V.E. Guterman, P. Haghi-Ashtiani, A.P. Shaganov, B. Dkhil // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – № 13. – P. 5429–5434.
271. Leontyev, I. New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells / I. Leontyev, A. Kuriganova, Y. Kudryavtsev, B. Dkhil, N. Smirnova // *Appl. Catal. Gen.* – 2012. – Vol. 431–432 – P. 120–125.
272. Kuriganova, A.B. Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid MO_x -C supports and Pt/ MO_x -C electrocatalysts for low-temperature fuel cells / A.B. Kuriganova, D.V. Leontyeva, S. Ivanov, A. Bund, N.V. Smirnova // *J. Appl. Electrochem.* – 2016. – Vol. 46. – № 12. – P. 1245–1260.
273. Kuriganova, A.B. Electrochemically synthesized Pt/ TiO_2 -C catalysts for direct methanol fuel cell applications / A.B. Kuriganova, I.N. Leontyev, A.S. Alexandrin, O.A. Maslova, A.I. Rakhmatullin, N.V. Smirnova // *Mendeleev Commun.* – 2017. – Vol. 27. – № 1. – P. 67–69.
274. Kuriganova, A.B. One-step simultaneous synthesis of graphene and Pt nanoparticles under the action of pulsed alternating current and electrochemical performance of Pt/graphene catalysts / A.B. Kuriganova, I.N. Leontyev, M.V. Avramenko, Y. Popov, O.A. Maslova, O.Yu. Koval, N.V. Smirnova // *ChemistrySelect.* – 2017. – Vol. 2. – № 24. – P. 6979–6983.

275. Faddeev, N.A. Investigation of the carbon monoxide resistance of platinum catalysts prepared via pulse alternating current technique / N.A. Faddeev, A.B. Kuriganova, I.N. Leontyev, N.V. Smirnova // *Mendeleev Commun.* – 2024. – Vol. 34. – № 3. – P. 442–445.

276. Kuriganova, A. Pt catalysts prepared via top-down electrochemical approach: Synthesis methodology and support effects / A. Kuriganova, I. Leontyev, N. Leontyev, N. Smirnova // *J. Electrochem. Sci. Technol.* – 2024. – Vol. 15. – № 3. – P. 345–352.

277. Slanac, D.A. Atomic ensemble and electronic effects in Ag-rich AgPd nanoalloy catalysts for oxygen reduction in alkaline media / D.A. Slanac, W.G. Hardin, K.P. Johnston, K.J. Stevenson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – № 23. – P. 9812–9819.

278. Cochell, T. Pt@Pd_xCu_y/C core-shell electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells / T. Cochell, A. Manthiram // *Langmuir*. – American Chemical Society, 2012. – Vol. 28. – № 2. – P. 1579–1587.

279. Park, D.-Y. Morphology controlled 1D Pt nanostructures synthesized by galvanic displacement of Cu nanowires in chloroplatinic acid / D.-Y. Park, H.S. Jung, Y. Rheem, C.M. Hangarter, Y.-I. Lee, J.M. Ko, Y.-H. Choa, N.V. Myung // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – № 13. – P. 4212–4216.

280. Lee, S.W. Plasma electrochemistry: A novel chemical process for the synthesis and assembly of nanomaterials. Chapter in the book "Complex plasmas: Scientific challenges and technological opportunities" / S.W. Lee, R.M. Sankaran // ed. by M. Bonitz, J. Lopez, K. Becker, H. Thomsen. – Cham: Springer International Publishing, 2014. – P. 399–425.

281. Shirai, N. Synthesis of metal nanoparticles induced by plasma-assisted electrolysis. Chapter in the book "High-Energy chemistry and processing in liquids" / N. Shirai, K. Sasaki // ed. by Y. Ishikawa, T. Nakamura, M. Saeki, T. Sato, T. Sugiyama, H. Wada, T. Yatsunami. – Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. – P. 57–72.

282. Darwish, M. Rapid synthesis of metal nanoparticles using low-temperature, low-pressure argon plasma chemistry and self-assembly / M. Darwish, C. Mafla-Gonzalez, B. Kolenovic, A. Deremer, D. Centeno, T. Liu, D.-Y. Kim, T. Cattabiani, T.J. Drwiega, I. Kumar, C. Li, C. Traba // *Green Chem.* – 2022. – Vol. 24. – № 20. – P. 8142–8154.

283. Kim, T.H. Plasma-assisted electrochemical synthesis of monodisperse Au and Au@Ag core-shell nanoparticles / T.H. Kim, H.-J. Lee, S.W. Lee // *Nanotechnology*. – 2020. – Vol. 31. – № 16. – P. 165602.

284. Skiba, M. Synthesis of silver nanoparticles in a plasma electrochemical system for degradation of environmental pollutants / M. Skiba, V. Vorobyova // *Mater. Today Proc.* – 2022. – Vol. 50. – P. 492–495.

285. Gubkin, J. Electrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung / J. Gubkin // *Ann. Phys.* – 1887. – Vol. 268 – № 9. – P. 114–115.
286. Schutze, A. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources / A. Schutze, J.Y. Jeong, S.E. Babayan, Jaeyoung Park, G.S. Selwyn, R.F. Hicks // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 1998. – Vol. 26. – № 6. – P. 1685–1694.
287. Akolkar, R. Charge transfer processes at the interface between plasmas and liquids / R. Akolkar, R.M. Sankaran // *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.* – 2013. – Vol. 31. – № 5. – P. 050811.
288. Richmonds, C. Electron-transfer reactions at the plasma–liquid interface / C. Richmonds, M. Witzke, B. Bartling, S.W. Lee, J. Wainright, C.-C. Liu, R.M. Sankaran // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – № 44. – P. 17582–17585.
289. Stark, R.H. Direct current high-pressure glow discharges / R.H. Stark, K.H. Schoenbach // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 85. – № 4. – P. 2075–2080.
290. McDarby, S.P. Potential-controlled (R)evolution: Electrochemical synthesis of nanoparticles with well-defined shapes / S.P. McDarby, M.L. Personick // *ChemNanoMat.* – 2022. – Vol. 8. – № 2. – P. e202100472.
291. Zhang, Z. Electrochemical synthesis of trimetallic nickel-iron-copper nanoparticles via potential-cycling for high current density anion exchange membrane water-splitting applications / Z. Zhang, S. Wan, H. Wang, J. He, R. Zhang, Y. Qi, H. Lu // *J. Energy Chem.* – 2024. – Vol. 89. – P. 535–542.
292. Kuntiyi, O. Electrochemical synthesis of metal nanoparticles: A review / O. Kuntiyi, L. Bazylyak, A. Kytsya, G. Zozulya, M. Shepida // *Biointerface Res. Appl. Chem.* – 2024. – Vol. 14. – № 4. – P. 83.
293. Zhao, L. Electrochemical synthesis for metallic nanocrystal electrocatalysts: Principle, application and challenge / L. Zhao, Y. Guo, L. Luo, X. Yan, S. Shen, J. Zhang // *Acta Phys. Chim. Sin.* – 2023. – Vol. 40 – № 7 – P. 2306029.
294. Personick, M.L. Nanomaterials synthesis discovery via parallel electrochemical deposition / M.L. Personick, A.A. Jallow, G.C. Halford, L.A. Baker // *Chem. Mater.* – 2024. – Vol. 36. – № 6. – P. 3034–3041.
295. Lebedeva, O. Electrochemical synthesis of unique nanomaterials in ionic liquids / O. Lebedeva, D. Kultin, L. Kustov // *Nanomaterials.* – 2021. – Vol. 11. – № 12. – P. 3270.
296. Kuntiyi, O. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solutions of rhamnolipid / O. Kuntiyi, A. Mazur, A. Kytsya, O. Karpenko, L. Bazylyak, I. Mertsalo, T. Pokynbroda, A. Prokopalo // *Micro Nano Lett.* – 2020. – Vol. 15. – № 12. – P. 802–807.
297. Петрий, О.А. Размерные эффекты в электрохимии / О.А. Петрий, Г.А. Цирлина // *Успехи Химии.* – 2001. – Т. 70. – № 4. – С. 330–344.

298. Metal nanoparticles market latest industry analysis report, 2029 [Электронный ресурс]. – URL: <https://exactitudeconsultancy.com/reports/18327/metal-nanoparticles-market/>.
299. Kim, S.-W. Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles / S.-W. Kim, J. Park, Y. Jang, Y. Chung, S. Hwang, T. Hyeon, Y.W. Kim // *Nano Lett.* – 2003. – Vol. 3. – № 9. – P. 1289–1291.
300. Park, J. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals / J. Park, J. Joo, S.G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – № 25. – P. 4630–4660.
301. Zheng, N. One-step one-phase synthesis of monodisperse noble-metallic nanoparticles and their colloidal crystals / N. Zheng, J. Fan, G.D. Stucky // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – № 20. – P. 6550–6551.
302. Manna, A. Formation of silver nanoparticles from a *N*-hexadecylethylenediamine silver nitrate complex / A. Manna, T. Imae, M. Iida, N. Hisamatsu // *Langmuir.* – 2001. – Vol. 17. – № 19. – P. 6000–6004.
303. Heath, J.R. Pressure/temperature phase diagrams and superlattices of organically functionalized metal nanocrystal monolayers: The influence of particle size, size distribution, and surface passivant / J.R. Heath, C.M. Knobler, D.V. Leff // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101. – № 2. – P. 189–197.
304. Aslam, M. Novel one-step synthesis of amine-stabilized aqueous colloidal gold nanoparticles / M. Aslam, L. Fu, M. Su, K. Vijayamohanan, V.P. Dravid // *J. Mater. Chem.* – 2004. – Vol. 14. – № 12. – P. 1795-1797.
305. Wilcoxon, J.P. Heterogeneous growth of metal clusters from solutions of seed nanoparticles / J.P. Wilcoxon, P.P. Provencio // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – № 20. – P. 6402–6408.
306. Bhol, P. Polymer-matrix stabilized metal nanoparticles: Synthesis, characterizations and insight into molecular interactions between metal ions, atoms and polymer moieties / P. Bhol, M. Mohanty, P.S. Mohanty // *J. Mol. Liq.* – 2021. – Vol. 325. – P. 115135.
307. Valueva, S.V. Metal and metalloid nanoparticles stabilized by (bio)polymers: spectral and structural-morphological characteristics / S.V. Valueva, L.N. Borovikova, M.E. Vylegzhanina, O.V. Nazarova, E.F. Panarin // *Tech. Phys.* – 2022. – Vol. 67. – № 4. – P. 258–266.
308. Saldias, C. The role of polymers in the synthesis of noble metal nanoparticles: A review / C. Saldias, S. Bonardd, C. Quezada, D. Radic, A. Leiva // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2017. – Vol. 17. – P. 87–114.
309. C, F.C. Advances in stabilization of metallic nanoparticle with biosurfactants- a review on current trends / F.C. C, K. T // *Heliyon.* – 2024. – Vol. 10. – № 9. – P. e29773.

310. Denicourt-Nowicki, A. Metal nanoparticles in water: A relevant toolbox for green catalysis. Chapter in the book "Nanoparticles in Catalysis" / A. Denicourt-Nowicki, N. Mordvinova, A. Roucoux // ed. by K. Philippot, A. Roucoux. – 1st ed. – Wiley, 2021. – P. 43–71.
311. Pisárčik, M. Silver nanoparticles stabilized with phosphorus-containing heterocyclic surfactants: Synthesis, physico-chemical properties, and biological activity determination / M. Pisárčik, M. Lukáč, J. Jampílek, F. Bilka, A. Bilková, Ľ. Pašková, F. Devínsky, R. Horáková, M. Březina, T. Opravil // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – № 8. – P. 1883.
312. Permyakova, N.M. Micelle formation and stabilization of metal nanoparticles in aqueous solutions of diblock copolymers with monomethyl ether of poly(ethylene oxide) and poly(acrylic acid) / N.M. Permyakova, T.B. Zheltonozhskaya, Y.V. Poguliai, L.N. Grischenko // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 536. – № 1. – P. 140/[372]-147/[379].
313. Sidorov, S.N. Stabilization of metal nanoparticles in aqueous medium by polyethyleneoxide–polyethyleneimine block copolymers / S.N. Sidorov, L.M. Bronstein, P.M. Valetsky, J. Hartmann, H. Cölfen, H. Schnablegger, M. Antonietti // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – Vol. 212. – № 2. – P. 197–211.
314. Lisiecki, I. Copper metallic particles synthesized “*in situ*” in reverse micelles: influence of various parameters on the size of the particles / I. Lisiecki, M.P. Pileni // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – № 14. – P. 5077–5082.
315. Olenin, A.Yu. Formation of surface layers on silver nanoparticles in aqueous and water-organic media / A.Yu. Olenin, Yu.A. Krutyakov, A.A. Kudrinskii, G.V. Lisichkin // *Colloid J.* – 2008. – Vol. 70. – № 1. – P. 71–76.
316. Yang, P. Hydrogenation of nitrobenzenes catalyzed by platinum nanoparticle core-polyaryl ether trisacetic acid ammonium chloride dendrimer shell nanocomposite / P. Yang, W. Zhang, Y. Du, X. Wang // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2006. – Vol. 260. – № 1–2. – P. 4–10.
317. Mohammed, F.S. Synthesis and Enhanced Colloidal Stability of Cationic Gold Nanoparticles using Polyethyleneimine and Carbon Dioxide / F.S. Mohammed, S.R. Cole, C.L. Kitchens // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2013. – Vol. 1. – № 7. – P. 826–832.
318. Vasilyeva, S.V. Synthesis and Characterization of Palladium Nanoparticle/Polypyrrole Composites / S.V. Vasilyeva, M.A. Vorotyntsev, I. Bezverkhyy, E. Lesniewska, O. Heintz, R. Chassagnon // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – № 50. – P. 19878–19885.
319. Zinovyeva, V.A. Highly Dispersed Palladium–Polypyrrole Nanocomposites: In-Water Synthesis and Application for Catalytic Arylation of Heteroaromatics by Direct C–H Bond Activation / V.A. Zinovyeva, M.A. Vorotyntsev, I. Bezverkhyy, D. Chaumont, J. Hierso // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – Vol. 21. – № 6. – P. 1064–1075.

320. Vorotyntsev, M.A. A new strategy towards electroactive polymer–inorganic nanostructure composites. Silver nanoparticles inside polypyrrole matrix with pendant titanocene dichloride complexes / M.A. Vorotyntsev, M. Skompska, A. Rajchowska, J. Borysiuk, M. Donten // *J. Electroanal. Chem.* – 2011. – Vol. 662. – № 1. – P. 105–115.

321. Zhou, W. Enhanced separation capability of rhodium ionic catalyst encapsulated by propionation-terminated poly(propylene imine) dendrimer / W. Zhou, X. Peng // *Macromol. Res.* – 2019. – Vol. 27. – № 3. – P. 238–242.

322. Crooks, R.M. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis / R.M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L.K. Yeung // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 34. – № 3. – P. 181–190.

323. Belouqui Redondo, A. Synthesis of sub-nanometer gold particles on modified silica / A. Belouqui Redondo, M. Ranocchiari, J.A. Van Bokhoven // *Dalton Trans.* – 2016. – Vol. 45. – № 7. – P. 2983–2988.

324. Cui, G. Synthesis and characterization of magnetic elongated hollow mesoporous silica nanocapsules with silver nanoparticles / G. Cui, Z. Sun, H. Li, X. Liu, Y. Liu, Y. Tian, S. Yan // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – Vol. 4. – № 5. – P. 1771–1783.

325. Khan, A.A.P. Graphene oxide based metallic nanoparticles and their some biological and environmental application / A.A.P. Khan, A. Khan, A.M. Asiri, G.Md. Ashraf, B.G. Alhogbia // *Curr. Drug Metab.* – 2018. – Vol. 18. – № 11. – P. 1020–1029.

326. Iordache, M. Noble metals functionalized on graphene oxide obtained by different methods—new catalytic materials / M. Iordache, A. Oubraham, I.-S. Sorlei, F.A. Lungu, C. Capris, T. Popescu, A. Marinoiu // *Nanomaterials.* – 2023. – Vol. 13. – № 4. – P. 783.

327. Grad, O. Reduced graphene oxide modified with noble metal nanoparticles for formic acid dehydrogenation / O. Grad, M. Mihet, M. Coros, M. Dan, M.D. Lazar, G. Blanita // *Catal. Today.* – 2021. – Vol. 366. – P. 41–47.

328. Ruiz, E. Investigating the metallic nanoparticles decoration on reduced graphene oxide-based sensors used to detect sulfur dioxide / E. Ruiz, C. Varenne, B.S. De Lima, T. Gueye, A. Pauly, J. Brunet, V.R. Mastelaro, A.L. Ndiaye // *Chemosensors.* – 2024. – Vol. 12. – № 2. – P. 24.

329. Fritea, L. Metal nanoparticles and carbon-based nanomaterials for improved performances of electrochemical (bio)sensors with biomedical applications / L. Fritea, F. Banica, T. Costea, L. Moldovan, L. Dobjanschi, M. Muresan, S. Cavalu // *Materials.* – 2021. – Vol. 14. – № 21. – P. 6319.

330. Hassan, H.M.A. Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media / H.M.A. Hassan, V. Abdelsayed, A.E.R.S. Khder, K.M. AbouZeid, J.

Terner, M.S. El-Shall, S.I. Al-Resayes, A.A. El-Azhary // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19. – № 23. – P. 3832-3837.

331. Tabassum, H. Recent advances in confining metal-based nanoparticles into carbon nanotubes for electrochemical energy conversion and storage devices / H. Tabassum, A. Mahmood, B. Zhu, Z. Liang, R. Zhong, S. Guo, R. Zou // *Energy Environ. Sci.* – 2019. – Vol. 12. – № 10. – P. 2924–2956.

332. Kaushik, M. Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis / M. Kaushik, A. Moores // *Green Chem.* – 2016. – Vol. 18. – № 3. – P. 622–637.

333. Ren, Y. Noble metal nanoparticles decorated metal oxide semiconducting nanowire arrays interwoven into 3D mesoporous superstructures for low-temperature gas sensing / Y. Ren, W. Xie, Y. Li, J. Ma, J. Li, Y. Liu, Y. Zou, Y. Deng // *ACS Cent. Sci.* – 2021. – Vol. 7. – № 11. – P. 1885–1897.

334. Yang, J. Metal-based composite nanomaterials / J. Yang, H. Liu. – Cham: Springer International Publishing, 2015. – 259 p.

335. Mali, S.S. In situ processed gold nanoparticle-embedded TiO₂ nanofibers enabling plasmonic perovskite solar cells to exceed 14% conversion efficiency / S.S. Mali, C.S. Shim, H. Kim, P.S. Patil, C.K. Hong // *Nanoscale.* – 2016. – Vol. 8. – № 5. – P. 2664–2677.

336. Bin, D. Facile synthesis of PVP-assisted PtRu/RGO nanocomposites with high electrocatalytic performance for methanol oxidation / D. Bin, F. Ren, H. Wang, K. Zhang, B. Yang, C. Zhai, M. Zhu, P. Yang, Y. Du // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – № 74. – P. 39612–39618.

337. Cha, J. A simple method to synthesize multifunctional silica nanocomposites, NPs@SiO₂, using polyvinylpyrrolidone (PVP) as a mediator / J. Cha, P. Cui, J.-K. Lee // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – № 26. – P. 5533–5537.

338. Lanterna, A.E. Supported metal nanoparticles in catalysis. Chapter in the book "Nanostructured multifunctional materials" / A.E. Lanterna // ed. by E. A. Franceschini – Boca Raton, Abingdon: CRC Press, 2021. – P. 118–136.

339. Cuenya, B.R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects / B.R. Cuenya // *Thin Solid Films.* – 2010. – Vol. 518. – № 12. – P. 3127–3150.

340. Rathman, J.F. Micellar catalysis / J.F. Rathman // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 1996. – Vol. 1. – № 4. – P. 514–518.

341. Gao, G.-Q. Highly dispersed platinum nanoparticles generated in viologen micelles with high catalytic activity and stability / G.-Q. Gao, L. Lin, C.-M. Fan, Q. Zhu, R.-X. Wang, A.-W. Xu // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – Vol. 1. – № 39. – P. 12206–12212.

342. Geng, Q. Reduction of 4-nitrophenol catalyzed by silver nanoparticles supported on polymer micelles and vesicles / Q. Geng, J. Du // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – № 32. – P. 16425–16428.
343. Ansari, T.N. Metal–micelle cooperativity: Phosphine ligand-free ultrasmall palladium(II) nanoparticles for oxidative Mizoroki–Heck-type couplings in water at room temperature / T.N. Ansari, J.B. Jasinski, D.K. Leahy, S. Handa // *JACS Au.* – 2021. – Vol. 1. – № 3. – P. 308–315.
344. Seth, J. Preparation of metal oxide supported catalysts and their utilization for understanding the effect of a support on the catalytic activity / J. Seth, P. Dubey, V.R. Chaudhari, B.L.V. Prasad // *New J. Chem.* – 2018. – Vol. 42. – № 1. – P. 402–410.
345. Jia, Q. Metal and metal oxide interactions and their catalytic consequences for oxygen reduction reaction / Q. Jia, S. Ghoshal, J. Li, W. Liang, G. Meng, H. Che, S. Zhang, Z.-F. Ma, S. Mukerjee // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139. – № 23. – P. 7893–7903.
346. Cao, M. The synergy between metal facet and oxide support facet for enhanced catalytic performance: The case of Pd–TiO₂ / M. Cao, Z. Tang, Q. Liu, Y. Xu, M. Chen, H. Lin, Y. Li, E. Gross, Q. Zhang // *Nano Lett.* – 2016. – Vol. 16. – № 8. – P. 5298–5302.
347. Mourdikoudis, S. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties / S. Mourdikoudis, R.M. Pallares, N.T.K. Thanh // *Nanoscale.* – 2018. – Vol. 10. – № 27. – P. 12871–12934.
348. Battie, Y. Optical properties of plasmonic nanoparticles distributed in size determined from a modified Maxwell-Garnett-Mie theory / Y. Battie, A. Resano-Garcia, N. Chaoui, A. En Naciri // *Phys. Status Solidi C.* – 2015. – Vol. 12. – № 1–2. – P. 142–146.
349. Johnson, P.B. Optical constants of the noble metals / P.B. Johnson, R.W. Christy // *Phys. Rev. B.* – 1972. – Vol. 6. – № 12. – P. 4370–4379.
350. Kreibig, U. Optical properties of metal clusters / U. Kreibig, M. Vollmer // *Springer series in materials science*, Vol. 25. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995. – 535 p.
351. Kelly, K.L. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment / K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – № 3. – P. 668–677.
352. Ершов, Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б.Г. Ершов // *Росс. Хим. Ж.* – 2001. – Т. 45. – № 3. – С. 20–30.
353. Gutiérrez, M. Absorption spectrum and chemical reactions of colloidal cadmium in aqueous solution / M. Gutiérrez, A. Henglein // *MRS Online Proc. Libr.* – 1992. – Vol. 272. – № 1. – P. 183–186.
354. Ершов, Б.Г. Водные растворы коллоидного никеля: радиационно-химическое получение, спектры поглощения и свойства / Б.Г. Ершов // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2000. – № 10. – С. 1733–1739.

355. Ershov, B.G. Formation, absorption spectrum, and chemical reactions of nanosized colloidal cobalt in aqueous solution / B.G. Ershov, N.L. Sukhov, E. Janata // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – № 26. – P. 6138–6142.
356. Ершов, Б.Г. Оптический спектр и взаимодействие с водородом водного раствора коллоидного палладия / Б.Г. Ершов, Д.А. Троицкий // *Ж. Физ. Хим.* – 1995. – Т. 69. – № 12. – С. 2179–2184.
357. Henglein, A. Absorption spectrum and some chemical reactions of colloidal platinum in aqueous solution / A. Henglein, B.G. Ershov, M. Malow // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – № 38. – P. 14129–14136.
358. Bohren, C.F. Absorption and scattering of light by small particles / C.F. Bohren, D.R. Huffman. – 1st ed. – Wiley, 1998. – 544p.
359. Kerker, M. The scattering of light and other electromagnetic radiation: Physical chemistry. A Series of Monographs / M. Kerker // ed. by E.M. Loebel. – London: Academic Press, Inc., 1969. – 684 p.
360. Ершов, Б.Г. Коллоидная медь в водном растворе: радиационно-химическое восстановление, механизм образования и свойства / Б.Г. Ершов // *Изв. АН Сер. Хим.* – 1994. – № 1. – С. 25–29.
361. Sosebee, T. The nucleation of colloidal copper in the presence of poly(ethyleneimine) / T. Sosebee, M. Giersig, A. Holzwarth, P. Mulvaney // *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – № 1. – P. 40–49.
362. Henglein, A. Radiolytic formation of colloidal tin and tin-gold particles in aqueous solution / A. Henglein, M. Giersig // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – № 28. – P. 6931–6935.
363. Katsikas, L. Bimetallic colloids: Silver and mercury / L. Katsikas, M. Gutiérrez, A. Henglein // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – № 27. – P. 11203–11206.
364. Henglein, A. Optical and chemical observations on gold–mercury nanoparticles in aqueous solution / A. Henglein, M. Giersig // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – № 21. – P. 5056–5060.
365. Ershov, B.G. Optical spectrum and some chemical properties of colloidal thallium in aqueous solution / B.G. Ershov, A. Henglein // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – № 13. – P. 3434–3436.
366. Henglein, F. Surface chemistry of colloidal gold: Deposition and reoxidation of Pb, Cd, and Tl / F. Henglein, A. Henglein, P. Mulvaney // *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – № 2. – P. 180–189.

367. Gutiérrez, M. Nanometer-sized Bi particles in aqueous solution: Absorption spectrum and some chemical properties / M. Gutiérrez, A. Henglein // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – № 18. – P. 7656–7661.
368. Апяри, В.В. Применение наночастиц золота в спектрофотометрии / В.В. Апяри, В.В. Архипова, С.Г. Дмитриенко, Ю.А. Золотов // *Журнал Аналитической Химии.* – 2014. – Т. 69. – № 1. – С. 4–15.
369. Saha, K. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing / K. Saha, S.S. Agasti, C. Kim, X. Li, V.M. Rotello // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112. – № 5. – P. 2739–2779.
370. Lee, J.H. Highly sensitive and selective colorimetric sensors for uranyl (UO_2^{2+}): Development and comparison of labeled and label-free DNAzyme-gold nanoparticle systems / J.H. Lee, Z. Wang, J. Liu, Y. Lu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – № 43. – P. 14217–14226.
371. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: РАН Институт Физики Микроструктур, 2014. – 114 с.
372. Vilalta-Clemente, A. Principles of atomic force microscopy (AFM) / A. Vilalta-Clemente, K. Gloystein, N. Frangis // *Proc. Phys. Adv. Mater. Winter Sch.* – 2008. – P. 1–8.
373. Bellotti, R. AFM measurements and tip characterization of nanoparticles with different shapes / R. Bellotti, G.B. Picotto, L. Ribotta // *Nanomanufacturing Metrol.* – 2022. – Vol. 5. – № 2. – P. 127–138.
374. Koetnuyom, W. AFM force distance curve measurement for surface investigation of polymers compound blend with metal nanoparticles / W. Koetnuyom, T. Suhatcho, A. Treetong, T. Thiwawong // *Mater. Today Proc.* – 2017. – Vol. 4. – № 5. – P. 6205–6211.
375. Kumar, S. CdS nanopowder and nanofilm: Simultaneous synthesis and structural analysis / S. Kumar, P. Sharma, V. Sharma // *Electron. Mater. Lett.* – 2013. – Vol. 9. – № 3. – P. 371–374.
376. Pruchniewski, M. Nanostructured graphene oxide enriched with metallic nanoparticles as a biointerface to enhance cell adhesion through mechanosensory modifications / M. Pruchniewski, E. Sawosz, M. Sosnowska-Ławnicka, A. Ostrowska, M. Łojkowski, P. Koczoń, P. Nakielski, M. Kutwin, S. Jaworski, B. Strojny-Cieślak // *Nanoscale.* – 2023. – Vol. 15. – № 46. – P. 18639–18659.
377. Данилов, А.И. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия в электрохимии поверхности / А.И. Данилов // *Успехи Химии.* – 1995. – Т. 64. – № 8. – С. 818–833.
378. Li, W. A nanometer-scale galvanic cell / W. Li, J.A. Virtanen, R.M. Penner // *J. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – № 16. – P. 6529–6532.
379. Nyffenegger, R.M. Nanometer-scale surface modification using the scanning probe microscope: progress since 1991 / R.M. Nyffenegger, R.M. Penner // *Chem. Rev.* – 1997. – Vol. 97. – № 4. – P. 1195–1230.

380. Kolb, D.M. Nanofabrication of small copper clusters on gold(111) electrodes by a scanning tunneling microscope / D.M. Kolb, R. Ullmann, T. Will // *Sci.* – 1997. – Vol. 275. – P. 1097–1099.
381. Kolb, D. Nanoscale decoration of electrode surfaces with an STM / D. Kolb // *Solid State Ion.* – 2000. – Vol. 131. – № 1–2. – P. 69–78.
382. Del Pópolo, M.G. On the generation of metal clusters with the electrochemical scanning tunneling microscope / M.G. Del Pópolo, E.P.M. Leiva, M. Mariscal, W. Schmickler // *Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 597. – № 1–3. – P. 133–155.
383. Wei, Y. The creation of nanostructures on an Au(111) electrode by tip-induced iron deposition from an ionic liquid / Y. Wei, X. Zhou, J. Wang, J. Tang, B. Mao, D.M. Kolb // *Small.* – 2008. – Vol. 4. – № 9. – P. 1355–1358.
384. Wang, J.-G. STM tip-induced nanostructuring of Zn in an ionic liquid on Au(111) electrode surfaces / J.-G. Wang, J. Tang, Y.-C. Fu, Y.-M. Wei, Z.-B. Chen, B.-W. Mao // *Electrochem. Commun.* – 2007. – Vol. 9. – № 4. – P. 633–638.
385. Seo, K. Nanolithographic write, read, and erase via reversible nanotemplated nanostructure electrodeposition on alkanethiol-modified Au(111) in an aqueous solution / K. Seo, E. Borguet // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22. – № 4. – P. 1388–1391.
386. Власов, А.И. Электронная микроскопия: учебное пособие / А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – 168 с.
387. Kohl, H. *Transmission electron microscopy.* Springer Series in Optical Sciences / H. Kohl, L. Reimer – NY: Springer New York, 2008. – 590 p.
388. Gontier, E. Is there penetration of titania nanoparticles in sunscreens through skin? A comparative electron and ion microscopy study / E. Gontier, M.-D. Ynsa, T. Bíró, J. Hunyadi, B. Kiss, K. Gáspár, T. Pinheiro, J.-N. Silva, P. Filipe, J. Stachura, W. Dabros, T. Reinert, T. Butz, P. Moretto, J.-E. Surlève-Bazeille // *Nanotoxicology.* – 2008. – Vol. 2. – № 4. – P. 218–231.
389. *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science: SpringerLink Bücher* / ed. by D.B. Williams, C.B. Carter. – 2nd ed. – Boston, MA: Springer US, 2009. – 760 p.
390. Pallares, R.M. Growth of anisotropic gold nanoparticles in photoresponsive fluid for UV sensing and erythema prediction / R.M. Pallares, Y. Wang, S.H. Lim, N. n T. K Thanh, X. Su // *Nanomed.* – 2016. – Vol. 11 – № 21 – C. 2845–2860.
391. Tsunekawa, S. Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles / S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe, A. Kasuya // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85. – № 16. – P. 3440–3443.
392. Albrecht, W. Fast electron tomography for nanomaterials / W. Albrecht, S. Bals // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. – Vol. 124. – № 50. – P. 27276–27286.

393. Dubochet, J. On the development of electron cryo-microscopy (Nobel Lecture) / J. Dubochet // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – Vol. 57. – № 34. – P. 10842–10846.
394. Danino, D. Cryo-TEM of soft molecular assemblies / D. Danino // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2012. – Vol. 17. – № 6. – P. 316–329.
395. Angell, C.A. Amorphous water / C.A. Angell // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2004. – Vol. 55. – № 1. – P. 559–583.
396. Zweifel, D.A. Sulfide-arrested growth of gold nanorods / D.A. Zweifel, A. Wei // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – № 16. – P. 4256–4261.
397. Pallares, R.M. Fine-tuning of gold nanorod dimensions and plasmonic properties using the Hofmeister effects / R.M. Pallares, X. Su, S.H. Lim, N.T.K. Thanh // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – Vol. 4. – № 1. – P. 53–61.
398. Bouyer, F. Role of double-hydrophilic block copolymers in the synthesis of lanthanum-based nanoparticles / F. Bouyer, C. Gérardin, F. Fajula, J.-L. Putaux, T. Chopin // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* – 2003. – Vol. 217. – № 1–3. – P. 179–184.
399. Balmes, O. Imaging atomic structure in metal nanoparticles using high-resolution cryo-TEM / O. Balmes, J.-O. Malm, N. Pettersson, G. Karlsson, J.-O. Bovin // *Microsc. Microanal.* – 2006. – Vol. 12. – № 2. – P. 145–150.
400. Elazzouzi-Hafraoui, S. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose / S. Elazzouzi-Hafraoui, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, L. Heux, F. Dubreuil, C. Rochas // *Biomacromolecules.* – 2008. – Vol. 9. – № 1. – P. 57–65.
401. Williamson, M.J. Dynamic microscopy of nanoscale cluster growth at the solid–liquid interface / M.J. Williamson, R.M. Tromp, P.M. Vereecken, R. Hull, F.M. Ross // *Nat. Mater.* – 2003. – Vol. 2. – № 8. – P. 532–536.
402. Yuk, J.M. High-resolution EM of colloidal nanocrystal growth using graphene liquid cells / J.M. Yuk, J. Park, P. Ercius, K. Kim, D.J. Hellebusch, M.F. Crommie, J.Y. Lee, A. Zettl, A.P. Alivisatos // *Science.* – 2012. – Vol. 336. – № 6077. – P. 61–64.
403. Liao, H.-G. TEM study of fivefold twined gold nanocrystal formation mechanism / H.-G. Liao, Y. Shao, C. Wang, Y. Lin, Y.-X. Jiang, S.-G. Sun // *Mater. Lett.* – 2014. – Vol. 116. – P. 299–303.
404. Xin, H.L. In situ observation of oscillatory growth of bismuth nanoparticles / H.L. Xin, H. Zheng // *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12. – № 3. – P. 1470–1474.
405. Sutter, E. In situ liquid-cell electron microscopy of silver–palladium galvanic replacement reactions on silver nanoparticles / E. Sutter, K. Jungjohann, S. Bliznakov, A. Courty, E. Maisonhaute, S. Tenney, P. Sutter // *Nat. Commun.* – 2014. – Vol. 5. – № 1. – P. 4946.

406. Erdman, N. Scanning electron microscopy. Chapter in the book "Springer handbook of microscopy. Springer handbooks" / N. Erdman, D.C. Bell, R. Reichelt. – Springer, 2019. – P. 229–318.
407. Vladár, A.E. Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. Chapter in the book "Characterization of Nanoparticles. Micro and Nano Technologies" / A.E. Vladár, V.-D. Hodoroaba // ed. by V.-D. Hodoroaba, W.E.S. Unger, A.G. Shard. – Elsevier, 2020. – P. 7–27.
408. Kempen, P.J. Advanced characterization techniques for nanoparticles for cancer research: applications of SEM and NanoSIMS for locating Au nanoparticles in cells / P.J. Kempen, C. Hitzman, L.S. Sasportas, S.S. Gambhir, R. Sinclair // MRS Proc. – 2013. – Vol. 1569. – P. 157–163.
409. Goldstein, A. High resolution SEM imaging of gold nanoparticles in cells and tissues / A. Goldstein, Y. Soroka, M. Frušić-Zlotkin, I. Popov, R. Kohen // J. Microsc. – 2014. – Vol. 256. – № 3. – P. 237–247.
410. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition / J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael. – Boston, MA: Springer US, 2003. – 689 p.
411. Makarem, R. Development of advanced transmission electron microscopy techniques for nanoscale mapping. Physics / Raghda Makarem. – Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. – 155p.
412. Kusada, K. Solid solution alloy nanoparticles of immiscible Pd and Ru elements neighboring on Rh: Changeover of the thermodynamic behavior for hydrogen storage and enhanced CO-oxidizing ability / K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kitagawa // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136. – № 5. – P. 1864–1871.
413. Castillo-López, D.N. Green synthesis of Au nanoparticles using potato extract: stability and growth mechanism / D.N. Castillo-López, U. Pal // J. Nanoparticle Res. – 2014. – Vol. 16. – № 8. – P. 2571.
414. Question about Powder X-ray diffraction experiment [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.physicsforums.com/threads/question-about-powder-x-ray-diffraction-experiment.945560/>
415. The International Centre for Diffraction Data - ICDD [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.icdd.com/>
416. Scherrer, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Chapter in the book "Kolloidchemie Ein Lehrbuch" / P. Scherrer // ed. by R. Zsigmondy. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912. – P. 387–409.
417. Patterson, A.L. The Scherrer formula for X-Ray particle size determination / A.L. Patterson // Phys. Rev. – 1939. – Vol. 56. – № 10. – P. 978–982.
418. Singh, A.K. Advanced x-ray techniques in research and industry / A.K. Singh. – IOS press, 2005. – 582 p.

419. Yan, W. Nanoengineering catalyst supports via layer-by-layer surface functionalization / W. Yan, S.M. Mahurin, S.H. Overbury, S. Dai // *Top. Catal.* – 2006. – Vol. 39. – № 3–4. – P. 199–212.
420. Li, W. CuTe nanocrystals: Shape and size control, plasmonic properties, and use as SERS probes and photothermal agents / W. Li, R. Zamani, P. Rivera Gil, B. Pelaz, M. Ibáñez, D. Cadavid, A. Shavel, R.A. Alvarez-Puebla, W.J. Parak, J. Arbiol, A. Cabot // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – № 19. – P. 7098–7101.
421. Осьмушко, И.С. Физические основы метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / И.С. Осьмушко, В.В. Короченцев, В.И. Вовна. – Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т ДВФУ, 2013. – 46 с.
422. Moulde, J.F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben // ed. by J. Chastain. – Perkin-Elmer Corporation, 1992. – 254 p.
423. Sarma, D.D. X-ray photoelectron spectroscopy: A unique tool to determine the internal heterostructure of nanoparticles / D.D. Sarma, P.K. Santra, S. Mukherjee, A. Nag // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol. 25. – № 8. – P. 1222–1232.
424. Shard, A.G. A Straightforward method for interpreting XPS data from core–shell nanoparticles / A.G. Shard // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – № 31. – P. 16806–16813.
425. Caprile, L. Interaction of l-cysteine with naked gold nanoparticles supported on HOPG: a high resolution XPS investigation / L. Caprile, A. Cossaro, E. Falletta, C. Della Pina, O. Cavalleri, R. Rolandi, S. Terreni, R. Ferrando, M. Rossi, L. Floreano, M. Canepa // *Nanoscale.* – 2012. – Vol. 4. – № 24. – P. 7727.
426. Wang, Y.-C. Quantifying the impact of nanoparticle coatings and nonuniformities on XPS analysis: Gold/silver core–shell nanoparticles / Y.-C. Wang, Mark.H. Engelhard, D.R. Baer, D.G. Castner // *Anal. Chem.* – 2016. – Vol. 88. – № 7. – P. 3917–3925.
427. Muniz-Miranda, M. Fabrication and characterization of Ag/Pd colloidal nanoparticles as stable platforms for SERS and catalytic applications / M. Muniz-Miranda, S. Caporali, P. Marsili, E. Giorgetti // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 167. – P. 188–193.
428. Prieto, P. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth / P. Prieto, V. Nistor, K. Nouneh, M. Oyama, M. Abd-Lefdil, R. Díaz // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 258. – № 22. – P. 8807–8813.
429. Smirnov, M.Yu. Using X-ray photoelectron spectroscopy to evaluate size of metal nanoparticles in the model Au/C samples / M.Yu. Smirnov, A.V. Kalinkin, A.V. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120. – № 19. – P. 10419–10426.
430. Belsey, N.A. Analysis of protein coatings on gold nanoparticles by XPS and liquid-based particle sizing techniques / N.A. Belsey, A.G. Shard, C. Minelli // *Biointerphases.* – 2015. – Vol. 10. – № 1. – P. 019012.

431. Battocchio, C. Gold nanoparticles stabilized with aromatic thiols: Interaction at the molecule–metal interface and ligand arrangement in the molecular shell investigated by SR-XPS and NEXAFS / C. Battocchio, F. Porcaro, S. Mukherjee, E. Magnano, S. Nappini, I. Fratoddi, M. Quintiliani, M.V. Russo, G. Polzonetti // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – № 15. – P. 8159–8168.
432. Ramstedt, M. Difficulties in determining valence for Ag⁰ nanoparticles using XPS—characterization of nanoparticles inside poly (3-sulphopropyl methacrylate) brushes / M. Ramstedt, P. Franklyn // *Surf. Interface Anal.* – 2010. – Vol. 42. – № 6–7. – P. 855–858.
433. Kalinkin, A.V. Size effect in the oxidation of platinum nanoparticles on graphite with nitrogen dioxide: An XPS and STM study / A.V. Kalinkin, A.M. Sorokin, M.Yu. Smirnov, V.I. Bukhtiyarov // *Kinet. Catal.* – 2014. – Vol. 55. – № 3. – P. 354–360.
434. Larichev, Yu.V. Application of DLS for metal nanoparticle size determination in supported catalysts / Yu.V. Larichev // *Chem. Pap.* – 2021. – Vol. 75. – № 5. – P. 2059–2066.
435. Лупанова, Т.Н. Измерение размеров наночастиц методом динамического рассеяния света / Т.Н. Лупанова, П.Г. Георгиев. – М. : ИБГ РАН, 2013. – 13 с.
436. Kato, H. Size determination of NPs by dynamic light scattering. Chapter in the book "Nanomaterials: Processing and Characterization with Lasers" / H. Kato // ed. by S.C. Singh, H. Zeng, C. Guo, W. Cai – Wiley-VCH, 2012. – P. 535–554.
437. Lim, J. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering / J. Lim, S.P. Yeap, H.X. Che, S.C. Low // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – Vol. 8. – № 1. – P. 381.
438. Coleman, V.A. Nanoparticles and metrology: a comparison of methods for the determination of particle size distributions in Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering / V.A. Coleman, Å.K. Jämting, H.J. Catchpoole, M. Roy, J. Herrmann // ed. by M.T. Postek. – San Diego, California, USA, 2011. – P. 810504.
439. Murdock, R.C. Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to in vitro exposure using dynamic light scattering technique / R.C. Murdock, L. Braydich-Stolle, A.M. Schrand, J.J. Schlager, S.M. Hussain // *Toxicol. Sci.* – 2008. – Vol. 101. – № 2. – P. 239–253.
440. Radermacher, J.H. The effect of ionic strength on hydrodynamic radius for different microparticle surfaces: dissertation PhD / J.H. Radermacher. – Eindhoven University of Technology, 2012. – 48 p.
441. Запорожец, М.А. Комплексное исследование морфологии и строения металлсодержащих наночастиц: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Марина Андреевна Запорожец. – М., 2008. – 139 с.
442. Daniel, M.-C. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology / M.-C. Daniel, D. Astruc // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – № 1. – P. 293–346.

443. Волков, В.В. Наночастицы металлов в полимерных каталитических мембранах и ионообменных системах для глубокой очистки воды от молекулярного кислорода / В.В. Волков, Т.А. Кравченко, В.И. Ролдугин // *Успехи Химии*. – 2013. – Т. 82. – № 5. – С. 465–482.
444. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение / Л.А. Дыкман, В.А. Богатырев, С.Ю. Щеголев, Н.Г. Хлебцов. – М. : Наука, 2008. – 319 с.
445. Kharisov, V.I. Handbook of Less-Common Nanostructures / V.I. Kharisov, O.V. Kharissova, U. Ortiz-Méndez – Boca Raton: CRC Press, 2012. – 862 p.
446. Ярославцев, А.Б. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А.Б. Ярославцев, Ю.А. Добровольский, Н.С. Шаглаева, Л.А. Фролова, Е.В. Герасимова, Е.А. Сангинов // *Успехи Химии*. – 2012. – Т. 81. – № 3. – С. 191–220.
447. Поволоцкая, А.В. Гибридные наноструктуры: синтез, морфология, функциональные свойства / А.В. Поволоцкая, А.В. Поволоцкий, А.А. Маньшина // *Успехи Химии*. – 2015. – Т. 84. – № 6. – С. 579–600.
448. Кондратьев, В.В. Композитные электродные материалы на основе проводящих полимеров с включениями наноструктур металлов / В.В. Кондратьев, В.В. Малев, С.Н. Сазонова // *Успехи Химии*. – 2016. – Т. 85. – № 1. – С. 14–37.
449. Подловченко, Б.И. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах / Б.И. Подловченко, В.Н. Андреев // *Успехи Химии*. – 2002. – Т. 71. – № 10. – С. 950–966.
450. Смирнова, Н.В. Структурные и электрокаталитические свойства катализаторов Pt/C и Pt–Ni/C, полученных методом электрохимического диспергирования / Н.В. Смирнова, А.Б. Куриганова, Д.В. Чернышева, И.Н. Леонтьев, А.С. Михейкин // *Кинетика и Катализ*. – 2013. – Т. 54. – № 2. – С. 265–274.
451. Leontyev, I.N. Characterization of the electrocatalytic activity of carbon-supported platinum-based catalysts by thermal gravimetric analysis / I.N. Leontyev, D.V. Leontyeva, A.B. Kuriganova, Y.V. Popov, O.A. Maslova, N.V. Glebova, A.A. Nechitailov, N.K. Zelenina, A.A. Tomasov, L. Hennet, N.V. Smirnova // *Mendeleev Commun.* – 2015. – Vol. 25. – № 6. – P. 468–469.
452. Doronkin, D.E. Electrochemically synthesized Pt/Al₂O₃ oxidation catalysts / D.E. Doronkin, A.B. Kuriganova, I.N. Leontyev, S. Baier, H. Lichtenberg, N.V. Smirnova, J.-D. Grunwaldt // *Catal. Lett.* – 2016. – Vol. 146. – № 2. – P. 452–463.
453. Kelly, T.G. Metal overlayer on metal carbide substrate: unique bimetallic properties for catalysis and electrocatalysis / T.G. Kelly, J.G. Chen // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41. – № 24. – P. 8021.
454. Tao, F. Synthesis, catalysis, surface chemistry and structure of bimetallic nanocatalysts / F. Tao // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41. – № 24. – P. 7977–7979.

455. Silva, L.S.R. AuPd/C core-shell and alloy nanoparticles with enhanced catalytic activity toward the electro-oxidation of ethanol in alkaline media / L.S.R. Silva, C.V.S. Almeida, C.T. Meneses, E.A. Batista, S.F. Santos, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda // *Appl. Catal. B Environ.* – 2019. – Vol. 251. – P. 313–325.
456. Gao, F. Pd–Au bimetallic catalysts: understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles / F. Gao, D.W. Goodman // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41. – № 24. – P. 8009–8020.
457. Wang, R. Graphene-supported Au–Pd bimetallic nanoparticles with excellent catalytic performance in selective oxidation of methanol to methyl formate / R. Wang, Z. Wu, C. Chen, Z. Qin, H. Zhu, G. Wang, H. Wang, C. Wu, W. Dong, W. Fan, J. Wang // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49. – № 74. – P. 8250–8252.
458. Roa, R. Catalysis by metallic nanoparticles in solution: Thermosensitive microgels as nanoreactors / R. Roa, S. Angioletti-Uberti, Y. Lu, J. Dzubiella, F. Piazza, M. Ballauff // *Z. Für Phys. Chem.* – 2018. – Vol. 232. – № 5–6. – P. 773–803.
459. Monti, E. Influence of stabilisers on the catalytic activity of supported Au colloidal nanoparticles for the liquid phase oxidation of glucose to glucaric acid: understanding the catalyst performance from NMR relaxation and computational studies / E. Monti, A. Ventimiglia, L. Forster, E. Rodríguez-Aguado, J.A. Cecilia, F. Ospitali, T. Tabanelli, S. Albonetti, F. Cavani, I. Rivalta, C. D'Agostino, N. Dimitratos // *Green Chem.* – 2023. – Vol. 25. – № 7. – P. 2640–2652.
460. Одинцов, А.А. Размерный эффект в каталитических свойствах наночастиц золота / А.А. Одинцов, М.О. Сергеев, А.А. Ревина, О.А. Боева // *Успехи в Химии и Химической Технологии.* – 2014. – Т. 28 – № 6 – С. 118–121.
461. Wang, H. A Review on particle size effect in metal -catalyzed heterogeneous reactions / H. Wang, J. Lu // *Chin. J. Chem.* – 2020. – Vol. 38. – № 11. – P. 1422–1444.
462. Emam, H.E. Metal-dependent nano-catalysis in reduction of aromatic pollutants / H.E. Emam, M.M. Mikhail, S. El-Sherbiny, K.S. Nagy, H.B. Ahmed // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2020. – Vol. 27. – № 6. – P. 6459–6475.
463. Wunder, S. Kinetic analysis of catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles immobilized in spherical polyelectrolyte brushes / S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – № 19. – P. 8814–8820.
464. Gu, S. Kinetic analysis of the catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles / S. Gu, S. Wunder, Y. Lu, M. Ballauff, R. Fenger, K. Rademann, B. Jaquet, A. Zaccone // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – № 32. – P. 18618–18625.

465. Chatterjee, S. Size-dependent catalytic activity of PVA-stabilized palladium nanoparticles in *p*-nitrophenol reduction: Using a thermoresponsive nanoreactor / S. Chatterjee, S.K. Bhattacharya // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – № 32. – P. 20746–20757.
466. Iben Ayad, A. Kinetic analysis of 4-nitrophenol reduction by “water-soluble” palladium nanoparticles / A. Iben Ayad, D. Luart, A. Ould Dris, E. Guénin // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10. – № 6. – P. 1169.
467. Pradhan, N. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds / N. Pradhan, A. Pal, T. Pal // Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. – 2002. – Vol. 196. – № 2–3. – P. 247–257.
468. Kalarivalappil, V. Pd loaded TiO₂ nanotubes for the effective catalytic reduction of *p*-nitrophenol / V. Kalarivalappil, C.M. Divya, W. Wunderlich, S.C. Pillai, S.J. Hinder, M. Nageri, V. Kumar, B.K. Vijayan // Catal. Lett. – 2016. – Vol. 146. – № 2. – P. 474–482.
469. Dai, Y. C₂H₂ Treatment as a facile method to boost the catalysis of Pd nanoparticulate catalysts / Y. Dai, S. Liu, N. Zheng // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136. – № 15. – P. 5583–5586.
470. Xu, Y. Remarkably catalytic activity in reduction of 4-nitrophenol and methylene blue by Fe₃O₄@COF supported noble metal nanoparticles / Y. Xu, X. Shi, R. Hua, R. Zhang, Y. Yao, B. Zhao, T. Liu, J. Zheng, G. Lu // Appl. Catal. B Environ. – 2020. – Vol. 260. – P. 118142.
471. Saha, S. Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction / S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu, T. Pal // Langmuir. – 2010. – Vol. 26. – № 4. – P. 2885–2893.
472. Guzmán-Cruz, A. A cleaner approach for controllable synthesis of Au/TiO₂ nanocomposite as an efficient catalyst for 4-nitrophenol reduction / A. Guzmán-Cruz, M. Pal, F. Paraguay-Delgado, M. Vazquez-Lepe, U. Pal // ChemistrySelect. – 2023. – Vol. 8. – P. e202301198.
473. Cui, J.-L. Pt nanoparticles supported on ultrathin Ni(OH)₂ nanosheets for highly efficient reduction of 4-nitrophenol / J.-L. Cui, Z.-L. Liu, H.-H. Li, C.-Z. Li // Inorganics. – 2023. – Vol. 11. – № 6. – P. 236.
474. Lin, C. Size effect of gold nanoparticles in catalytic reduction of *p*-nitrophenol with NaBH₄ / C. Lin, K. Tao, D. Hua, Z. Ma, S. Zhou // Molecules. – 2013. – Vol. 18. – № 10. – P. 12609–12620.
475. Pradhan, N. Catalytic reduction of aromatic nitro compounds by coinage metal nanoparticles / N. Pradhan, A. Pal, T. Pal // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – № 5. – P. 1800–1802.
476. Saikia, H. Enhanced catalytic activity of CuPd alloy nanoparticles towards reduction of nitroaromatics and hexavalent chromium / H. Saikia, B.J. Borah, Y. Yamada, P. Bharali // J. Colloid Interface Sci. – 2017. – Vol. 486. – P. 46–57.

477. Liu, F. Amphiphilic dendronized copolymer-encapsulated Au, Ag and Pd nanoparticles for catalysis in the 4-nitrophenol reduction and Suzuki–Miyaura reactions / F. Liu, X. Liu // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – № 8. – P. 1080.
478. Черных, М.В. Влияние содержания Ag на активность катализаторов Ag/CeO₂ в восстановлении 4-нитрофенола при комнатной температуре и атмосферном давлении / М.В. Черных, Н.Н. Михеева, В.И. Зайковский, Г.В. Мамонтов // *Кинетика и Катализ*. – 2020. – Т. 61. – № 5. – С. 708–715.
479. Chen, Z. A heterogeneous single-atom palladium catalyst surpassing homogeneous systems for Suzuki coupling / Z. Chen, E. Vorobyeva, S. Mitchell, E. Fako, M.A. Ortuño, N. López, S.M. Collins, P.A. Midgley, S. Richard, G. Vilé, J. Pérez-Ramírez // *Nat. Nanotechnol.* – 2018. – Vol. 13. – № 8. – P. 702–707.
480. Gude, K. Colloidal supported metal nanoparticles (CSMNs) as Effective nanocatalysts for liquid-phase Suzuki cross-coupling reactions / K. Gude, R. Narayanan // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – Vol. 115. – № 26. – P. 12716–12725.
481. Na, Y. Ruthenium-catalyzed Heck-type olefination and Suzuki coupling reactions: studies on the nature of catalytic species / Y. Na, S. Park, S.B. Han, H. Han, S. Ko, S. Chang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – № 1. – P. 250–258.
482. Gniewek, A. Rh(0) nanoparticles: Synthesis, structure and catalytic application in Suzuki–Miyaura reaction and hydrogenation of benzene / A. Gniewek, A.M. Trzeciak // *Top. Catal.* – 2013. – Vol. 56. – № 13–14. – P. 1239–1245.
483. Kim, S. Nesting well-defined Pt nanoparticles within a hierarchically porous polymer as a heterogeneous Suzuki–Miyaura catalyst / S. Kim, G. Varga, M. Seo, A. Sápi, V. Rácz, J.F. Gómez-Pérez, D. Sebők, J. Lee, Á. Kukovecz, Z. Kónya // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2021. – Vol. 4. – № 4. – P. 4070–4076.
484. Ameen, I. Ag, Au and ZrO₂ @reduced graphene oxide nanocomposites; Pd free catalysis of suzuki-miyaura coupling reactions / I. Ameen, S. Iqbal, M. Hussain, A.A. Alothman, H.A. Algahtani, M.S.S. Mushab, A. Iqbal, S. Perveen, S. Musaddiq // *Mater. Res. Express*. – 2023. – Vol. 10. – № 4. – P. 045102.
485. Chen, Y. Silver nanoparticles doped TiO₂ catalyzed Suzuki-coupling of bromoaryl with phenylboronic acid under visible light / Y. Chen, L. Feng // *J. Photochem. Photobiol. B*. – 2020. – Vol. 205. – P. 111807.
486. Liu, L. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles / L. Liu, A. Corma // *Chem. Rev.* – 2018. – Vol. 118. – № 10. – P. 4981–5079.

487. Miyaura, N. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides / N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki // *Tetrahedron Lett.* – 1979. – № 36. – P. 3437–3440.
488. Miyaura, N. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst / N. Miyaura, A. Suzuki // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1979. – № 19 – P. 866–867.
489. Kirchhoff, J.H. Boronic acids: New coupling partners in room-temperature Suzuki reactions of alkyl bromides. Crystallographic characterization of an oxidative-addition adduct generated under remarkably mild conditions / J.H. Kirchhoff, M.R. Netherton, I.D. Hills, G.C. Fu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – № 46. – P. 13662–13663.
490. Suzuki, A. Synthetic studies via the cross-coupling reaction of organoboron derivatives with organic halides / A. Suzuki // *Pure Appl. Chem.* – 1991. – Vol. 63. – № 3. – P. 419–422.
491. Miyaura, N. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds / N. Miyaura, A. Suzuki // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 95. – № 7. – P. 2457–2483.
492. Suzuki, A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998 / A. Suzuki // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – Vol. 576. – № 1–2. – P. 147–168.
493. Barder, T.E. Catalysts for suzuki-miyaura coupling processes: Scope and studies of the effect of ligand structure / T.E. Barder, S.D. Walker, J.R. Martinelli, S.L. Buchwald // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 4685–4696.
494. Hoffmann, I. Suzuki cross-coupling in aqueous media / I. Hoffmann, B. Blumenröder, S. Onodi Neé Thumann, S. Dommer, J. Schatz // *Green Chem.* – 2015. – Vol. 17. – № 7. – P. 3844–3857.
495. Янилкин, В.В. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц металлов / В.В. Янилкин, Г.П. Насретдинова, В.А. Кокорекин // *Успехи Химии.* – 2018. – Т. 87 – № 11. – С. 1080–1110.
496. Байзер, М. Электрохимия органических соединений / М. Байзер. – М.: Мир, 1976. – 731 с.
497. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М.: Мир, 1974.
498. Plieth, W.J. Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and their role in the surface enhanced Raman scattering / W.J. Plieth // *J. Phys. Chem.* – 1982. – Vol. 86. – № 16. – P. 3166–3170.
499. Байзер, М.М. Органическая электрохимия / М.М. Байзер. – М.: Химия, 1988. – 470 с.

500. Манн, Ч. Электрохимические реакции в неводных системах: Пер. с англ / Ч. Манн, К. Барнес. – М. : Химия, 1974. – 479 с.
501. Томилов, А.П. Электрохимический синтез органических веществ / А.П. Томилов, М.Я. Фиошин, В.В. Смирнов. – Ленинград: Химия., 1976. – 424 с.
502. Янилкин, В.В. Метилвиологен и тетравиологеновый каликс[4]резорцин – медиаторы электрохимического восстановления $[PdCl_4]^{2-}$ с образованием мелкодисперсного Pd^0 / В.В. Янилкин, Г.Р. Насретдинова, Э.Д. Султанова, А.Ю. Зиганшина, А.И. Коновалов // Изв. АН Сер. Хим. – 2014. – № 6. – С. 1409–1415.
503. Янилкин, В.В. Медиаторный Электрохимический Синтез Наночастиц Палладия В Растворе / В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, Г.Р. Насретдинова (Набиуллина), Р.К. Мухитова, А.Ю. Зиганшина, И.Р. Низамеев, М.К. Кадиров // Электрохимия. – 2015. – Т. 51 – № 10 – С. 1077–1089.
504. Насретдинова, Г.Р. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц серебра в объеме раствора / Г.Р. Насретдинова, Р.Р. Фазлеева, Р.К. Мухитова, И.Р. Низамеев, М.К. Кадиров, А.Ю. Зиганшина, В.В. Янилкин // Электрохимия. – 2015. – Т. 51. – № 11. – С. 1164–1176.
505. Yanilkin, V.V. Methylviologen mediated electrochemical reduction of $AgCl$ —A new route to produce a silica core/Ag shell nanocomposite material in solution / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, G.R. Nasretdinova, R.R. Fazleeva, A.V. Toropchina, Y.N. Osin // Electrochem. Commun. – 2015. – Vol. 59. – P. 60–63.
506. Fedorenko, S. Surface decoration of silica nanoparticles by $Pd(0)$ deposition for catalytic application in aqueous solutions / S. Fedorenko, M. Jilkin, N. Nastapova, V. Yanilkin, O. Bochkova, V. Buriliov, I. Nizameev, G. Nasretdinova, M. Kadirov, A. Mustafina, Y. Budnikova // Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. – 2015. – Vol. 486. – P. 185–191.
507. Yanilkin, V.V. Methylviologen mediated electrosynthesis of gold nanoparticles in the solution bulk / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, G.R. Nasretdinova, S.V. Fedorenko, M.E. Jilkin, A.R. Mustafina, A.T. Gubaidullin, Y.N. Osin // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. – № 3. – P. 1851–1859.
508. Nasretdinova, G.R. Methylviologen mediated electrosynthesis of palladium nanoparticles stabilized with CTAC / G.R. Nasretdinova, Y.N. Osin, A.T. Gubaidullin, V.V. Yanilkin // J. Electrochem. Soc. – 2016. – Vol. 163. – № 8. – P. G99–G106.
509. Yanilkin, V.V. The role of solvent in methylviologen mediated electrosynthesis of silver nanoparticles stabilized with polyvinylpyrrolidone / V.V. Yanilkin, R.R. Fazleeva, G.R. Nasretdinova, N.V. Nastapova, Y.N. Osin // Butlerov Commun. – 2016. – Vol. 46. – P. 128–144.
510. Насретдинова, Г.Р. Метилвиологен-медиаторный электрохимический синтез наночастиц серебра восстановлением наносфер $AgCl$, стабилизированных хлоридом цетилтриметиламмония / Г.Р. Насретдинова, Р.Р. Фазлеева, Ю.Н. Осин, А.Т. Губайдуллин, В.В. Янилкин // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – № 1. – С. 31–45.

511. Янилкин, В.В. Метилвиологен-медиаторный электрохимический синтез наночастиц платины в объеме раствора / В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, Г.Р. Насретдинова, Р.Р. Фазлеева, С.В. Федоренко, А.Р. Мустафина, Ю.Н. Осин // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. – № 5 – С. 578–591.
512. Yanilkin, V.V. Electrosynthesis of gold nanoparticles mediated by methylviologen using a gold anode in single compartment cell / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, G.R. Nasretdinova, Y.N. Osin // *Mendeleev Commun.* – 2017. – Vol. 27. – № 3. – P. 274–277.
513. Nasretdinova, G.R. Methylviologen mediated electrochemical synthesis of catalytically active ultrasmall bimetallic PdAg nanoparticles stabilized by CTAC / G.R. Nasretdinova, R.R. Fazleeva, Y.N. Osin, V.G. Evtjugin, A.T. Gubaidullin, A.Y. Ziganshina, V.V. Yanilkin // *Electrochim. Acta.* – 2018. – Vol. 285. – P. 149–163.
514. Yanilkin, V.V. Methylviologen mediated electrosynthesis of silver nanoparticles in a water medium. Effect of chain length and concentration of poly(N-vinylpyrrolidone) on particle size / V.V. Yanilkin, R.R. Fazleeva, G.R. Nasretdinova, N.V. Nastapova, Y.N. Osin // *New Mater., Compd. Appl.* – 2018. – Vol. 2. – P. 28–41.
515. Yanilkin, V.V. Structure and catalytic activity of ultrasmall Rh, Pd and (Rh + Pd) nanoparticles obtained by mediated electrosynthesis / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, G.R. Nasretdinova, Y.N. Osin, V.G. Evtjugin, A.Yu. Ziganshina, A.T. Gubaidullin // *New J. Chem.* – 2019. – Vol. 43. – № 9. – P. 3931–3945.
516. Фазлеева, Р.Р. Медиаторный электросинтез наночастиц серебра в двухфазной системе вода-изооктан / Р.Р. Фазлеева, Г.Р. Насретдинова, Ю.Н. Осин, В.В. Янилкин // *Изв. АН Сер Хим.* – 2019. – № 8. – С. 1525–1531.
517. Nastapova, N.V. Two-step mediated electrosynthesis and catalytic activity of Au/Cu₂O@poly(N-vinylpyrrolidone) nanocomposite / N.V. Nastapova, G.R. Nasretdinova, Y.N. Osin, A.T. Gubaidullin, V.V. Yanilkin // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2020. – Vol. 9. – № 6. – P. 061007.
518. Fazleeva, R.R. An effective producing method of nanocomposites of Ag, Au, and Pd nanoparticles with poly(n-vinylpyrrolidone) and nanocellulose / R.R. Fazleeva, G.R. Nasretdinova, Y.N. Osin, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, V.V. Yanilkin // *Electrocatalysis*. – 2021. – Vol. 12. – № 3. – P. 225–237.
519. Фазлеева, Р.Р. Электрохимический способ получения глобул ультрамалых наночастиц родия с поли(N-винилпирролидоном) на поверхности волокон наноцеллюлозы / Р.Р. Фазлеева, Г.Р. Насретдинова, Ю.Н. Осин, А.Т. Губайдуллин, В.В. Янилкин // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2021. – № 10. – С. 1908–1916.

520. Fazleeva, R.R. The two-step electrosynthesis of nanocomposites of Ag, Au, and Pd nanoparticles with iron(II) oxide-hydroxide / R.R. Fazleeva, G.R. Nasretdinova, A.T. Gubaidullin, V.G. Evtyugin, V.V. Yanilkin // *New J. Chem.* – 2022. – Vol. 46. – № 5. – P. 2380–2392.

521. Fazleeva, R.R. Electrosynthesis of nanocomposites of Ag, Au, Pd nanoparticles with aluminum(III), zinc(II), and titanium(IV) oxide-hydroxides / R.R. Fazleeva, G.R. Nasretdinova, V.G. Evtyugin, A.T. Gubaidullin, V.V. Yanilkin // *J. Solid State Electrochem.* – 2022. – Vol. 26. – № 10. – P. 2271–2285.

522. Фазлеева, Р.Р. Электросинтез каталитически активных наноконпозитов Pd–Cu и Pd–Au биметаллических наночастиц с поли(N-винилпирролидоном) и наноцеллюлозой / Р.Р. Фазлеева, Г.Р. Насретдинова, В.Г. Евтюгин, А.Т. Губайдуллин, В.В. Янилкин // *Электрохимия.* – 2023. – Т. 59. – № 11. – С. 686–706.

523. Fazleeva, R.R. Electrosynthesis of catalytically active nanocomposites of bimetallic PdCu and PdAu nanoparticles with Fe(II), Al(III), Zn(II), Cu(I), and Ti(IV) oxide–hydroxides / R.R. Fazleeva, G.R. Nasretdinova, V.G. Evtyugin, A.T. Gubaidullin, V.V. Yanilkin // *Catal. Lett.* – 2024. – Vol. 154. – № 6. – P. 2670–2686.

524. Yanilkin, V.V. Tetraviologen calix[4]resorcine as a mediator of the electrochemical reduction of $[PdCl_4]^{2-}$ for the production of Pd⁰ nanoparticles / V.V. Yanilkin, G.R. Nasybullina¹, A.Yu. Ziganshina, I.R. Nizamiev, M.K. Kadirov, D.E. Korshin, A.I. Konovalov // *Mendeleev Commun.* – 2014. – Vol. 24. – № 2. – P. 108–110.

525. Nasretdinova, G.R. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solution / G.R. Nasretdinova, R.R. Fazleeva, R.K. Mukhitova, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, A.Y. Ziganshina, V.V. Yanilkin // *Electrochem. Commun.* – 2015. – Vol. 50. – P. 69–72.

526. Янилкин, В.В. Электрохимический синтез наноконпозита наночастиц палладия с полимерной виологенсодержащей нанокапсулой / В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, Э.Д. Султанова, Г.Р. Насретдинова, Р.К. Мухитова, А.Ю. Зиганшина, И.Р. Низамеев, М.К. Кадиров // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2016. – № 1. – С. 125–132.

527. Янилкин, В.В. Электрохимический синтез наночастиц металлов с использованием полимерного медиатора, восстановленная форма которого адсорбируется (осаждается) на электроде / В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, Р.Р. Фазлеева, Г.Р. Насретдинова, Э.Д. Султанова, А.Ю. Зиганшина, А.Т. Губайдуллин, А.И. Самигуллина, В.Г. Евтюгин, В.В. Воробьев, Ю.Н. Осин // *Изв. АН Сер.Хим.* – 2018. – № 2. – С. 215–229.

528. Nasretdinova, G.R. Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) – mediated electrosynthesis of new-type nanocomposite of palladium nanoparticles with designated macrocyclic organic compound / G.R.

¹ Фамилия была изменена 11.10.2014 с Насыбуллиной на Насретдинову.

Nasretdinova, R.R. Fazleeva, A.V. Yanilkin, I.V. Yanilkin, A.T. Gubaidullin, V.G. Evtyugin, E.E. Mansurova, A.Y. Ziganshina, V.V. Yanilkin // *Electrochim. Acta.* – 2022. – Vol. 434. – P. 141271.

529. Насретдинова, Г.Р. Циклобис(паракват-*n*-фенилен)-медиаторный электросинтез наночастиц серебра / Г.Р. Насретдинова, Р.Р. Фазлеева, А.В. Янилкин, А.Т. Губайдуллин, Э.Т. Сираева, Э.Э. Мансурова, А.Ю. Зиганшина, В.В. Янилкин // *Электрохимия.* – 2023. – Т. 59. – № 10. – С. 559–578.

530. Nasretdinova, G.R. Mediated electrosynthesis of nanocomposites of gold nanoparticles with cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) / G.R. Nasretdinova, R.R. Fazleeva, A.V. Yanilkin, A.T. Gubaidullin, E.E. Mansurova, A.Y. Ziganshina, V.V. Yanilkin // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2024. – Vol. 13. – № 4. – P. 041006.

531. Weitz, E. Radikale, Quasi-Radikale, merichinoide Verbindungen und Chinhydrone Ein Beitrag zur Farbentheorie / E. Weitz // *Angew. Chem.* – 1954. – Vol. 66. – № 21. – P. 658–677.

532. Kosower, E.M. Stable free radicals. II. The Reduction of 1-methyl-4-цанопыридиниум ион к метилвиолген катион радикал / E.M. Kosower, J.L. Cotter // *J. Am. Chem. Soc.*, 1964. – Vol. 86. – № 24. – С. 5524–5527.

533. Янилкин, В.В. Электропереключаемое связывание каликсаренами ионов и комплексов металлов / В.В. Янилкин, А.Р. Мустафина, А.С. Степанов, Н.В. Настапова, Г.Р. Насретдинова, А.Ю. Зиганшина, С.Е. Соловьева, А.И. Коновалов // *Электрохимия.* – 2011. – Т. 47. – № 10. – С. 1160–1169.

534. Nasybullina, G.R. Redox-switchable binding of ferrocyanide with tetra(viologen)calix[4]resorcine / G.R. Nasybullina, V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, D.E. Korshin, A.Y. Ziganshina, A.I. Konovalov // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2012. – Vol. 72. – № 3–4. – P. 299–308.

535. Насыбуллина, Г.Р. Связывание 1,5-бис(*n*-сульфонатофенил)-3,7-дифенил-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана тетраметилвиологеновым каликс[4]резорцином / Г.Р. Насыбуллина, В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, А.Ю. Зиганшина, Д.Э. Коршин, Ю.С. Спиридонова, А.А. Карасик, А.И. Коновалов // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2012. – № 12. – С. 2274–2289.

536. Yanilkin, V.V. Electrodriven molecular system based on tetraviologen calix[4]resorcine and dianion 1,5-bis(*n*-sulfonatophenyl)-3,7-diphenyl-1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane / V.V. Yanilkin, G.R. Nasybullina, N.V. Nastapova, A.Y. Ziganshina, D.E. Korshin, Y.S. Spiridonova, M. Gruner, W.D. Habicher, A.A. Karasik, A.I. Konovalov // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 111. – P. 466–473.

537. Насыбуллина, Г.Р. Электрохимическое переключение мономер-ассоциат в системе тетравиологеновый каликс[4]резорцин-3,7-ди(*l*-ментил)-1,5-ди(*n*-сульфонатофенил)-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан / Г.Р. Насыбуллина, В.В. Янилкин, А.Ю. Зиганшина, В.И. Морозов, Э.Д.

Султанова, Д.Э. Коршин, Ю.С. Спиридонова, А.С. Балужева, А.А. Карасик, А.И. Коновалов // Изв. АН Сер. Хим. – 2013. – № 10. – С. 2158–2170.

538. Насыбуллина, Г.Р. Электрохимическое управление процессами ассоциации и осаждения тетравиологенового каликс[4]резорцина / Г.Р. Насыбуллина, В.В. Янилкин, А.Ю. Зиганшина, В.И. Морозов, Э.Д. Султанова, Д.Э. Коршин, В.А. Милуков, Р.П. Шекуров, А.И. Коновалов // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – № 8. – С. 841–857.

539. Зиганшина, А.Ю. Связывание 1,5-бис(*n*-сульфонатофенил)-3,7-дифенил-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана тетраметилвиологеновым каликс[4]резорцином с метильным радикалом в резорцинольном цикле / А.Ю. Зиганшина, Г.Р. Насретдинова, В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, Д.Э. Коршин, Ю.С. Спиридонова, Р.Р. Кашапов, М. Грюнер, В.Д. Хабихер, А.А. Карасик, А.И. Коновалов // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – № 2. – С. 158–170.

540. Насыбуллина, Г.Р. Электрохимически управляемое связывание тетравиологеновым каликс[4]резорцином дикатиона бис- *P*, *P*-хелатного комплекса платины(II) с 3,7-ди(2-пиридил)-1,5-дифенил-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаном и ферроцианид-иона / Г.Р. Насыбуллина, В.В. Янилкин, Р.Р. Фазлеева, А.Ю. Зиганшина, И.Д. Стрельник, Ю.С. Спиридонова, А.С. Балужева, Э.И. Мусина, А.А. Карасик // Изв. АН Сер. Хим. – 2015. – № 2. – С. 291–305.

541. Янилкин, В.В. Супрамолекулярные системы с электрохимически управляемыми нековалентными взаимодействиями. Глава 4 в книге "Высокореакционные Интермедиаты" / В.В. Янилкин, Г.Р. Насыбуллина, Л.З. Латыпова // под ред. М.П. Егорова и М.Я. Мельникова – М. : Красанд, 2014. – С. 133–199.

542. Кокорекин, В.А. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц меди в растворе / В.А. Кокорекин, А.В. Гамаюнова, В.В. Янилкин, В.А. Петросян // Изв. АН Сер. Хим. – 2017. – № 11. – С. 2035–2043.

543. Shen, Y. Spherical and sheetlike Ag/AgCl nanostructures: Interesting photocatalysts with unusual facet-dependent yet substrate-sensitive reactivity / Y. Shen, P. Chen, D. Xiao, C. Chen, M. Zhu, T. Li, W. Ma, M. Liu // Langmuir. – 2015. – Vol. 31. – № 1. – P. 602–610.

544. Dhas, N.A. Synthesis, Characterization, and properties of metallic copper nanoparticles / N.A. Dhas, C.P. Raj, A. Gedanken // Chem. Mater. – 1998. – Vol. 10. – № 5. – P. 1446–1452.

545. Haas, I. Pulsed sonoelectrochemical synthesis of size-controlled copper nanoparticles stabilized by poly(*N*-vinylpyrrolidone) / I. Haas, S. Shanmugam, A. Gedanken // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – № 34. – P. 16947–16952.

546. Bernardo, A.R. Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) as a synthetic receptor for electron-rich aromatic compounds: electrochemical and spectroscopic studies of neurotransmitter binding / A.R.

Bernardo, J.F. Stoddart, A.E. Kaifer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – № 26. – P. 10624–10631.

547. Goodnow, T.T. Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene): a novel synthetic receptor for amino acids with electron-rich aromatic moieties / T.T. Goodnow, M.V. Reddington, J.F. Stoddart, A.E. Kaifer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – Vol. 113. – № 11. – С. 4335–4337.

548. Asakawa, M. Improved template-directed synthesis of cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) / M. Asakawa, W. Dehaen, G. L'abbé, S. Menzer, J. Nouwen, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, D.J. Williams // *J. Org. Chem.* – 1996. – Vol. 61. – № 26. – P. 9591–9595.

549. Stoddart, J.F. The chemistry of the mechanical bond / J.F. Stoddart // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. 38. – № 6. – P. 1802–1820.

550. Anelli, P.L. Molecular meccano. 1. [2]Rotaxanes and a [2]catenane made to order / P.L. Anelli, P.R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M.T. Gandolfi, T.T. Goodnow, A.E. Kaifer, D. Philp // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – № 1. – P. 193–218.

551. Cordova, E. Novel rotaxanes based on the inclusion complexation of biphenyl guests by cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) / E. Cordova, R.A. Bissell, N. Spencer, P.R. Ashton, J.F. Stoddart, A.E. Kaifer // *J. Org. Chem.* – 1993. – Vol. 58. – № 24. – P. 6550–6552.

552. 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. – Vol. 168. – P. 82–88.

553. Янилкин, В.В. Медиаторное электрохимическое восстановление 1,1-дихлорциклопропанов / В.В. Янилкин, Н.И. Максимюк, Е.И. Гриценко, Ю.М. Каргин // *Изв. АН Сер. Хим.* – 1991. – № 1. – С. 261–262.

554. Янилкин, В.В. Роль ионов Ni(II) и Co(II) при медиаторном восстановлении гем-дихлорциклопропанов / В.В. Янилкин, Н.И. Максимюк, Е.И. Гриценко, Ю.М. Каргин, Б.М. Гарифуллин // *Изв. АН Сер. Хим.* – 1992. – № 2. – С. 292–297.

555. Янилкин, В.В. Кинетика медиаторного восстановления гем-дихлорциклопропанов / В.В. Янилкин, Н.И. Максимюк, Е.И. Струнская, Б.М. Гарифуллин, Ю.М. Каргин // *Изв. АН Сер. Хим.* – 1993. – № 8. – С. 1407–1410.

556. Янилкин, В.В. Кинетика электрохимического восстановления 2-карбометокси-2-метил-1,1-дихлорциклопропана с участием двойной медиаторной системы антрацен-комплексы Pt^{II}, Pd^{II}, and Ni^{II} с циклическими аминотетилфосфинами / В.В. Янилкин, Н.И. Максимюк, Е.И. Струнская, А.А. Карасик, Ю.М. Каргин // *Изв. АН Сер. Хим.* – 1994. – № 3. – С. 414–416.

557. Янилкин, В.В. Кинетика гомогенного восстановления бром- и хлорорганических соединений анион-радикалами антрацена в присутствии ионов Ni^{II} and Co^{II} / В.В. Янилкин, Н.И. Максимюк, Ю.М. Каргин // *Изв. АН Сер. Хим.* – 1994. – № 7. – С. 1022–1024.

558. Янилкин, В.В. Комплексы карбонилхлорида родия с цианидом трехвалентного фосфора в процессах медиаторного электрохимического восстановления 2-карбометокси-2-метил-1,1-дихлорциклопропана / В.В. Янилкин, Н.И. Максимюк, В.Н. Назмутдинова, Л.П. Чиркова // Изв АН Сер Хим. – 1995. – № 10. – С. 1970–1972.

559. Янилкин, В.В. Двойная медиаторная система: органический переносчик электронов-ионы металлов в реакциях электрохимического восстановления бром- и хлорорганических соединений / В.В. Янилкин, Н.И. Максимюк, Е.И. Струнская // Электрохимия. – 1996. – Т. 32 – № 1. – С. 130–137.

560. Yanilkin, V.V. Organic electron carriers in the electrochemical synthesis of metal carbonyls / V.V. Yanilkin, B.M. Garifullin, F.F. Nigmatzhanov, Z.S. Titova, Y.M. Kargin // Mendeleev Commun. – 1993. – Vol. 3. – № 5. – P. 208–209.

561. Янилкин, В.В. Электрохимическое карбонилирование 1,1-дибром-2-карбометокси-2-метилциклопропана / В.В. Янилкин, Е.И. Струнская, Ф.Ф. Нигмадзянов, Б.М. Гарифуллин // Изв АН Сер Хим. – 1996. – № 3. – С. 659–662.

562. Yanilkin, V.V. Molecular oxygen as a mediator in the electrosynthesis of gold nanoparticles in DMF / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, G.R. Nasretdinova, R.R. Fazleeva, Y.N. Osin // Electrochem. Commun. – 2016. – Vol. 69. – P. 36–40.

563. Янилкин, В.В. Молекулярный кислород в роли медиатора при электросинтезе наночастиц металлов в N,N-диметилформамиде / В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, Р.Р. Фазлеева, Г.Р. Насретдинова, Э.Д. Султанова, А.Ю. Зиганшина, А.Т. Губайдуллин, А.И. Самигуллина, В.Г. Евтюгин, В.В. Воробьев, Ю.Н. Осин // Электрохимия. – 2018. – Т. 54. – № 3. – С. 307–326.

564. Yanilkin, V.V. Two-step one-pot electrosynthesis and catalytic activity of $x\text{CoO}-y\text{Co}(\text{OH})_2$ -supported silver nanoparticles / V.V. Yanilkin, R.R. Fazleeva, G.R. Nasretdinova, Y.N. Osin, A.T. Gubaidullin, A.Y. Ziganshina // J. Solid State Electrochem. – 2020. – Vol. 24. – № 4. – P. 829–842.

565. Фазлеева, Р.Р. Двухстадийный электросинтез и каталитическая активность наночастиц Ag, Au, Pd на носителе из $\text{CoO}-\text{CoO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ / Р.Р. Фазлеева, Г.Р. Насретдинова, Ю.Н. Осин, А.Ю. Зиганшина, В.В. Янилкин // Изв. АН Сер. Хим. – 2020. – № 2. – С. 241–254.

566. Fazleeva, R.R. $\text{CoO}-x\text{Co}(\text{OH})_2$ supported silver nanoparticles: electrosynthesis in acetonitrile and catalytic activity / R.R. Fazleeva, G.R. Nasretdinova, Y.N. Osin, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, V.V. Yanilkin // Mendeleev Commun. – 2020. – Vol. 30. – № 4. – P. 456–458.

567. Haufler, R.E. Efficient production of C_{60} (Buckminsterfullerene), $\text{C}_{60}\text{H}_{38}$, and the solvated Buckide Ion / R.E. Haufler, J. Conceicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley, S.C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl, R.E. Smalley // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94. – P. 8634–8636.

568. Echegoyen, L. Fullerene electrochemistry. Chapter in the book "Fullerenes: from synthesis to optoelectronic properties" / L. Echegoyen, M.A. Herranz // ed. by D.M. Guldi, N. Martin. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2002. – P. 267–293.
569. Xie, Q. Electrochemical detection of C_{60}^{6-} and C_{70}^{6-} : Enhanced stability of fullerides in solution / Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – № 10. – P. 3978–3980.
570. Ohsawa, Y. Electrochemical detection of C_{60}^{6-} at low temperature / Y. Ohsawa, T. Saji // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1992. – № 10. – P. 781–782.
571. Zhou, F. Reduction and electrochemistry of fullerene C_{60} in liquid ammonia / F. Zhou, C. Jehoulet, A.J. Bard // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – № 27. – P. 11004–11006.
572. Янилкин, В.В. Электрохимия фуллеренов. Глава в книге "Электрохимия органических соединений в начале XXI века" / В.В. Янилкин // под ред. В.П. Гультия, А.Г. Кривенко, А.П. Томилова. – М. : Спутник, 2008. – С. 178–249.
573. Нуретдинов, И.А. Фуллеропирролидиновый пространственно-затрудненный фенол. Синтез, строение и свойства / И.А. Нуретдинов, В.П. Губская, В.В. Янилкин, В.И. Морозов, В.В. Зверев, А.В. Ильясов, Г.М. Фазлеева, Н.В. Настапова, Д.В. Ильматова // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2001. – № 4. – С. 582–587.
574. Нуретдинов, И.А. Электрохимическое восстановление и окисление фуллеренопирролидинов и спектры ЭПР парамагнитных интермедиатов / И.А. Нуретдинов, В.В. Янилкин, В.И. Морозов, В.П. Губская, В.В. Зверев, Н.В. Настапова, Г.М. Фазлеева // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2002. – № 2. – С. 250–255.
575. Янилкин, В.В. Ретро-реакция Бингеля при электрохимическом восстановлении бис(диалкоксифосфорил)метанофуллеренов / В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, В.П. Губская, В.И. Морозов, Л.Ш. Бережная, И.А. Нуретдинов // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2002. – № 1. – С. 70–75.
576. Янилкин, В.В. Электрохимия фуллеренов и их производных / В.В. Янилкин, В.П. Губская, В.И. Морозов, Н.В. Настапова, В.В. Зверев, Е.А. Бердников, И.А. Нуретдинов // *Электрохимия.* – 2003. – Т. 39. – № 11 – С. 1285–1303.
577. Fuchigami, T. Electro-organic chemistry of fullerenes. Part 1. Indirect cathodic reduction of vic-dihalides and perfluoroalkyl halides using C_{60} as mediator. Cyclic voltammetric study and preparative-scale electrolysis / T. Fuchigami, M. Kasuga, A. Konno // *J. Electroanal. Chem.* – 1996. – Т. 411. – № 1. – С. 115–119.
578. Huang, Y. Selective catalytic debromination by C_{60} mono-, di-, and trianion / Y. Huang, D.D.M. Wayner // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Т. 115. – № 1. – С. 367–368.

579. D'Souza, F. Catalytic reduction of α,ω -dihaloalkanes, $X(\text{CH}_2)_mX$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{or I}$ and $m = 2-8$), by electrochemically generated C_{70}^{n-} ($n = 2$ or 3) in benzonitrile solutions / F. D'Souza, J. Choi, W. Kutner // *J Phys Chem B*. – 1998. – Vol. 102. – P. 4247–4252.
580. D'Souza, F. Electrocatalytic reduction of α,ω -diiodoalkanes $\text{I}(\text{CH}_2)_m\text{I}$ ($m = 1-8$) by C_{60}^{n-} ($n = 1-3$) anions in solution and at the C_{60} film-modified electrodes / F. D'Souza, J. Choi, Y.-Y. Hsieh, K. Shriver, W. Kutner // *J Phys Chem B*. – 1998. – Vol. 102. – P. 212–217.
581. D'Souza, F. Electrocatalytic dehalogenation of 1,2-dihaloethanes by the C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , and C_{84} fullerene anions: Structure–reactivity aspects / F. D'Souza, J. Choi, W. Kutner // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – Vol. 103. – № 15. – P. 2892–2896.
582. Sherigara, B.S. Electrocatalytic properties and sensor applications of fullerenes and carbon nanotubes / B.S. Sherigara, W. Kutner, F. D'Souza // *Electroanalysis*. – 2003. – Vol. 15. – № 9. – P. 753–772.
583. Li, M. Electrocatalysis of hemoglobin at C_{70} /DDAB films in an aqueous solution / M. Li, M. Xu, N. Li, Z. Gu, X. Zhou // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – Vol. 106. – № 16. – P. 4197–4202.
584. Liu, T. Voltammetric behavior of C_{60} -octasodium calix[8]aryloxy octakis-(propane-3-sulphonate) complex and Nafion films / T. Liu, M. Li, N. Li, Z. Shi, Z. Gu, X. Zhou // *Electrochim. Acta*. – 2000. – Vol. 45. – № 17. – P. 2743–2751.
585. Liu, T. Electrocatalytic reduction of halogenated acid at electrodes chemically modified with C_{60} -octasodium calix[8]aryloxy octakis-(propane-3-sulphonate) complex and Nafion films / T. Liu, M. Li, N. Li, Z. Gu, X. Zhou // *Electrochim. Acta*. – 2000. – Vol. 45. – № 27. – P. 4457–4465.
586. Li, M. Electrocatalytic reduction of some α -halogenated acids at electrodes chemically modified with the C_{60} -(γ -cyclodextrin) $_2$ complex and nafion films / M. Li, Y. Gao, N. Li, Z. Gu, X. Zhou // *Electroanalysis*. – 2001. – Vol. 13. – № 15. – P. 1253–1257.
587. Li, M.-X. Electrocatalysis by a C_{60} - γ -cyclodextrin (1 : 2) and nafion chemically modified electrode of hemoglobin / M.-X. Li, N.-Q. Li, Z.-N. Gu, X.-H. Zhou, Y.-L. Sun, Y.-Q. Wu // *Anal. Chim. Acta*. – 1997. – Vol. 356. – P. 225–229.
588. Li, M.-X. Electrocatalysis of DNA at C_{60} : γ -cyclodextrin and nafion chemically modified electrodes / M.-X. Li, N.-Q. Li, Z.-N. Gu, X.-H. Zhou, Y.-L. Sun, Y.-Q. Wu // *Microchem. J*. – 1999. – Vol. 61. – P. 32–39.
589. Qian, H. Study of the electrochemical properties of C_{60} modified carbon paste electrode and its application for nitrobenzene quantitation based on electrocatalytic reduction / H. Qian, J. Ye, L. Jin // *Anal. Lett*. – 1997. – Vol. 30. – № 2. – P. 367–381.
590. Luo, H. Electrocatalysis of nicotinamide adenine dinucleotide at a $(\text{C}_{70})_2$ -*p*-tert-butylcalix 8 arene chemically modified electrode / H. Luo, N. Li, Z. Shi, Z. Gu, X. Zhou // *Microchem. J*. – 2000. – Vol. 65. – P. 17–22.

591. Yanilkin, V.V. Transformation of methano[60]fullerenes in dihydrofullerofuranes induced by electron transfer / V.V. Yanilkin, A.V. Toropchina, V.I. Morozov, N.V. Nastapova, V.P. Gubskaya, F.G. Sibgatullina, N.M. Azancheev, Yu.Ya. Efremov, I.A. Nuretdinov // *Electrochim. Acta.* – 2004. – Vol. 50. – № 4. – P. 1005–1014.

592. Shi, Z. Electrochemical behavior of C₆₀ modified electrode in aqueous solutions / Z. Shi, Y. Mao, W. Tong, L. Jin // *Chin. J. Chem.* – 1994. – Vol. 12. – № 2. – P. 117–122.

593. Liu, T. (C₇₀)₂-*p*-tert-butylcalix[6]arene complex films on electrodes catalyze the reduction of nitrite ions / T. Liu, M.-X. Li, N.-Q. Li, Z.-J. Shi, Z.-N. Gu, X.-H. Zhou // *Talanta.* – 2000. – Vol. 50. – P. 1299–1305.

594. Yanilkin, V.V. Fullerene mediated electrosynthesis of Au/C₆₀ nanocomposite / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, G.R. Nasretdinova, Y.N. Osin, A.T. Gubaidullin // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 6. – № 4. – P. M19–M23.

595. Yanilkin, V.V. Fullerene mediated electrosynthesis of silver nanoparticles in toluene-DMF / V.V. Yanilkin, R.R. Fazleeva, G.R. Nasretdinova, N.V. Nastapova, Y.N. Osin // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 7. – № 4. – P. rjrjht–M62.

596. Yanilkin, V.V. Fullerene-mediated electrosynthesis of Ag–C₆₀ nanocomposite in a water-organic two-phase system / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, G.R. Nasretdinova, R.R. Fazleeva, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, Y.V. Ivshin, V.G. Evtugin, Y.N. Osin // *Mendeleev Commun.* – 2017. – Vol. 27. – № 6. – P. 577–579.

597. Yanilkin, V.V. Mediated electrosynthesis of nanocomposites: Au nanoparticles in matrix of C₇₀ and some derivatives of C₆₀ fullerene / V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, G.R. Nasretdinova, G.M. Fazleeva, L.N. Islamova, Y.N. Osin, A.T. Gubaidullin // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 6. – № 12. – P. M143–M151.

598. Янилкин, В.В. Исследование комплексов кобальта(III) и хрома(III) в качестве медиатора при электросинтезе наночастиц серебра в водной среде / В.В. Янилкин, Р.Р. Фазлеева, Н.В. Настапова, Г.Р. Насретдинова, А.Т. Губайдуллин, Н.Б. Березин, Ю.Н. Осин // *Электрохимия.* – 2018. – Т. 54. – № 8. – С. 747–762.

599. Степанов, А.С. Термодинамика электродных реакций наноразмерных супрамолекулярных систем на основе каликс[4]аренов и комплексов металлов / А.С. Степанов, В.В. Янилкин, Н.В. Настапова, А.Р. Мустафина, В.А. Бурилов, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, А.И. Коновалов // *Вестник Казанского Технологического Университета.* – 2010. – № 2. – С. 122–125.

600. Mamedov, V.A. Environmentally friendly and efficient method for the synthesis of the new α,α' -diimine ligands with benzimidazole moiety / V.A. Mamedov, N.A. Zhukova, M.S. Kadyrova,

R.R. Fazleeva, O.B. Bazanova, T.N. Beschastnova, A.T. Gubaidullin, I.Kh. Rizvanov, V.V. Yanilkin, S.K. Latypov, O.G. Sinyashin // *J. Heterocycl. Chem.* – 2020. – Vol. 57. – № 6. – P. 2466–2479.

601. Янилкин, В.В. Бензимидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-b][1,2,5]оксодиазоло[3,4-f]хиноксалин – новый медиатор для электросинтеза наночастиц металлов / В.В. Янилкин, Р.Р. Фазлеева, Г.Р. Насретдинова, Ю.Н. Осин, Н.А. Жукова, В.А. Мамедов // *Электрохимия.* – 2020. – Т. 56. – № 8. – С. 710–725.

602. Янилкин, В.В. Медиаторный электросинтез и каталитическая активность нанокompозитов наночастиц металлов с поли(N-винилпирролидоном) и наноцеллюлозой / В.В. Янилкин, Р.Р. Фазлеева, Г.Р. Насретдинова, Ю.Н. Осин, Н.А. Жукова, А.И. Самигуллина, А.Т. Губайдуллин, В.А. Мамедов // *Электрохимия.* – 2021. – Т. 57. – № 1. – С. 34–46.

603. Коровин, Н.В. Коррозионные и электрохимические свойства палладия / Н.В. Коровин. – М. : Металлургия, 1976. – 240 с.

604. Koczur, K.M. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis / K.M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak // *Dalton Trans.* – 2015. – Vol. 44. – № 41. – P. 17883–17905.

605. Murray, J.L. Alloy phase diagrams / J.L. Murray. – ASM Materials International: Materials Park, OH, 2002.

606. Aspera, S.M. First principles calculations of transition metal binary alloys: Phase stability and surface effects / S.M. Aspera, R.L. Arevalo, K. Shimizu, R. Kishida, K. Kojima, N.H. Linh, H. Nakanishi, H. Kasai // *J. Electron. Mater.* – 2017. – Т. 46. – № 6. – С. 3776–3783.

607. Nazir, R. Decoration of carbon nitride surface with bimetallic nanoparticles (Ag/Pt, Ag/Pd, and Ag/Au) via galvanic exchange for hydrogen evolution reaction / R. Nazir, P. Fageria, M. Basu, S. Pande // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – № 36. – P. 19548–19558.

608. Hume-Rothery rules // *Van Nostrand's Sci. Encycl.* – John Wiley & Sons, Inc, 2005.

609. Chemistry of the elements / ed. by N.N. Greenwood, A. Earnshaw. – Butterworth-Heinemann Oxford, 1997. – 1350 p.

610. Vegard, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome / L. Vegard // *Z. Für Phys.* – 1921. – Vol. 5. – № 1. – P. 17–26.

611. Murphy, S.T. Deviations from Vegard's law in ternary III-V alloys / S.T. Murphy, A. Chroneos, C. Jiang, U. Schwingenschlögl, R.W. Grimes // *Phys Rev B.* – 2010. – Vol. 82. – № 7. – С. 073201.

612. Häglund, J. Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides / J. Häglund, A. Fernández Guillermet, G. Grimvall, M. Körling // *Phys Rev B.* – 1993. – Vol. 48. – № 16. – P. 11685–11691.

613. Wyckoff, R.W.G. Cubic closest packed, ccp, structure. Chapter in the book "Crystal Structure" / R.W. Wyckoff. – New York Note: Interscience Publishers, 1963. – P. 7–83.
614. Owen, E.A. XLI. Precision measurements of crystal parameters / E.A. Owen, E.L. Yates // Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. – 1933. – Vol. 15. – № 98. – P. 472–488.
615. Металлохимические свойства элементов периодической системы / И.И. Корнилов, Н.М. Матвеева, Л.И. Пряхина, Р.С. Полякова. – М. : Наука, 1966. – 352 с.
616. Морозов, М.М. Сплавы на основе палладия. Кристаллогеометрические и кристаллохимические параметры / М.М. Морозов, А.И. Потехаев, А.А. Клопотов, Т.Н. Маркова, В.Д. Клопотов // Известия вузов. Черная Metallургия. – 2014. – Т. 57. – № 12. – С. 42–49.
617. Eisa, W.H. Solid-state synthesis of metal nanoparticles supported on cellulose nanocrystals and their catalytic activity / W.H. Eisa, A.M. Abdelgawad, O.J. Rojas // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2018. – Vol. 6 – № 3. – P. 3974–3983.
618. Liu, H. Synthesis and characterization of Ag–Pd alloy nanoparticles/carboxylated cellulose nanocrystals nanocomposites / H. Liu, D. Wang, S. Shang, Z. Song // Carbohydr. Polym. – 2011. – Vol. 83. – № 1. – P. 38–43.
619. Drogat, N. Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals / N. Drogat, R. Granet, V. Sol, A. Memmi, N. Saad, C. Klein Koerkamp, P. Bressollier, P. Krausz // J. Nanoparticle Res. – 2011. – Vol. 13. – № 4. – P. 1557–1562.
620. Padalkar, S. Natural biopolymers: Novel templates for the synthesis of nanostructures / S. Padalkar, J.R. Capadona, S.J. Rowan, C. Weder, Y.-H. Won, L.A. Stanciu, R.J. Moon // Langmuir. – 2010. – Vol. 26. – № 11. – P. 8497–8502.
621. Barakat, N.A.M. Synthesis and optical properties of two cobalt oxides (CoO and Co₃O₄) nanofibers produced by electrospinning process / N.A.M. Barakat, M.S. Khil, F.A. Sheikh, H.Y. Kim // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112. – № 32. – P. 12225–12233.
622. Dubey, S. Facile and green synthesis of highly dispersed cobalt oxide (Co₃O₄) nano powder: Characterization and screening of its eco-toxicity / S. Dubey, J. Kumar, A. Kumar, Y.C. Sharma // Adv. Powder Technol. – 2018. – Vol. 29. – № 11. – P. 2583–2590.
623. Xiao, R. Purification of pyoverdines of pseudomonas fluorescens 2-79 by copper-chelate chromatography / R. Xiao, W.S. Kisaalita // Appl. Environ. Microbiol. – 1995. – Vol. 61. – № 11. – P. 3769–3774.
624. Zhang, T. Thermal behavior of nitrocellulose-based superthermites: effects of nano-Fe₂O₃ with three morphologies / T. Zhang, N. Zhao, J. Li, H. Gong, T. An, F. Zhao, H. Ma // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – № 38. – P. 23583–23590.

625. Toledo, R.R. Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Al₂O₃ by hydrolysis/precipitation method / R.R. Toledo, V.R. Santoyo, D.M. Sánchez, M.M. Rosales // *Nova Scientia*. – 2018. – Vol. 10. – № 20. – P. 83–99.

626. Segal, F.M. A novel synthesis route of mesoporous γ -alumina from polyoxohydroxide aluminum / F.M. Segal, M.F. Correa, R. Bacani, B. Castanheira, M.J. Politi, S. Brochsztain, E.R. Triboni // *Mater. Res.* – 2018. – Vol. 21. – № 1. – P. e20170674.

627. Amuthavalli, P. Zinc oxide nanoparticles using plant *Lawsonia inermis* and their mosquitocidal, antimicrobial, anticancer applications showing moderate side effects / P. Amuthavalli, J.-S. Hwang, H.-U. Dahms, L. Wang, J. Anitha, M. Vasanthakumaran, A.D. Gandhi, K. Murugan, J. Subramaniam, M. Paulpandi, B. Chandramohan, S. Singh // *Sci. Rep.* – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 8837.

628. Khatamian, M. Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using ZnO nanoparticles supported on zeolites and modeling of experimental results by artificial neural networks / M. Khatamian, B. Divband, A. Jodaei // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 134. – № 1. – P. 31–37.

629. Al-Amin, M. Solar assisted photocatalytic degradation of reactive azo dyes in presence of anatase titanium dioxide / M. Al-Amin, S.C. Dey, T.U. Rashid, S. Shamsuddin // *Int. J. Latest Res. Eng. Technol.* – 2016. – Vol. 2. – № 3. – P. 14–21.

630. Hu, S. Preparation of SiO₂-coated TiO₂ composite materials with enhanced photocatalytic activity under UV light / S. Hu, F. Li, Z. Fan // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 33. – № 6. – P. 1895–1899.

631. Ziganshina, A.Y. Electrochemical behaviour of a molecular capsule based on methylviologen–resorcinarene and sulfonatomethylene-resorcinarene / A.Y. Ziganshina, S.V. Kharlamov, D.E. Korshin, R.K. Mukhitova, E.Kh. Kazakova, S.K. Latypov, V.V. Yanilkin, A.I. Konovalov // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – Vol. 49. – № 36. – P. 5312–5315.

632. Sultanova, E.D. Thermoresponsive polymer nanoparticles based on viologen cavitands / E.D. Sultanova, E.G. Krasnova, S.V. Kharlamov, G.R. Nasybullina, V.V. Yanilkin, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, R.K. Mukhitova, L.Y. Zakharova, A.Y. Ziganshina, A.I. Konovalov // *ChemPlusChem*. – 2015. – Vol. 80. – № 1. – P. 217–222.

633. Westcott, S.L. Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle surfaces / S.L. Westcott, S.J. Oldenburg, T.R. Lee, N.J. Halas // *Langmuir*. – 1998. – Vol. 14. – № 19. – P. 5396–5401.

634. Губская, В.П. Синтез и строение аллильных производных фуллерена C₆₀ и C₇₀ / В.П. Губская, Л.Н. Исламова, Г.М. Фазлеева, Ш.К. Латыпов, А.Ф. Сайфина, А.Т. Губайдуллин, Д.Р. Шарафутдинова, И.А. Нуретдинов, О.Г. Синяшин // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2016. – № 6. – С. 1556–1565.

635. Burstall, F.H. 681. Studies in co-ordination chemistry. Part XIII. Magnetic moments and bond types of transition-metal complexes / F.H. Burstall, R.S. Nyholm // *J. Chem. Soc.* – 1952. – P. 3570–3579.
636. DIFFRAC Plus Evaluation package EVA, Version 11 / User's Man. Bruker AXS Karlsr. Ger., 2005. – 258 p.
637. TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data / User's Man. Bruker AXS Karlsr. Ger., 2008 – 117p.
638. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – № 16. – P. 11169–11186.
639. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865–3868.
640. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – № 3. – P. 1758–1775.
641. Fairley, N. CasaXPS VAMAS processing software
642. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy / C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg. – Perkin-Elmer, 1979. – 190 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Условия медиаторного электросинтеза и характеристики полученных НЧ. T= 295 К, инертная атмосфера, кроме O₂-медиаторных электросинтезов.

№	Условия электролиза						Характеристики полученных частиц						Ссылка	
	Прекурсор	Медиатор	Стабилизатор	Среда	E, В (отн. нас.к.э.)	a	НЧ-М	E _{p,ox} , В ^b	λ _{max} , нм ^c	Размеры частиц, нм				
										ДСР ^d	СЭМ (АСМ) ^e	ПЭМ (СТЭМ) ^f		ПРД ^g
1	[PdCl ₄] ²⁻	-	-	ДМФА-H ₂ O (3:2), 0.1 М NaCl	-1.00	1	Pd	генерированный металл полностью осаждается на катоде					[524]	
2		-	-	ДМФА-H ₂ O (3:2), 0.1 М NaCl	-0.70	1	Pd	генерированный металл осаждается на катоде и в растворе					[502]	
3		-	-	ДМСО, 0.1 М Bu ₄ NCl	-0.40÷-0.70	1	Pd	-		900	(35-90)			[503]
4		SiO ₂ (1 г/л)	H ₂ O, 0.1 М NaCl	-1.00	1	Pd	генерированный металл осаждается в растворе					[506]		
5		SiO ₂ -NHR (1 г/л)	H ₂ O, 0.1 М NaCl	-1.00	1	Pd	-			250	3-6		[506]	
6		ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	H ₂ O, 0.1 М NaCl	-0.80	1	Pd	-	-		8 ± 2	5 ± 1	6.2 - 4.5	[518]	
7		ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	H ₂ O, 0.1 М NaCl	-0.80	1	Pd	-	-	91	9 ± 2	4 ± 1	3.2 - 10	[522]	
8		ЦТАХ (75 мМ)	АН-H ₂ O (1:1), 0.05 М Bu ₄ NCl	-0.75	2	Pd	-	-	312, 875		5.9 ± 1.4	2.9- 5.6	[528]	
9		FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	ДМСО-H ₂ O (1:1), 0.1 М Bu ₄ NCl	-0.70	2	Pd	-	-	825	62 ± 24	33 ± 14 7 ± 1	3 - 6	[520]	
10		Al ₂ O ₃ -xAl(OH) ₃ (4.25 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	ДМСО-H ₂ O (1:1), 0.1 М Bu ₄ NCl	-0.70	2	Pd	-	-	220	27 ± 7	7 ± 2	1.0 - 6.1	[521]	
11		ZnO-xZn(OH) ₂ (3.05 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	ДМСО-H ₂ O (1:1), 0.1 М Bu ₄ NCl	-0.70	2	Pd	-	-	712	11 ± 4	5 ± 1	2.3 - 5.6	[521]	
12		TiO ₂ -xTi(OH) ₄ (3.3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	ДМСО-H ₂ O (1:1), 0.1 М Bu ₄ NCl	-0.70	2	Pd	-	-	342	19 ± 5	6 ± 1	3.1 - 5.5	[521]	
13		MVCA-C ₁ ⁸⁺	-	ДМСО, 0.1 М Bu ₄ NCl	-0.40÷-0.70	1	Pd	-		1280	(60-180)		[503]	
14		MVCA-C ₅ ⁸⁺	-	ДМСО, 0.1 М Bu ₄ NCl	-0.40÷-0.70	1	Pd	0.35		255	(80-260)		[503]	

15			-	ДМФА-Н ₂ O (3:2), 0.1 М NaCl	-0.60	1	Pd	0.46		160, 850	(45-220)			[502, 524]	
16		MVCA- C ₁₀ ⁸⁺	-	ДМСO, 0.1 М Вu ₄ NCl	-0.40 ÷ -0.70	1	Pd	0.37		1000	(190- 300)			[503]	
17			-	ДМФА-Н ₂ O (3:2), 0.1 М NaCl	-0.60	1	Pd	связанные MVCA-C ₁₀ ⁸⁺ НЧ-Pd осаждаются на катоде						[502]	
18		p(MVCA 8+-co-St)	-	H ₂ O, 0.1 М NaCl	-0.90	1	Pd	0.46		30- 500	(80x150)	3-8		[526]	
19		CBPQT ⁴⁺	-	АН-Н ₂ O (1:1), 0.05 М Вu ₄ NCl	-0.45	2	Pd	-	-	81		6.1 ± 1.8	4.1 - 8.2	[528]	
20	ЦТАХ (75 мМ)		-0.65		2	Pd	-	-	111, 528		4.9 ± 2.9	3.0 - 5.9	[528]		
21	ЦТАХ (75 мМ)		-0.80		1	Pd	-	-	774		3.2 ± 1.3	2.2 - 3.8	[528]		
22		O ₂	ПВП ₄₀ (75 мМ)	ДМФА, 0.1 М Вu ₄ NCl	-1.00	1	Pd	-		8	44 ± 10	<1-2	-	[563]	
23			СоО-хСо(ОН) ₂ (3 мМ)		-0.95	1	Pd			106		6 ± 1		[565]	
24			СоО-хСо(ОН) ₂ (3 мМ)			2	Pd			90		8 ± 3		[565]	
25			СоО-хСо(ОН) ₂ (3 мМ), ПВП ₄₀ (20 мМ)			1	Pd					3 ± 1		[565]	
26		BIQOQ	ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.25 г/л)	ДМФА, 0.1 М Вu ₄ NCl	-1.05	1	Pd				7 ± 2	4 ± 1	-	[602]	
27	Pd(II)	CBPQT ⁴⁺	-	АН, 0.05 М Вu ₄ NPF	-0.27 ÷ - 0.30	2	Pd	-	-	136		4.3 ± 0.9	-	[528]	
28	([PdCl ₄] ²⁻ ·2ЦТА ⁺) _n	MV ²⁺	ЦТАХ (0.02 М)	H ₂ O, 0.02 М ЦТАХ	-0.90	1	Pd	0.57		18-44		5 ± 3	4.66	[508]	
29			ЦТАХ (10 мМ)	H ₂ O, 0.1 М KCl	-0.80	1	Pd	-	-	79		4.6 ± 0.9	8-10	[515]	
30			ЦТАХ (75 мМ)	H ₂ O, 0.1 М NaCl	-0.80	1	Pd	0.42		51	14 ± 3	5 ± 1	3-5	[513]	
31	Ag ⁺	MV ²⁺	-	ДМФА, 0.1 М Вu ₄ NPF ₆	-1.10	2	Ag	-	-	черный осадок				[504]	
32			ПВП ₄₀ (75 мМ)	H ₂ O, 0.1 М KNO ₃	-0.80	2	Ag	-	406	16	35 ± 9	26 ± 6		[509]	
33			ПВП ₄₀ (75 мМ)	ДМФА-Н ₂ O (2:3), 0.1 М KNO ₃	-0.80	2	Ag	-	416	14	51 ± 7	38 ± 12		[509]	
34			ПВП ₄₀ (75 мМ)	ДМФА, 0.1 М KPF ₆	-0.55	2	Ag	-	408	11, 31	39 ± 10	20 ± 7		[509]	
35			ПВП ₄₀ (0.3 мМ)	H ₂ O, 0.1 М KNO ₃	-0.80	2	Ag	0.40	^h			20 ± 6			[514]
36			ПВП ₄₀ (1.5 мМ)					0.39	446		23 ± 8			[514]	
37			ПВП ₄₀ (4.5 мМ)					0.41	454		84 ± 18	42 ± 6		[514]	
38			ПВП ₄₀ (9.0 мМ)					0.41	440		71 ± 15	34 ± 11		[514]	
39			ПВП ₄₀ (16.5 мМ)					0.39	432		64 ± 12	35 ± 19		[514]	

40			ПВП ₄₀ (75 мМ)				0.39	426		35±9	26±6		[514]	
41			ПВП ₁₃₀₀ (4.5 мМ)				0.37	445		72±15	61±12		[514]	
42			ПВП ₁₃₀₀ (9.0 мМ)				0.41	428		63±12	47±11		[514]	
43			ПВП ₁₃₀₀ (16.5 мМ)				0.41	440		67±12	58±13		[514]	
44			ПВП ₁₃₀₀ (75 мМ)				0.41	443		64±13	48±14		[514]	
45			ПВП ₄₀ (75 мМ)	АН, 0.05 М Bu ₄ NPF ₆	-0.55	2	Ag	0.29	420	55	7 - 100	24 ± 11	22 - 38	[529]
46			ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	H ₂ O, 0.1 М KNO ₃	-0.80	2	Ag		412		37 ± 7	28 ± 8	14.4 - 7.14	[518]
47			FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ)	DMCO, 0.1 М Bu ₄ NPF ₆	-0.55	1	Ag	-	297, 429	615	80 ± 21	49 ± 17	10 - 19	[520]
48			Al ₂ O _{3-x} Al(OH) ₃ (4.25 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	DMCO-H ₂ O (1:1), 0.1 М Bu ₄ NCl	-0.70	1	Ag	-	405	190	64 ± 24	21 ± 8	1.6 - 19.8	[521]
49			ZnO-xZn(OH) ₂ (3.05 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	DMCO-H ₂ O (1:1), 0.1 М Bu ₄ NCl	-0.70	1	Ag	-	413	295	16 ± 5	11 ± 7	7.8 - 32.7	[521]
50			TiO _{2-x} Ti(OH) ₄ (3.3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	DMCO-H ₂ O (1:1), 0.1 М Bu ₄ NCl	-0.70	1	Ag	-	421	68	22 ± 5	19 ± 10	11.4 - 30.0	[521]
51			АОТ (75 мМ)	Двухфазная система H ₂ O, 0.1 М KNO ₃ / изооктан	-0.70→ -1.00	2	Ag	0.42	418- 463		20-198	14-71		[516]
52		MVCA- C ₅ ⁸⁺	-	DMФА, 0.1 М Bu ₄ NPF ₆	-1.10	2	Ag	0.46	412	1207	(≥30)			[504] [525]
53			-	АН, 0.05 М Bu ₄ NPF ₆		2	Ag	0.30	440	330	20-500	112 ± 72	2 9- 58	[529]
54			ПВП ₄₀ (75 мМ)			2	Ag	0.35	440	730	7-200	55 ± 26	19 - 32	[529]
55		CBPQT ⁴⁺	ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 м М)			2	Ag	0.35	355, 435, 520	115, 1100	97 ± 29	97 ± 29	19 - 35	[529]
56			ПВП ₄₀ (75 мМ)	DMФА, 0.1 М Bu ₄ NPF ₆	-1.10	1	Ag	0.35	421 428 ⁱ	22 37 ⁱ	9 ± 2 22 ± 6 ⁱ	5 ± 2 17 ± 5 ⁱ	7.5 ⁱ	[563]
57		O ₂	CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ)	DMФА, 0.1 М Bu ₄ NBF ₄		1	Ag	0.36, 0.66	280 444	872	22 ± 9	7 ± 2		[564]
58			CoO-xCo(OH) ₂ (6 мМ)			1	Ag	0.63	284 424	941	22 ± 7	14 ± 3		[564]

59			CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ)			1	Ag	0.64	292, 430	1281- 5560	22 ± 7	18 ± 4		[564]	
60			CoO-xCo(OH) ₂ (6 мМ)			1	Ag	0.28, 0.62	301, 427	1718	23 ± 7	15 ± 7		[564]	
61			CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ)			2	Ag	0.33, 0.62	279, 435	1718	24 ± 9	16 ± 9		[564]	
62			CoO-xCo(OH) ₂ (6 мМ)			2	Ag	0.33, 0.63	298, 433	1484	23 ± 7	12 ± 7		[564]	
63			CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ), ПВП ₄₀ (20 мМ)		-0.95	1	Ag		426	91	8 ± 3	5 ± 2		[565]	
64			CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ)	АН, 0.1 М Вu ₄ NBF ₄	-1.10	1	Ag		294, 398	1281	53± 14	25± 9	33 - 52	[566]	
65			CoO-xCo(OH) ₂ (3 мМ), ПВП ₄₀ (20 мМ)			1	Ag		272, 393	28	11±4	6 ± 2	2.9-4.6	[566]	
66		C ₆₀	-	толуол-ДМФА (2:1), 0.1 М Вu ₄ NBF ₄	-0.53→ -0.68	1	Ag		406		30 ± 16	24 ± 9		[595]	
67			ПВП ₄₀ (75 мМ)			-0.50→ -0.57	1	Ag		407		20 ± 3	11 ± 2		[595]
68			-			-0.50	2	Ag		406		25 ± 7	24 ± 9		[595]
69			ПВП ₄₀ (75 мМ)			-0.50	2	Ag		422		26 ± 8	18 ± 4		[595]
70			-			Двухфазная система ДХБ, 0.1 М Вu ₄ NBF ₄ / H ₂ O, 0.1 М NaBF ₄	-0.38	1	Ag	-	^h	817		36 ± 13	6 – 19
71		C ₇₀	-	толуол-ДМФА (3:1), 0.1 М Вu ₄ NBF ₄	-0.43→ -0.70	1	Ag		421		42 ± 16	18 ± 8		[595]	
72			ПВП ₄₀ (75 мМ)			-0.43→ -0.70	1	Ag		422		30 ± 6	16 ± 6		[595]
73			-			-0.50	2	Ag		421		51 ± 16	21 ± 7		[595]
74			ПВП ₄₀ (75 мМ)			-0.50	2	Ag		416		27 ± 4	20 ± 4		[595]
75		[Co(bipy) ₃] ³⁺	ПВП ₄₀ (75 мМ)	H ₂ O, 0.1 М NaClO ₄	-0.30	2	Ag	0.36	450	170	156±51	83 ± 53, 1220x94		[598]	
76		BIQOQ	ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.25 г/л)	ДМФА, 0.1 М Вu ₄ NBF ₄	-1.10	1	Ag	0.28	399- 407	2916	25 ± 5 19 ± 4	13 ± 3 11 ± 3		[601]	
77	AgCl	MV ²⁺	-	H ₂ O, 0.02 М NaCl	-1.00	1	Ag	генерированный металл осаждается в растворе					[510]		

78			SiO ₂ -NHR (1 г/л)	H ₂ O, 0.1 M NaBF ₄	-0.90	1	Ag	-	383		120±160	120±160		[505]	
79		<i>p</i> (MVCA ⁸⁺ - <i>co</i> -St)	-	H ₂ O, 0.1 M NaCl	-0.65	1	Ag	0.20	413	57			7 – 11	[527]	
80		[Co(sep)] ³⁺	ПВП ₄₀ (75 мМ)	H ₂ O, 0.1 M NaCl	-0.85	1	Ag	0.11	475	254, 1100	60 x 42	46 x 27	20- 35	[598]	
81	AgCl@ ЦТА ⁺	MV ²⁺	ЦТАХ	H ₂ O, 0.02 M ЦТАХ	-0.92	1	Ag	-	423	77	39±15	34±24	8-16	[510]	
82		MV ²⁺	ЦТАХ (75 мМ)	H ₂ O, 0.1 M NaCl	-0.80	1	Ag	0.10	405	8,17	34±11	18±5	16-30	[513]	
83		-	ПВП ₄₀ (75 мМ)	H ₂ O, 0.1 M NaCl, pH 3.0	1.00	2	Au	генерированный металл осаждается на катоде						[512]	
84			-	H ₂ O, 0.1 M NaCl	-0.90	1	Au	0.90- 1.10			14-100	14 - 100	12–26	[507]	
85			SiO ₂ -NHR (1 г/л)	H ₂ O, 0.1 M NaCl	-0.90	1	Au	-			120–160	≤ 20	12–26	[507]	
86			ПВП ₄₀ (75 мМ)	H ₂ O, 0.1 M NaCl	-0.90	1	Au	1.00	523	67	5-14	5-14	8–18	[507]	
87			ПВП ₄₀ (75 мМ)	H ₂ O, 0.1 M NaCl, pH 3.0	-0.80	2	Au	1.00	535	18, 59	30 ± 8	26 ± 9		[512]	
88			ПВП ₄₀ (75 мМ)	H ₂ O, 0.1 M NaCl, pH 3.0	-0.90	2	Au	0.99	532, 610	25	30 ± 8	27 ± 9		[512]	
89			ПВП ₄₀ (75 мМ)	H ₂ O, 0.1 M NaCl, pH 5.0	-0.85	2	Au	0.96	526	13	20 ± 3	15 ± 6		[512]	
90			ПВП ₄₀ (75 мМ)	H ₂ O, 0.1 M NaCl, pH 5.0	-(0.99- 0.86)	2	Au	0.98	530	21, 53	23 ± 5	19 ± 5		[512]	
91	Au(I)		Cu ₂ O ^j (3 мМ), ПВП ₄₀ (75 мМ)	ДМФА , 0.05 M Bu ₄ NBF ₄	-0.55	1	Au		308,37 5,542	8			6.8 ± 1.6	3.1 - 4.8	[517]
92			Cu ₂ O ^k (3 мМ), ПВП ₄₀ (75 мМ)			1	Au			397	357 ± 20	2.7 ± 0.5 333 ± 34	2.6-12.6		[517]
93			ПВП ₄₀ (75 мМ), HCl (0.7 мМ)	H ₂ O, 0.1 M KNO ₃	-0.80	1	Au		522		15 ± 4	10 ± 3	9.0 - 5.7	[518]	
94			ПВП ₄₀ (75 мМ), HCl (0.7 мМ)	H ₂ O, 0.1 M NaCl	-0.80	1	Au		284, 539	164	22 ± 8	16 ± 5	4.1–15	[522]	
95			ПВП ₄₀ (75 мМ)	AH-H ₂ O (1:1), 0.05 M Bu ₄ NCl	-0.75	2	Au	0.94 → 1.02	550- 570	160		95 ± 41	10-28	[530]	
96			FeO-xFe(OH) ₂ (3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	DMCO-H ₂ O (1:1), 0.1 M Bu ₄ NCl	-0.70	1	Au	-	279, 389	955	109 ± 51	62 ± 18, 14±6	8 - 13	[520]	

97			Al ₂ O ₃ -xAl(OH) ₃ (4.25 mM), ЦТАХ (10 mM)	ДМСО-Н ₂ O (1:1), 0.1 M Bu ₄ NCl	-0.70	1	Au	-	538	255, 531	30 ± 7	14 ± 4	4.3 - 10.1	[521]
98			ZnO-xZn(OH) ₂ (3.05 mM), ЦТАХ (10 mM)	ДМСО-Н ₂ O (1:1), 0.1 M Bu ₄ NCl	-0.70	1	Au	-	528	259, 458	16 ± 6	11 ± 5	3.59 - 11.6	[521]
99			TiO ₂ -xTi(OH) ₄ (3.3 mM), ЦТАХ (10 mM)	ДМСО-Н ₂ O (1:1), 0.1 M Bu ₄ NCl	-0.70	1	Au	-	524	44	29 ± 7	22 ± 9	6.3 - 18.5	[521]
100		p(MVCA 8+-co-St)	-	H ₂ O, 0.1 M NaCl	-0.65	1	Au	1.10	543→ 551	6→50	72± 16	51 ± 8, 19 ± 3		[527]
101		CBPQT ⁴⁺	-	АН-Н ₂ O (1:1), 0.05 M Bu ₄ NCl	-0.65	2	Au	0.84, 0.98	550- 570	410		38 ± 18	10-28	[530]
102	ЦТАХ (75 mM)		2			Au	0.80, 0.96	550- 570	275		40 ± 23	11-34	[530]	
103	ПВП ₄₀ (75 mM)		2			Au	0.84, 0.92	550- 570	170		50 ± 19	12-35	[530]	
104		O ₂	ПВП ₄₀ (75 mM)	ДМФА, 0.1 M Bu ₄ NCl	-1.10	1	Au		550 600 ^l 550 ^m 680 ^l 540 610 ⁿ	7 14, 23 ^l 67 ^m 46, 99 ⁿ	135x48 ^l 70±46 ^l	< 2 112x58 ^l 46±14 ^l 56±25 ^m 105±29 ^m 13 ± 8 ⁿ	20 – 31 24 – 51 7 - 13	[562] [563]
105			CoO-xCo(OH) ₂ (3 mM)	ДМФА, 0.1 M Bu ₄ NBF ₄	-0.95	1	Au					21±10		[565]
106			CoO-xCo(OH) ₂ (3 mM), ПВП ₄₀ (20 mM)	ДМФА, 0.1 M Bu ₄ NBF ₄	-0.95	1	Au		565				13±5	
107		C ₆₀	-	o-ДХБ-ДМФА (2:1), 0.1 M Bu ₄ NCl	-0.40	1	Au	-	^h			27 ± 14	9-14	[594]
108		C ₇₀	-	толуол-ДМФА (2:1), 0.1 M	-0.40	1	Au	0.38			151 ± 12	10 ± 1	8-9	[597]
109		MF	-	Bu ₄ NCl	-0.40	1	Au	0.30			93 ± 16	18 ± 5	10-12	[597]
110		FP	-	Bu ₄ NCl	-0.40	1	Au	0.35			65 ± 13	19 ± 5	12-16	[597]
111		BIQOQ	ПВП ₄₀ (75 mM), НЦ (0.25 г/л)	ДМФА, 0.1 M Bu ₄ NBF ₄	-1.05	1	Au				82 ± 21	78 ± 27	20-30	[602]
112	PtCl ₂	MV ²⁺	-	ДМФА-Н ₂ O (2:3), 0.1 M KPF ₆	-0.80	1	Pt	Генерированный металл агрегирует и осаждается на катоде						[511]
113			SiO ₂ (2 г/л)			1	Pt							[511]
114			SiO ₂ -NHR			1	Pt	-			157±40	3 ± 2		[511]

			(1 г/л)											
115			ПВП ₄₀ (75 мМ)			1	Pt	-				18 ± 9		[511]
116		BIQOQ	ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.25 г/л)	ДМФА, 0.1 М Bu ₄ NBF ₄	-1.05	1	Pt				38 ± 15	34 ± 14	-	[602]
117	Cu(II)	MV ²⁺	ПВП ₁₀	ДМФА-Н ₂ O (3:2), 0.1 М Bu ₄ NBF ₄	-0.80	2	Cu	-0.10	601	-	20 – 50	20 – 50	7 - 21	[542]
118			ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	Н ₂ O, 0.1 М NaCl	-0.80	1	Cu _{ок} ^o		316, 394, 611	1484	57 ± 11, 20 ± 6	52 ± 18, 12 ± 3	10–22	[522]
119	[CoCl ₄] ²⁻	антрацен	-	ДМФА, 0.1 М Bu ₄ NCl	-2.3	2	Co _{ок} ^o	- 0.11 → 0.21		24	20-30			[552]
120	[RhCl ₆] ³⁻	MV ²⁺	ПВП ₄₀ (10 мМ)	Н ₂ O, 0.1 М KCl	-0.80	1	Rh	-	-	92		1.7±0.3	-	[515]
121			ЦТАХ (10 мМ)	Н ₂ O, 0.1 М KCl	-0.80	1	Rh	-	-	71		1.7±0.3	-	[515]
122	RhCl ₃	MV ²⁺	ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	Н ₂ O, 0.1 М KNO ₃	-0.80	1	Rh		-	141	42 ± 13	31±13 1.3 ± 0.4	-	[519]
123			BIQOQ	ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.25 г/л)	ДМФА, 0.1 М Bu ₄ NBF ₄	-1.05	1	Rh				39 ± 22	33 ± 20	-
Получение биметаллов														
124	НЧ-Pd ³⁰ +AgCl@ ЦТА ⁺	MV ²⁺	ЦТАХ (75 мМ)	Н ₂ O, 0.1 М NaCl	-0.80	1	PdAg (76 % Pd)	0.17, 0.38	-	51	16 ± 5	8 ± 2	2-5	[513]
125	НЧ-Ag ⁸² + ([PdCl ₄] ²⁻ ·2ЦТА ⁺) _n					1	PdAg (50 % Pd)	0.40	-	22	22 ± 6	6 ± 1	2-5	[513]
126	([PdCl ₄] ²⁻ ·2ЦТА ⁺) _n + AgCl@ ЦТА ⁺					1	PdAg (68 % Pd)	-	-	4	14 ± 4	6 ± 1	2-5	[513]
127	НЧ-Pd ²⁹ + [RhCl ₆] ³⁻		ЦТАХ (10 мМ)	Н ₂ O, 0.1 М KCl	1	PdRh, Rh	-	-	179, 931		4.9 ± 1.0 1.2 ± 0.4	2-20	[515]	
128	НЧ-Rh ¹²¹ + ([PdCl ₄] ²⁻ ·2ЦТА ⁺) _n				1	PdRh (1:1)	-	-	121		2.2 ± 0.7 6.4 ± 0.8	2-20	[515]	

129	$[\text{PdCl}_4]^{2-} \cdot 2\text{[TA}^+]_n + [\text{RhCl}_6]^{3-}$					1	PdRh (1:1)	-	-	163, 1078		3.1 ± 0.5	2-20	[515]
130	$\text{HCl-Cu}_{\text{ox}}^o$ 118 + $[\text{PdCl}_4]^{2-}$	ПВП ₄₀ (75 мМ), НЦ (0.7 мМ)	H_2O , 0.1 M NaCl			1	Pd Cu_{ox}^o		283	105	$50 \pm 16,$ 8 ± 2	$50 \pm 19,$ 5 ± 2	2.6–5.2	[522]
131	$\text{HCl-Pd}^7 + \text{Cu(II)}$					1	Pd Cu_{ox}^o		283	105	17 ± 6	8 ± 2	2.5–9	[522]
132	$\text{Cu(II)} + [\text{PdCl}_4]^{2-}$					1	Pd Cu_{ox}^o		279	59	16 ± 5	7 ± 2	1.4–10	[522]
133	$\text{HCl-Au}^{94} + [\text{PdCl}_4]^{2-}$					1	PdAu		283, 538	128	29 ± 9	$20 \pm 5,$ 4 ± 1	2–24	[522]
134	$\text{HCl-Pd}^7 + \text{Au(I)}$					1	PdAu		283, 528	91	18 ± 9	$26 \pm 12,$ 4 ± 1	2.3–16.5	[522]
135	$\text{Au(I)} + [\text{PdCl}_4]^{2-}$					1	PdAu		283	145	15 ± 4	6 ± 2	0.8–9	
136	$\text{Cu(II)} + [\text{PdCl}_4]^{2-}$					FeO-xFe(OH)_2 (3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	$\text{DMCO} - \text{H}_2\text{O}$ (1:1), 0.1 M Bu ₄ NCl	-0.70		1	Pd Cu_{ox}^o		377	342, 615
137	$\text{Cu(II)} + [\text{PdCl}_4]^{2-}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xAl(OH)}_3$ (3.35 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	1	Pd Cu_{ox}^o		381				255	64 ± 17	2 ± 0.5		[523]
138	$\text{Cu(II)} + [\text{PdCl}_4]^{2-}$	ZnO-xZn(OH)_2 (3.15 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	1	Pd Cu_{ox}^o		372				190, 458, 1106	27 ± 8	4 ± 1		[523]
139	$\text{Cu(II)} + [\text{PdCl}_4]^{2-}$	Cu_2O (3.1 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	1	Pd Cu_{ox}^o		376				122, 615	28 ± 9	8 ± 3		[523]
140	$\text{Cu(II)} + [\text{PdCl}_4]^{2-}$	$\text{TiO}_2\text{-xTi(OH)}_4$ (3.3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	1	Pd Cu_{ox}^o		395				825	40 ± 11	2 ± 1		[523]
141	$\text{Au(I)} + [\text{PdCl}_4]^{2-}$	FeO-xFe(OH)_2 (3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)	1	PdAu		376				141, 825	14 ± 4	10 ± 6	1 - 6	[523]

142	Au(I) +[PdCl ₄] ²⁻		Al ₂ O ₃ -xAl(OH) ₃ (3.35 мМ), ЦТАХ (10 мМ)			1	PdAu		560, 374	220, 1106	12 ± 3	6 ± 2	2 - 5	[523]
143	Au(I) +[PdCl ₄] ²⁻		ZnO-xZn(OH) ₂ (3.05 мМ), ЦТАХ (10 мМ)			1	PdAu		731, 375	342	26 ± 9	8 ± 6	1 - 7	[523]
144	Au(I) +[PdCl ₄] ²⁻		Cu ₂ O (3.1 мМ), ЦТАХ (10 мМ)			1	PdAu		385	79, 164, 712	54 ± 14	7 ± 2, 24 ± 10	1 - 15	[523]
145	Au(I) +[PdCl ₄] ²⁻		TiO ₂ -xTi(OH) ₄ (3.3 мМ), ЦТАХ (10 мМ)			1	PdAu		390	342	72 ± 12	7 ± 3	3 - 4.5	[523]

^a Режим проведения электросинтеза: 1 – диафрагменный электролиз с изначальным введением иона металла в раствор, 2 – бездиафрагменный электролиз с генерированием иона металла в растворе растворением металла анода в ходе электролиза; ^b потенциал пика окисления адсорбированных НЧ-М отн. нас к.э. на индикаторном электроде; ^c длина волны полосы поглощения, обусловленной поверхностным плазмонным резонансом НЧ-М; ^d средний гидродинамический диаметр наибольшего числа сольватированных частиц металла со стабилизатором; ^e размер частиц металла со стабилизатором; ^f размер НЧ-М; ^g размер кристаллитов металла; ^h наблюдается поглощение во всей области спектра из-за мутности раствора; ⁱ через 60 дней; ^j Cu₂O, полученный MV²⁺- медиаторным восстановлением Cu(II) в присутствии кислорода воздуха; ^k Cu₂O, полученный MV²⁺- медиаторным восстановлением Cu(II) в инертной атмосфере и последующим окислением кислородом воздуха; ^l через 15 дней; ^m через 48 час после диспергирования выделенных НЧ в этанол; ⁿ через 8 час после диспергирования выделенных НЧ в воду; ^o окисленный металл; ^{7,29,30,82,94, 118,121} опыты, в которых были получены НЧ-М в качестве прекурсора для дальнейшего получения биметаллических частиц

Таблица П2. Характеристики первых двух пиков восстановления и реокисления медиаторов, полученные методом ЦВА на СУ-электроде. $\nu = 100$ мВ/сек, $T = 295$ К. Потенциалы приведена относительно нас.к.э.

Медиатор	Растворитель	Фоновый электролит, (0.1 или 0.05 М)	$E_{p,red}^1$, В	$E_{p,reo}^1$, В	$E_{p,red}^2$, В	$E_{p,reo}^2$, В	ссылка
MV^{2+}	ДМСО	Bu_4NCl	-0.51	-0.41	-0.86	-0.75	[503]
	ДМФА	Bu_4NPF_6	-0.50	-0.34	-0.92	-0.73	[504]
	ДМФА	KPF_6	-0.47	-0.38	-0.86	-0.76	[509]
	ДМФА – H_2O (3:2)	$NaCl$	-0.59	-0.50	-0.98	-0.88	[502] [524]
	ДМФА – H_2O (2:3)	KNO_3	-0.67	-0.57	-1.06	-0.96	[509]
	H_2O	$NaCl$	-0.70	-0.65	-1.05	-0.89	[506] [518] [522]
	H_2O	KNO_3	-0.72	-0.64	-1.06	-0.86	[509], [514]
	H_2O	$NaCl$ ЦТАХ (75 мМ)	-0.71	-0.64	-1.04	-0.97 -0.87	[513]
	H_2O	$NaCl$ (0.02М)	-0.87	-0.51	-1.29	-0.73	[510]
	H_2O	ЦТАХ (0.02М)	- 0.79, -0.98	-0.56	-1.11	-0.86	[510]
	H_2O	KPF_6	-0.66	-0.50	-1.24	-0.98	[511]
	H_2O	KCl ЦТАХ (75 мМ)	-0.71	-0.65	-1.03	-0.96	[515]
	H_2O / изооктан	KNO_3 АОТ (75 мМ)	-0.71	-0.64	-1.05	-0.86, -1.00	[516]
$MVCA-C_5^{8+}$ (0.5 мМ)	ДМФА – H_2O (3:2)	$NaCl$	-0.45	-0.37	-0.93	-0.76	[502] [524]
	ДМСО	Bu_4NCl	-0.42	-0.32	-0.85	-0.74	[503]

	ДМФА	Bu ₄ NPF ₆	-0.39	-0.31	-0.82	-0.74	[504] [525]
MVCA-C ₁₀ ⁸⁺ (0.5 mM)	ДМФА – H ₂ O (3:2)	NaCl	-0.45	-0.37	-0.93	-0.76	[502]
	ДМСО	Bu ₄ NCl	-0.42	-0.35	-0.85	-0.75	[503]
MVCA-C ₁ ⁸⁺ (0.5 mM)	ДМСО	Bu ₄ NCl	-0.46	-0.36	-0.87	-0.74	[503]
p(MVCA ⁸⁺ - co-St)	H ₂ O	NaCl	-0.56	-0.43	-1.02	-0.82	[526], [527]
СВРQT ⁴⁺	АН	Bu ₄ NPF ₆	-0.30	-0.22	-0.76	-0.67	[528] [529]
	АН	Bu ₄ NPF ₆ ПВП ₄₀ (75 mM)	-0.31	-0.20	-0.78	-0.64	[529]
	АН	Bu ₄ NPF ₆ ПВП ₄₀ (75 mM) НЦ (0.7 mM)	-0.31	-0.22	-0.75	-0.66	[528]
	АН – H ₂ O (1:1)	Bu ₄ NCl	-0.45	-0.39	-0.85	-0.75	[528] [530]
	АН – H ₂ O (1:1)	Bu ₄ NCl ЦТАХ (75 mM)	-0.45	-0.39	-0.85	-0.72	[530]
	АН – H ₂ O (1:1)	Bu ₄ NCl ПВП ₄₀ (75 mM)	-0.45	-0.39	-0.85	-0.73	[530]
	антрацен	ДМФА	Bu ₄ NBF ₄	-1.95	-1.89	-2.53	-
ДМФА		Bu ₄ NCl	-1.92	-1.85	-2.51	-	[552]
O ₂	ДМФА	Bu ₄ NCl	-0.90	-0.75	-1.95	-	[562]
	ДМФА	Bu ₄ NPF ₆	-0.96	-0.80	-1.98	0.03, 1.01	[563]
	АН	Bu ₄ NBF ₄	-0.99	-0.77	-2.05	-	[566]
[Co(bipy) ₃] ³⁺ (2 mM)	H ₂ O	NaClO ₄	0.02	0.18	-1.08	-	[598]

$[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ (2 mM)	H ₂ O	NaClO ₄	-0.52	-0.44	-0.88	-	[598]
$[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ (2 mM)	H ₂ O	NaCl	-0.60	-0.50	-	-	[598]
C ₆₀	ДХБ-ДМФА (2:1)	Bu ₄ NCl	-0.38	-0.27	-0.82	-0.73	[594]
	толуол – ДМФА (2:1)	Bu ₄ NBF ₄	-0.34	-0.26	-0.84	-0.76	[595]
	ДХБ/H ₂ O	Bu ₄ NBF ₄ / NaBF ₄	-0.50	-0.30	-0.90	-0.70	[596]
C ₇₀	толуол- ДМФА (2:1)	Bu ₄ NCl	-0.30	-0.22	-0.77	-0.70	[597]
C ₇₀	толуол- ДМФА(3:1)	Bu ₄ NBF ₄	-0.35	-0.21	-0.83	-0.70	[595]
MF	толуол- ДМФА (2:1)	Bu ₄ NCl	-0.34	-0.71	-0.84	-0.24	[597]
FP	толуол- ДМФА (2:1)	Bu ₄ NCl	-0.44	-0.34	-0.83, -0.99	-0.70 -0.91	[597]
BIQOQ	ДМФА	Bu ₄ NBF ₄	-0.99	-0.89	-1.40	-1.3	[601]
							[602]

Таблица ПЗ. Характеристики пиков восстановления и реокисления прекурсоров НС-М, полученные методом ЦВА на СУ-электроде. $\nu = 100$ мВ/сек, $T = 295$ К. Потенциалы приведена относительно нас.к.э.

Прекурсор	Основ. форма	Растворитель	Фоновый электролит (С= 0.1 М) + стабилизаторы	E_C , В	E_A , В	ссылка
PdCl ₂	Pd(II)	ДМСО	Bu ₄ NClO ₄	-0.50,-0.79	0.52	[503]
	Pd(II)	ДМФА – H ₂ O (3:2)	NaClO ₄	-0.59	0.80	[524]
	Pd(II)	АН	Bu ₄ NPF ₆	-0.41	1.15	[528]
	[PdCl ₄] ²⁻	ДМСО	NaCl	-1.00	0.06, 0.20, 0.52	[503]
	[PdCl ₄] ²⁻	ДМФА	Bu ₄ NCl	-0.78, -1.64	- ^a	[563]
	[PdCl ₄] ²⁻	ДМФА	Bu ₄ NCl	-1.48	0.57	[602]
	[PdCl ₄] ²⁻	ДМФА – H ₂ O (3:2)	NaCl	-0.91	0.66	[502] [524]
	[PdCl ₄] ²⁻	АН – H ₂ O (1:1)	Bu ₄ NCl	-0.41	0.69	[528]
	[PdCl ₄] ²⁻	H ₂ O	NaCl	-0.12	0.73	[506]
	[PdCl ₄] ²⁻	H ₂ O	NaCl	-0.25	0.66	[522]
	[PdCl ₄] ²⁻	H ₂ O	NaCl НЦ (0.7 мМ)	-0.15	0.74	[518]
	[PdCl ₄] ²⁻	H ₂ O	NaCl НЦ (0.7 мМ) ПВП ₄₀ (75 мМ)	-0.41	0.88	[518]
	[PdCl ₄] ²⁻	H ₂ O	ЦТАХ (0.02М)	-0.40,-0.92	0.48	[508]
	[PdCl ₄] ²⁻	H ₂ O	KCl ЦТАХ (10 мМ)	-0.24	0.55	[515]
[PdCl ₄] ²⁻	H ₂ O	NaCl ЦТАХ (75 мМ)	-0.30	0.44	[513]	
AgNO ₃	Ag(I)	ДМФА	Bu ₄ NPF ₆	0.20	0.60	[504] [525]
	Ag(I)	ДМФА	KPF ₆	0.13	0.56	[509]
	Ag(I)	ДМФА	Bu ₄ NPF ₆	0.07	0.55	[563]
	Ag(I)	ДМФА	Bu ₄ NBF ₄	0.07	0.54	[601]
	Ag(I)	толуол-ДМФА (2:1, 3:1)	Bu ₄ NBF ₄	0.37	0.75	[595]
	Ag(I)	АН	Bu ₄ NBF ₄	0.02	0.39	[566]
	Ag(I)	АН	Bu ₄ NPF ₆ (0.05 М)	0.15	0.36	[529]

	Ag(I)	ДМФА – H ₂ O (2:3)	KNO ₃	0.09	0.48	[509]
	Ag(I)	H ₂ O	KNO ₃	0.09	0.47	[509]
	Ag(I)	H ₂ O	KNO ₃	0.09	0.48	[514]
	Ag(I)	H ₂ O	KNO ₃	0.13	0.45	[518]
	Ag(I)	H ₂ O	NaClO ₄	0.13	0.48	[598]
	Ag(I)	H ₂ O	KNO ₃ HCl (0.7 mM)	0.10	0.45	[518]
	Ag(I)	H ₂ O	KNO ₃ ПВП ₄₀ (75 mM)	0.01	0.45	[514]
	Ag(I)	H ₂ O	KNO ₃ HCl (0.7 mM) ПВП ₄₀ (75 mM)	0.02	0.46	[518]
	Ag(I)	H ₂ O/ДХБ	NaBF ₄ / Bu ₄ BF ₄	0.17	0.45	[596]
	AgCl	H ₂ O	NaCl	-0.06	0.14	[598]
	AgCl	H ₂ O	NaCl (15.8 mM) + NaNO ₃ (2.8 mM)	-0.09	0.22	[510]
	AgCl	H ₂ O	NaCl ЦТАХ (75 mM)	-0.30	0.07	[513]
	AgCl	H ₂ O	ЦТАХ (0.0187 M)	-0.11 (-0.50) ^б	0.21	[510]
AuCl	Au(I)	ДМФА	Bu ₄ NCl	-0.08	- ^a	[562] [563]
	Au(I)	ДМФА	Bu ₄ NBF ₄	0.00, -0.22	- ^a	[602]
	Au(I)	ДХБ-ДМФА (2:1)	Bu ₄ NCl	-0.03	- ^a	[594]
	Au(I)	толуол-ДМФА (2:1, 3:1)	Bu ₄ NCl	-0.08	- ^a	[597]
	Au(I)	АН – H ₂ O (1:1)	Bu ₄ NCl (0.05 M)	0.20, -0.39	0.80, 0.90	[530]
	Au(I)	H ₂ O	NaCl	0.29, -0.08	0.92	[507]
	Au(I)	H ₂ O	NaCl	0.40	1.04	[512]
	Au(I)	H ₂ O	NaCl	0.25	1.06	[522]
	Au(I)	H ₂ O	KNO ₃	0.27,-0.04	1.12	[518]
	Au(I)	H ₂ O	KNO ₃ HCl (0.7 mM)	0.31, 0.09	1.12	[518]
	Au(I)	H ₂ O	KNO ₃ HCl (0.7 mM) ПВП ₄₀ (75 mM)	0.24, 0.09	1.11	[518]

Na_2PtCl_4	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	ДМСО	Bu_4NCl	-0.82, -1.80	$-^a$	[511]
PtCl_2	Pt(II)	ДМСО	Bu_4NPF_6	-0.82, -1.80	$-^a$	[511]
	Pt(II)	ДМФА	Bu_4NBF_4	-0.52, -0.91 -1.48	$-^a$	[602]
	Pt(II)	ДМСО – H_2O (2:3)	KPF_6	-0.15 ÷ - 0.85 ^б	$-^a$	[511]
$\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	H_2O	KCl	-0.57	$0 \div 1.0^e$	[515]
RhCl_3	Rh(III)	ДМФА	Bu_4NBF_4	-1.40, -1.90	$0 \div 1.0^e$	[602]
	Rh(III)	H_2O	KNO_3	-0.29, -0.50	$0 \div 1.0^e$	[519]
	Rh(III)	H_2O	KNO_3 НЦ (0.7 мМ)	-0.37, -0.53	$0 \div 1.0^e$	[519]
	Rh(III)	H_2O	KNO_3 НЦ (0.7 мМ) ПВП ₄₀ (75 мМ)	0.50	$0 \div 1.0^e$	[519]
$\text{Co}(\text{BF}_4)_2$	Co(II)	ДМФА	Bu_4NBF_4	-1.15	0.01, 1.48	[552]
	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	ДМФА	Bu_4NCl	-2.22	-0.44, 0.72	[552]
CuCl_2	Cu(II)	H_2O	NaCl	-0.03, -0.30	0.24, 0.04	[522]
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	Cu(II)	ДМФА	Bu_4NBF_4	-0.25, -0.25	0.21	[517]

^a - окисление осажденного на электроде металла в доступной области потенциалов не происходит;

^б - значение потенциала пика на обратной ветви ЦВА, записанного после выдерживания электрода при определенном потенциале; ^е – окисление или восстановление регистрируется в виде подъема тока в широком диапазоне потенциалов.

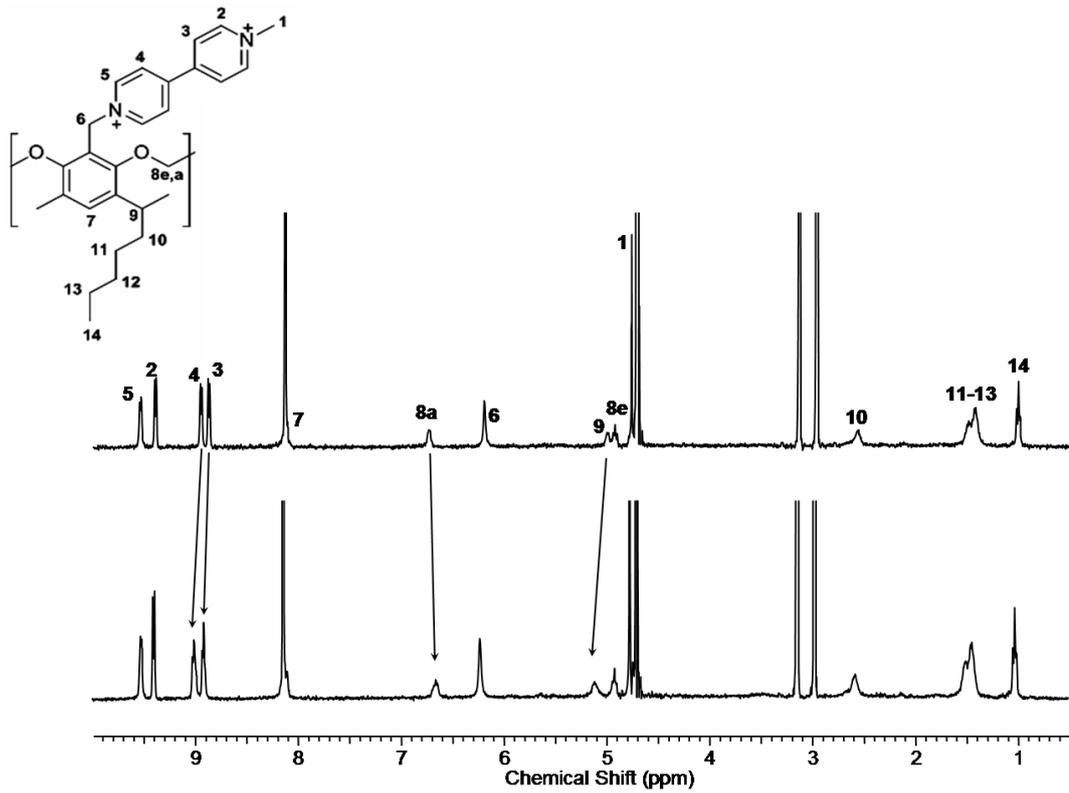


Рис. П1. Спектры ЯМР ^1H (a) MVCA-C_5^{8+} (0.5 мМ) и системы (b) MVCA-C_5^{8+} (0.5 мМ) – PdCl_2 (1.5 мМ) в среде ДМФА- d_7 — D_2O (60 об.% ДМФА- d_7)/ 0.1 М NaCl .

Таблица П4. Кристаллографические характеристики моно- (Ag, Pd) и биметаллических (Ag+ Pd) НЧ, выделенных из электролизата сразу после синтеза и через полгода

НЧ (Pd:Ag)	Дифракционные пики (111)				Дифракционные пики (200)				AgCl кристаллиты			
	Угол 2θ, град	d-расст., Å	Вычисл. параметр элемент. ячейки a, Å	Размер кр- та*, нм CrySizeG LVol-IB LVol- FWHM	Угол 2θ, град	d-расст., Å	Вычисл. параметр элемент. ячейки a, Å	Размер кр- та*, нм CrySizeG LVol-IB LVol- FWHM	пики (111)		пики (200)	
									Угол 2θ, град	Размер кр- та*, нм CrySizeG LVol-IB LVol-FWHM	Угол 2θ, град	Размер кр-та*, нм CrySizeG LVol-IB LVol-FWHM
Ag	37.7856(7)	2.378(9)	4.120(4)	36.8(3) 23.5(2) 32.8(3)	43.951(2)	2.058(5)	4.117(2)	21.6(3) 16.7(2) 19.2(3)	27.4888(7)	129(4) 82(3) 115(4)	31.902(2)	208(35) 133(22) 185(31)
	Через полгода											
	38.173(1)	2.355(7)	4.080(2)	107(4) 68(2) 95(3)	44.349(4)	2.040(9)	4.081(8)	61(4) 39(3) 54(4)	27.8820(3)	261(5) 166(3) 232(4)	32.288(1)	216(14) 137(8) 192(13)
Ag/Pd (50:50)	38.907(3)	2.312(9)	4.006(1)	5.31(3) 3.38(2) 4.73(3)	45.002(8)	2.012(8)	4.025(6)	3.73(4) 2.38(3) 3.32(4)	нет			
	Через полгода											
	(72:28)	39.397(7)	2.285(3)	3.958(3)	6.3(1) 3.38(2) 4.73(3)	45.73(4)	1.98(2)	3.96(4)	2.6(2) 1.66(9) 2.3(1)	27.8854(1)	261(5) 166(3) 232(4)	32.2933(6)
Pd/Ag (76:24)	39.498(5)	2.279(7)	3.948(6)	4.17(5) 2.66(3) 3.71(4)	45.72(1)	1.98(2)	3.96(5)	2.67(7) 1.69(4) 2.37(6)	нет			
	Через полгода											
	(76:24)	39.487(5)	2.280(3)	3.949(6)	5.02(5) 3.19(3) 4.47(5)	45.64(2)	1.98(2)	3.96(4)	2.6(2) 1.66(9) 2.3(1)	27.8861(5)	147(3) 93(2) 131(3)	32.2933(6)
Pd-Ag (68:32)	39.322(5)	2.289(4)	3.964(7)	4.96(5) 3.16(4)	45.37(2)	1.99(7)	3.99(4)	3.13(8) 1.99(5)	нет			

				4.41(5)				2.79(7)	
Pd	40.031(9)	2.250(5)	3.898(2)	5.1(1)	46.44(2)	1.95(4)	3.90(8)	3.9(2)	нет
				3.26(7)				2.5(1)	
				4.56(9)				3.5(1)	
	Через полгода								
	39.94(1)	2.25(5)	3.90(5)	5.2(1)	46.42(3)	1.95(4)	3.90(9)	4.1(2)	нет
				3.29(8)				2.6(1)	
				4.6(1)				3.6(2)	

* Размер кристаллитов (нм), рассчитанный методом CrySizeG, LVol-IB и LVol-FWHM

Таблица П5. Условия MV^{2+} -медиаторного электросинтеза НЧ-Ag в среде $H_2O/0.1 M KNO_3$ в присутствии ПВП₄₀ и ПВП₁₃₀₀ разной концентрации и характеристики полученных частиц. T = 295 K.

№ опыта	Стабилизатор	C _{ПВП} , г/л	Параметры электролиза			Ag-анод		Характеристики полученных НЧ			
			E, В отн. нас. к.э.	I, mA	Q, Кл	Убыль массы, мг	ВТ, %	E _A , В отн. нс.к.э. ^a	λ, нм ^b	Размер полученных частиц, нм	
										СЭМ ^d	ПЭМ ^d
1	ПВП ₄₀	0.03	-0.80	2.8→2.5	2.90	3.4	106	0.40	с	-	20±6
2	ПВП ₄₀	0.16	-0.80	4.1→3.6	2.90	3.6	112	0.39	446 _{c,d}	-	23±8
3	ПВП ₄₀	0.50	-0.80	1.6→1.5	2.90	4.2	131	0.41	454 430 ^d	84±18	42±6
4	ПВП ₄₀	1.00	-0.80	3.0→2.9	2.90	5.3	166	0.41	440 420 ^d	71±15	34±11
5	ПВП ₄₀	1.80	-0.80	3.5→2.6	2.90	5.2	163	0.39	432 417 ^d	64±12	35±19
6 ^e	ПВП ₄₀	8.30	-0.80	2.0→1.8	2.17	3.1	129	0.39	416 405 ^d	35±9	26±6
7	ПВП ₁₃₀₀	0.50	-0.80	2.1→1.9	2.90	4.0	125	0.37	445 404 ^d	72±15	61±12
8	ПВП ₁₃₀₀	1.00	-0.80	2.0→1.9	2.90	3.4	106	0.41	428 421 ^d	63±12	47±11
9	ПВП ₁₃₀₀	1.80	-0.80	1.3→1.2	2.90	4.6	144	0.41	440 441 ^d	67±12	58±13
10	ПВП ₁₃₀₀	8.30	-0.80	1.3→1.1	2.90	4.7	147	0.41	443 445 ^d	64±13	48±14

^a Потенциал пика окисления НЧ-Ag; ^b Длина волны полосы поглощения НЧ-Ag; ^c широкая полоса без явно выраженного максимума; ^d После выделения и диспергирования частиц в этанол; ^e Данные работы [509], в которой объем раствора был в 1.3 раза меньше.

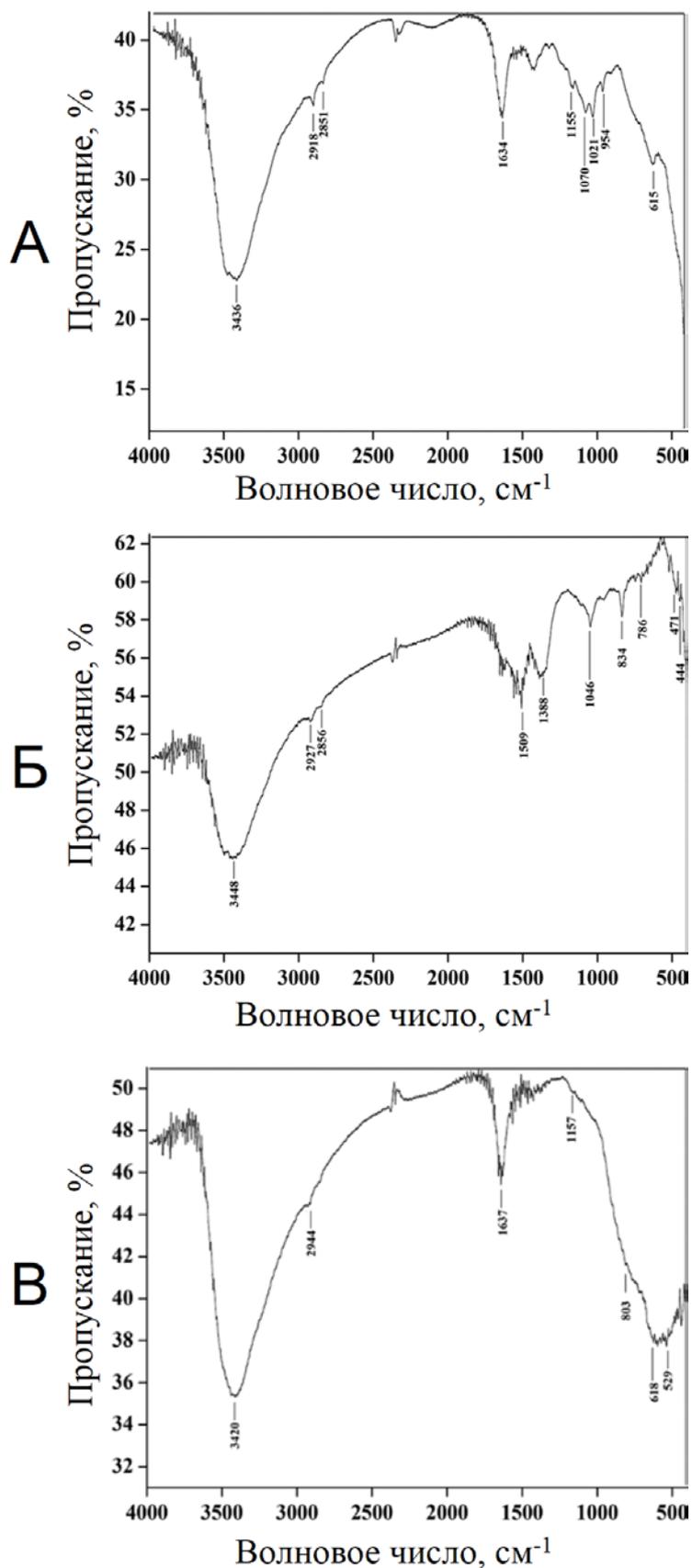


Рис. П2. ИК спектры выделенных и высушенных образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Al}(\text{OH})_3$ (А), $\text{ZnO-}x\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Б), and $\text{TiO}_2\text{-}x\text{Ti}(\text{OH})_4$ (В)

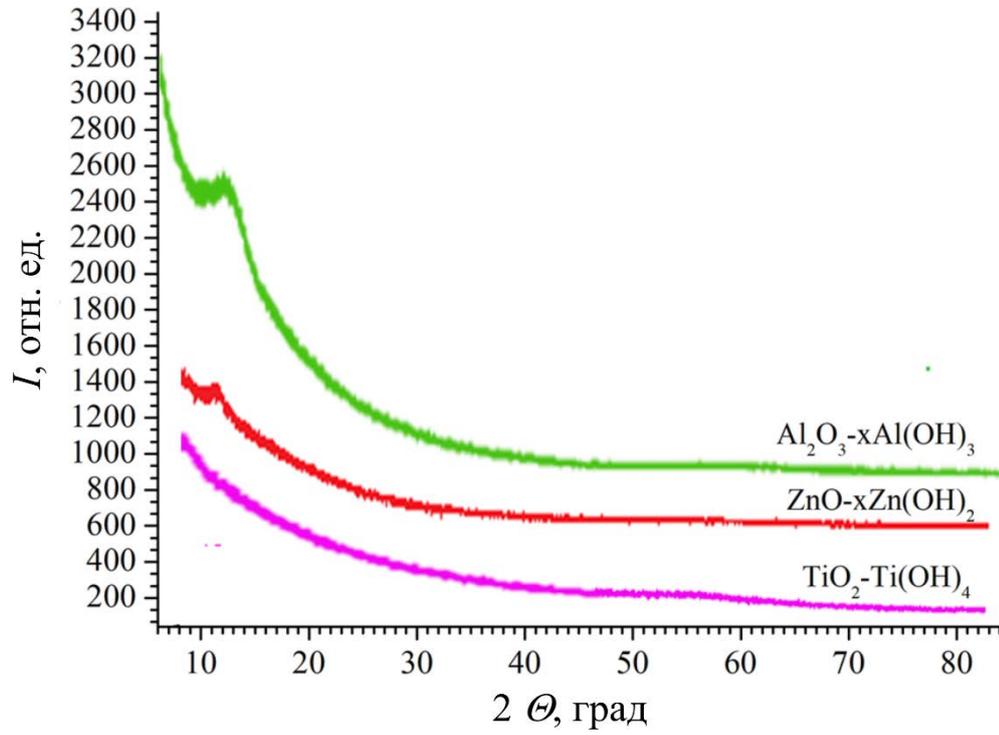


Рис. ПЗ. Экспериментальные дифрактограммы образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xAl(OH)}_3$, ZnO-xZn(OH)_2 и $\text{TiO}_2\text{-xTi(OH)}_4$. Кривые сдвинуты относительно друг друга вдоль оси интенсивности для ясности