УДК 541.138:544.653.2/3:544.653.1:546

МЕТИЛВИОЛОГЕН-МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ В ОБЪЕМЕ РАСТВОРА

© 2017 г. В. В. Янилкин^{*a*, *}, Н. В. Настапова^{*a*}, Г. Р. Насретдинова^{*a*}, Р. Р. Фазлеева^{*a*}, С. В. Федоренко^{*a*}, А. Р. Мустафина^{*a*}, Ю. Н. Осин^{*b*}

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН 420088, Казань, ул. Арбузова, 8, Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, Междисциплинарный центр "Аналитическая микроскопия" 420018, Казань, ул. Кремлевская, 18, Россия

*e-mail: yanilkin@iopc.ru

Поступила в редакцию 18.05.2016 г.

Метилвиологен-медиаторным восстановлением $PtCl_2$ при потенциалах редокс-пары MV^{2+}/MV^{*+} в 40%-ном водном ДМФА осуществлен электросинтез наночастиц платины (HЧ-Pt). В отсутствие стабилизатора и в присутствии в качестве стабилизатора сферических силикатных HЧ, алкиламино-модифицированных силикатных HЧ (SiO₂-NHR) часть генерированных HЧ-Pt (14–18%) осаждается на электроде, а основное количество остается в растворе в виде крупных агрегатов, выпадающих в осадок. В последнем случае HЧ-Pt частично связываются также в виде индивидуальных ультрамалых HЧ (3 ± 2 нм) на поверхности SiO₂-NHR. В присутствии поливинилпирролидона (ПВП) генерируемые HЧ-Pt (18 ± 9 нм) не агрегируют и на катоде не осаждаются, а полностью стабилизируются в растворе инкапсулированием в матрице ПВП. Полученные HЧ-Pt охарактеризованы методами динамического светорассеяния и электронной микроскопии.

Ключевые слова: электросинтез, наночастицы, платина, медиатор, метилвиологен, поливинилпирролидон, силикатные наночастицы

DOI: 10.7868/S0424857017050176

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы пристальное внимание уделяется наночастицам металлов (НЧ-М) в связи с их необычными свойствами и широким разнообразием их потенциального применения в катализе, электронике, биомедицине, оптике, анализе ит.д. [1-7]. НЧ-М известны давно, например НЧ-Аи (коллоидное золото) впервые получил еще Фарадей в 1857 г. [8]. Интенсивная же их разработка началась относительно недавно, лишь 20-25 лет тому назад. Вначале более перспективными считались физические методы получения НЧ-М, основанные на испарении массивного металла под тем или иным физическим воздействием и последующей конденсации атомов в НЧ. В настоящее же время наиболее успешным и востребованным способом их получения является химическое восстановление ионов и комплексов металлов в растворе с использованием разнообразных восстановителей. Биохимические методы нашли ограниченное применение при синтезе НЧ-М, имеются лишь отдельные примеры по синтезу НЧ золота, серебра, меди и цинка [9, 10].

Электрохимический метод обычно используют для получения НЧ-М, иммобилизованных на проводящей подложке (электроде). Разнообразные варианты реализации этого метода недавно проанализированы в обстоятельном обзоре О.А. Петрия [11]. Однако менее разработаны электрохимические методы получения весьма востребованных НЧ-М в иных состояниях (в объеме раствора, на непроводящих твердых носителях, в матрицах, в нанокапсулах и т.п.).

Одним из первых способов электрохимического получения коллоидного металла в растворе является диспергирование массивного металлического электрода в ходе электролиза. Это явление впервые описано Габером [12] более 100 лет назад и позднее наблюдалось в ряде других работ (см. ссылку [11] и цитированные в ней работы). Диспергирование электрода происходит при высоких потенциалах в режиме постоянного или переменного тока и сопровождается выделением водорода.

Более привлекательны иные, специально разрабатываемые способы получения НЧ-М в мягких условиях, которые базируются на селективном электровосстановлении (ЭВ) ионов (комплексов) металлов. Хорошо известно, однако, что генерируемый при этом металл осаждается на поверхности электрола, на чем основаны промышленные процессы получения металлов, металлической черни, гальванопокрытий, а также и рафинирования металлов. В присутствии стабилизаторов наночастии доля осажденного металла снижается. но все же остается высокой. Так, при получении Ад-НЧ в растворе путем ЭВ ионов серебра в присутствии поливинилпирролидона (ПВП) – до 80% металла осаждается на катоде, а в присутствии солей тетраалкиламмония R₄NX и додецилбензолсульфоната натрия C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na практически весь генерируемый металл осаждается на электроде [13, 14]. Поэтому во всех создаваемых способах генерации НЧ-М используют приемы, так или иначе решающие проблему осаждения металла. Например, чтобы уменьшить вклад этого процесса, предлагается сочетать наработку НЧ-М на поверхности электрода в ходе кратковременного импульсного электролиза с последующим переносом этих частиц в раствор путем ультразвуковой обработки электрода (импульсная соноэлектрохимия) [15-17].

Другой метод электросинтеза НЧ-М предложили М.Т. Ритц и соавторы [18–22]. Это бездиафрагменный электролиз в апротонных органических средах (тетрагидрофуран, диметилформамид (ДМФА), ацетонитрил или их смеси) с использованием растворяемого анода, платинового катода и солей тетраалкиламмония R₄N⁺ или фосфония R₄P⁺ (R – длинный алкильный радикал) в качестве фонового электролита. Предлагаемая схема процесса включает последовательность стадий: растворение анода с образованием ионов металла, их диффузию к поверхности катода и восстановление на нем до металла(0). Предполагается, что поверхностно-активные катионы аммония и фосфония препятствуют осаждению металла на электроде и стабилизируют НЧ-М в растворе. Несмотря на простоту этого метода, его применение ограничивается необходимостью использования лишь апротонных сред и поверхностно-активных катионов. Кроме того, в начальный момент электролиза ионы металла в растворе отсутствуют, и на катоде восстанавливаются не ионы металла, а очевидно, катионы фонового электролита. Этот побочный процесс протекает не только вначале, но и в ходе электролиза до тех пор, пока в растворе не накопится достаточная концентрация иона металла, которая и будет обеспечивать задаваемый ток электролиза. Отсюда следует, что в конце электролиза в растворе останется определенная концентрация иона металла. Неизбежно также и частичное осаждение металла на электроде [13, 14]. Вероятно, по совокупности этих причин выходы НЧ-М во многих случаях не превышают 60%.

аторного электросинтеза НЧ-М, обладающий рядом несомненных достоинств и альтернативный вышерассмотренным электрохимическим методам получения этих частиц. Отличительная особенность этого метода состоит в том, что процесс восстановления иона металла переведен с поверхности электрода в объем раствора. Такой процесс связан с генерацией на катоде восстановленной формы медиатора ($Med_{ox} + [e] \rightarrow Med_{red}$), которая диффундирует от поверхности электрода в объем раствора и восстанавливает там ионы металла в тех или иных (см. выше) состояниях. При достаточной восстановительной способности Med_{red} в приэлектродном слое образуется своего рода "защитный слой", перехватывающий поступающие из объема раствора ионы металла. И при удачном подборе медиатора нежелательный процесс восстановления и осаждения металла на электроде может быть полностью исключен. Процесс синтеза в этом методе не требует ультразвуковой обработки, как в методе импульсной соноэлектрохимии, не ограничен средами, фоновыми электролитами и не сопряжен с побочными процессами, как в методе Ритца. Медиаторный метод открывает и принципиально новую возможность получения НЧ-М в случаях, когда восстановление на электроде иона металла затруднено или невозможно. Например, при нерастворимости или малой растворимости солей металла, при инкапсулировании иона металла в мицеллах, полимерных глобулах или иных матрицах, при их иммобилизации на непроводящем твердом носителе, наконец в случаях, когда катод и соль металла находятся в разных фазах гетерофазных систем.

Недавно нами предложен [23-35] метод меди-

Работоспособность метода и его эффективность была продемонстрирована на примере получения НЧ Рd [23-28], Ag [29-32], Co [33], Au [34, 35] в отсутствие и в присутствии стабилизаторов в водных, водно-органических и неводных средах, с использованием солей и комплексов металлов или с *in situ* генерированием иона металла в растворе растворением металла анода в ходе электролиза. Метод одинаково эффективен при использовании как растворимых ионов и комплексов ([PdCl₄]²⁻, Ag⁺, AuCl, [CoCl₄]²⁻), так и нерастворимых солей металлов (AgCl, сферическая наночастица AgCl@ЦТАХ (ЦТАХ – хлорид цетилтриметиламмония), [PdCl₄]^{2-@}ЦТАХ), причем независимо от того, легче или труднее иона (комплекса) металла восстанавливается на электроде медиатор. В качестве медиаторов использовали в основном метилвиологен [24-32, 34] и тетравиологеновые каликс[4]резорцины [23-26, 31, 32], а также антрацен [33] и молекулярный кислород [35]. Полученные НЧ стабилизировали самими тетравиологеновыми каликсрезорцинами, инкапсулированием в нанокапсулах полимерных

сферических НЧ, в оболочке ПВП, ЦТАХ и связыванием на поверхности аминоалкилированных силикатных НЧ (SiO₂-NHR).

В данном сообщении представлены результаты исследования возможности применения метода медиаторного электросинтеза для получения наночастиц платины, представляющих интерес прежде всего в качестве катализаторов. Электрохимически до настоящего времени они получены лишь методом диспергирования платиновых электродов [11, 36] и восстановлением PtCl₂ по методу Ритца [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования были выполнены с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), микроэлектролиза, препаративного электролиза, сканирующей (СЭМ), просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей трансмиссионной электронной микроскопии (СТЭМ) и динамического светорассеяния (ДСР).

Циклические вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали с помощью потенциостата P-30J (Elins, Россия) (без *IR*-компенсации) в атмосфере аргона. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный (СУ) дисковый электрод (диаметр 2.0 мм), впаянный в стекло. Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием. Вспомогательный электрод – Ptпроволока. Потенциалы измерены и приведены относительно водного насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.), связанного с исследуемым раствором мостиком с фоновым электролитом и имеющего потенциал –0.41 В относительно

 E'_0 (Fc⁺/Fc). При записи всех вольтамперограмм в качестве начального и конечного значений потенциала выбирали стационарный потенциал. Температура 295 К. Диффузионную природу токов пиков i_p доказывали теоретической формой вольтамперограммы и линейной зависимостью $i_p - v^{1/2}$ при варьировании скорости развертки потенциала v в интервале от 10 до 200 мВ/с, а адсорбционную природу – по наличию адсорбционного максимума.

Препаративный электролиз проводили в диафрагменной (пористое стекло) трехэлектродной стеклянной ячейке при контролируемом потенциале восстановления метилвиологена до катион-радикала (-0.80 В отн. нас. к. э.) с помощью потенциостата P-30J в атмосфере аргона при комнатной температуре (T = 295 K). В ходе электролиза раствор перемешивали магнитной мешалкой. Рабочий электрод – стеклоуглеродная пластина, электрод сравнения – нас.к.э., связанный с исследуемым раствором мостиком с фоновым электролитом, вспомогательный электрод – Ptпроволока, погруженная в раствор фонового электролита. Электролиз растворов состава 1.5 мМ PtCl₂, 2.0 мМ $MV^{2+} \cdot 2PF_6^-$ и 0.1 M KPF₆ проводили в отсутствие и в присутствии стабилизатора HЧ, в качестве которого использовали силикатные HЧ (SiO₂, 2 г/л), SiO₂-NHR (1 г/л) и ПВП (8.3 г/л). Объем раствора и площадь электрода в отсутствие стабилизатора и в присутствии SiO₂ – 10 мл и 4 см², в остальных случаях – 15 мл и 5.6 см² соответственно. После окончания электролиза полученный раствор исследовали методом ЦВА на индикаторном СУ-электроде (диаметр 2.0 мм) непосредственно в электролизере.

Полученные в ходе электролиза НЧ осаждали центрифугированием (15000 об/мин, 2 ч), трижды промывали водой (в присутствии ПВП использовалась иная методика выделения НЧ, о чем будет сказано при обсуждении результатов) и ультразвуковой обработкой диспергировали в воду. Полученный итоговый раствор исследовали комплексом методов (СЭМ, СТЭМ, ПЭМ и ДСР). В случае СЭМ полученный раствор наносили на поверхность титановой фольги, предварительно очищенной ультразвуковой обработкой в воде и ацетоне. Затем образец высушивали на воздухе при слабом нагревании (до 40°С). Для ПЭМ и СТЭМ 10 микролитров раствора помещали на 3-мм медную сеточку с подложкой формвар/углерод и высушивали при комнатной температуре. После полного высыхания сеточку помещали в просвечивающий электронный микроскоп в специальный графитовый держатель для проведения микроанализа.

Электронно-микроскопический анализ. Морфологию поверхности образца исследовали на высоко-разрешающем сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, Германия), оснащенном ASB-, SE- и STEM-детекторами. Элементный анализ проводили с помощью детектора энерго-лисперсионного спектра АZTEC X-MAX фирмы Oxford Instruments (Великобритания), совмещенного с микроскопом. ПЭМ-анализ образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Excellence (Япония). Просмотр проводили при ускоряющем напряжении 80 кВ в режиме ПЕМ, элементный анализ проводили в СТЭМ-режиме при тех же параметрах с использованием детектора Oxford Instruments X-Max[™] 80Т (Великобритания). Построение карт распределения элементов проводили в режиме MAPS.

ДСР-измерения были выполнены с использованием Malvern Instrument Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Измеренные автокорреляционные функции анализировали с помощью программ Malvern DTS.



Рис. 1. ЦВА-кривые в среде в ДМСО/0.1 M Bu₄NCI: 1.5 мМ Na₂PtCl₄ (*a*); 2.0 мМ MV²⁺ (δ); 1.5 мМ Na₂PtCl₄ и 2.0 мМ MV²⁺ (ϵ). v = 100 мВ/с.

Синтез водорастворимых сферических силикатных наночастиц (SiO₂, 86 ± 25 нм) и модифицированных алкиламиногруппами силикатных наночастиц (SiO₂-NHR, 157 ± 40 нм) с использованием 3-[2-(2-аминоэтиламино)этиламино]пропилтриметоксисилана в качестве модифицирующего агента проводили по ранее описанной процедуре [27]. Реактивы Na₂PtCl₄, PtCl₂, NaCl, KPF₆, поли(N-винилпирролидон) (**ПВП**, 40000 D), ДМФА, диметилсульфоксид (**ДМСО**) (Alfa Aesar), Bu₄NCl, Bu₄NBF₄ (Fluka), метилвиологен (Acros), Bu₄NPF₆ (Aldrich) использовали коммерческие, без дополнительной очистки. Вода использовалась бидистиллированная.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Платина и палладий относятся к одной подгруппе платиновых металлов, и наблюдается некоторая аналогия их свойств. В этой связи вначале медиаторный электросинтез HЧ-Pt планировали осуществить по аналогии с медиаторным электросинтезом HЧ-Pd в водно-органической (ДМФА-H₂O) и неводной (ДМСО) средах с использованием в качестве прекурсора $[PtCl_4]^{2-}$, а в качестве медиатора — метилвиологена [24, 25]. Однако оказалось, что $[PtCl_4]^{2-}$ восстанавливается значительно труднее [PdCl₄]²⁻. В водных и водно-органических средах [H₂O/0.1 M NaCl, и ДМФА (60 об. %) – H₂O/0.1 M NaCl (0.05 M Bu₄NCl)] этот дианион в доступной области потенциалов не восстанавливается. В неводной среде ДМСО/0.1 М Bu_4 NCl для [PtCl₄]²⁻ фиксируется лва необратимых пика восстановления (рис. 1. кривая а). Первый пик слабо выражен и доминирующим является второй пик. Для PtCl₂ в аналогичных условиях на фоне Bu_4NBF_4 или Bu_4NPF_6



Рис. 2. ЦВА-кривые 1.5 мМ $PtCl_2$ в среде ДМСО/0.1 М Bu_4NPF_6 . Потенциал реверса: -2.60 В (*a*) и -1.30 В (*b*). v = 100 мB/c.

фиксируется также два пика в той же области потенциалов, но в этом случае доминирует уже первый пик (рис. 2, кривая *a*). Очевидно, в обоих случаях первый пик относится к восстановлению $PtCl_2$, а второй – $[PtCl_4]^{2-}$ (схема 1).

PtCl₂ + 2e
$$\xrightarrow{C_1}$$
 Pt⁰ + 2Cl⁻
PtCl₂ + 2Cl⁻ \rightleftharpoons [PtCl₄]²⁻
[PtCl₄]²⁻ + 2e $\xrightarrow{C_2}$ Pt⁰ + 4Cl⁻
Схема 1. Схема восстановления PtCl₂
и [PtCl₄]²⁻ в ДМСО.

В растворе эти частицы находятся в равновесии, и [PtCl₄]²⁻ при введении в раствор частично диссоциирует с образованием PtCl₂. При введении же в раствор PtCl₂ его восстановление протекает с образованием Pt⁰ и хлорид-ионов, связывание которых с PtCl₂ и приводит к образованию [PtCl₄]²⁻. Фиксация пиков восстановления обеих частиц свидетельствует, что равновесие между ними (схема 1) устанавливается медленно. В противном случае регистрировался бы только пик восстановления более легко восстанавливаемой формы PtCl₂. Из полученных данных также следует, что [PtCl₄]²⁻ восстанавливается значительно труднее, чем $[PdCl_4]^{2-}$ ($\Delta E_p = 0.95$ В). Другое отличие Pt от Pd [24-29] заключается в том, что генерируемая металлическая платина анодно не растворяется в доступной области потенциалов.

Метилвиологен (MV²⁺) восстанавливается двуступенчато с переносом по одному электрону на каждой ступени и образованием стабильных катион-радикала MV⁺⁺ и нейтрального диамина MV⁰ (схема 2) [37]. По первой ступени восстанавливается существенно легче ($\Delta E_p = 1.45$ B) [PtCl₄]²⁻ и при введении [PtCl₄]²⁻ (от 0.5 до 3.0 мМ) высота первого пика его восстановления не меняется ни при комнатной, ни при повышенной (60°С) температурах. Это означает, что катион-радикалы MV^{+} не восстанавливают с заметной скоростью $[PtCl_4]^{2-}$.



Схема 2. Двуступенчатое обратимое электровосстановление метилвиологена.

Становится очевидным, что электросинтез НЧ-Рt метилвиологен-медиаторным электровосстановлением $[PtCl_4]^{2-}$ аналогично восстановлению $[PdCl_4]^{2-}$ при потенциалах генерирования MV^{+} невозможен. Для осуществления медиаторного процесса необходимо использовать или более эффективный медиатор или более легко восстанавливаемый платиновый субстрат. С точки зрения энергетической эффективности процесса, более предпочтительным представляется последний вариант.

Существенно легче [PtCl₄]^{2–} восстанавливается PtCl₂ ($\Delta E_p \approx 1.0$ В) (рис. 2), и в этом случае вполне возможно проявление метилвиологеном медиаторных свойств при потенциалах редокспары MV²⁺/MV⁺⁺. Поэтому этот легкодоступный субстрат и был выбран нами в качестве предмета для дальнейших исследований. Однако в ДМСО для этого соединения фиксируется также и пик восстановления [PtCl₄]^{2–}. Поскольку [PtCl₄]^{2–} метилвиологен-медиаторно не восстанавливается, при медиаторном электросинтезе в этой среде априори трудно ожидать количественное восстановление PtCl₂. Энергия сольватации ионов возрастает с увеличением диэлектрической прони-



Рис. 3. ЦВА-кривые 2.0 мМ MV^{2+} в среде $H_2O/0.1$ М KPF_6 с начальной разверткой потенциала в катодную (*a*, *б*) и анодную сторону (*в*). Потенциал реверса: -1.40 В (*a*) и -0.93 В (*б*). v = 100 мВ/с.

цаемости среды и уменьшением радиуса иона. Поэтому с увеличением полярности среды должны возрастать степень диссоциации $[PtCl_4]^{2-}$ и подвижность равновесия между $[PtCl_4]^{2-}$ и $PtCl_2$ (схема 1) в целом. Соответственно при переходе от ДМСО ($\varepsilon = 37$) к воде ($\varepsilon = 78$) и к водно-органическим средам с минимальным содержанием органической компоненты можно ожидать и частичное или полное восстановление образующегося $[PtCl_4]^{2-}$ за счет сдвига равновесия по принципу Ле-Шателье и, как следствие, увеличение выхода наночастиц платины.

Необходимым условием эффективного медиаторного электросинтеза НЧ-М в объеме раствора является также отсутствие адсорбции на электроде медиатора и его восстановленной формы. В водной среде соль $MV^{2+} \cdot 2PF_6^-$ адсорбируется на электроде, что следует из адсорбционной природы первого пика его восстановления (рис. 3, кривые *a*, *б*). Минимальное содержание ДМФА, при котором эта соль не адсорбируется, составляет 40 об. %. В этой среде оба пика восстановления метилвиологена до катион-радикала MV^{+} и нейтрального диамина MV^0 идеально обратимы (рис. 46). Совокупность обсужденных факторов и приводит к необходимости выбора этой среды в качестве базовой для более детального исследования.

В среде ДМФА (40 об. %)-H₂O/0.1 М КРF₆ PtCl₂ в заметных количествах не растворяется и при расчетной концентрации в растворе 1.5 мМ основное его количество находится в виде осадка. Поэтому на ЦВА-кривой отсутствуют четко выраженные пики его восстановления и регистрируется только некоторый непрерывный рост тока во всей доступной катодной области потенциалов (рис. 4a). ЦВА-кривая смеси PtCl₂ (1.5 мМ) с MV²⁺ (2.0 мМ) представляет собой аддитивную кривую отдельно взятых компонентов (рис. 4в). Полученные ЦВА-данные: (і) не отвергают и не подтверждают протекание медиаторного восстановления PtCl₂; (ii) позволяют выбрать потенциал препаративного медиаторного электролиза для генерирования катион-радикалов метилвиологена (-0.80 В отн. нас. к. э.); (iii) свидетельствуют, что при этом потенциале восстановление PtCl₂ непосредственно на электроде протекает со зна-



Рис. 4. ЦВА-кривые 1.5 мМ PtCl₂ (*a*), 2.0 мМ MV^{2+} (*б*) и системы 2.0 мМ MV^{2+} + 1.5 мМ PtCl₂ до (*в*) и после (*г*) электролиза при -0.80 В (*Q* = 2.0 F в расчете на PtCl₂) в среде ДМФА (40 об. %)-H₂O/0.1 М KPF₆. v = = 100 мВ/с.

чительно меньшей скоростью, чем восстановление медиатора.

Электросинтез наночастиц платины в отсутствие стабилизатора

При препаративном восстановлении раствора, содержащего 1.5 мМ $PtCl_2$, 2.0 мМ $MV^{2+} \cdot 2PF_6^-$, при контролируемом потенциале восстановления медиатора (-0.80 В) ток в ходе электролиза (~ 30 мин) постепенно снижается ($I \approx 3.6 \rightarrow 1.3$ мА). Исходный мутный бледно-желтый раствор (рис. 5а) приобретает бледно-синюю окраску ка-

тион-радикалов метилвиологена (рис. 5б) с первых же секунд электролиза. Этот цвет сохраняется в течение всего электролиза. Через некоторое время после окончания электролиза (~5 мин) синяя окраска исчезает и раствор приобретает темно-серый цвет, обусловленный присутствием в растворе черной взвеси (рис. 5в). На ЦВА-кривой полученного раствора фиксируются только пики восстановления и реокисления метилвиологена, полностью соответствующие кривой отдельно взятого метилвиологена той же концентрации (рис. 4). Это означает, что метилвиологен в ходе электролиза не расходуется, хотя электролиз протекает при потенциалах его восстановления до катион-радикала. Очевидно, что происходит достаточно медленное медиаторное электровосстановление PtCl₂ с образованием частиц металлической платины (схема 3). Небольшая часть (14%) металла осаждается на катоде, на что указывает увеличение веса электрода в ходе электролиза (0.4 мг). Основное же количество (86%) остается в растворе в виде черного осадка.

$$2nMV^{2+} + 2ne \rightleftharpoons 2nMV^{+}$$
$$2nMV^{+} + nPtCl_2 \rightarrow (Pt^0)_n + 2nMV^{2+} + 2nCl^{-}$$

Cxema 3. Метилвиологен-медиаторное
восстановление PtCl_2.

В растворе, полученном после диспергирования выделенных (см. экспериментальную часть) НЧ в воду, методом ДСР обнаруживаются достаточно крупные частицы со средним гидродинамическим диаметром 270 и 945 нм (рис. 6а). При этом наибольшее число частиц имеют средний размер 238 и 873 нм. По данным СЭМ (рис. 6б) и ПЭМ (рис. 6в, 6г), НЧ имеют разную форму, сли-



Рис. 5. Фото раствора $PtCl_2$ (1.5 мМ) + MV^{2+} (2.0 мМ) в среде ДМФА (40 об. %)- $H_2O/0.1$ М KPF_6 : до (а), во время (б) и после электролиза (в) при -0.80 В (Q = 2.0 F в расчете на $PtCl_2$).



Рис. 6. Диаграмма распределения по размеру (ДСР, PdI = 0.521 ± 0.007) (а), СЭМ- (б) и СТЭМ- (в, г) изображения и энерго-дисперсионный спектр (д) НЧ-Рt. На врезке (д) квадратиком показан участок, с которого снят энерго-дисперсионный спектр.

паются с образованием разнообразных агрегатов, в том числе и в форме "снежинок". Энерго-дисперсионный спектр (рис. 6д) подтверждает наличие в этих частицах платины.

НЧ-М термодинамически неустойчивы вследствие нескомпенсированной валентности поверхностных атомов, их агрегирование (агломерация) и адсорбция на гидрофобной поверхности в отсутствие стабилизаторов НЧ является обычным результатом. Поэтому вполне закономерны и образование агрегатов НЧ-Рt, и осаждение части медиаторно генерированного в объеме раствора металла на поверхности стеклоуглеродного электрода. Но в данном случае осаждение металла на электроде может быть обусловлено также и другой причиной. Дело в том, что при потенциале электролиза непосредственно на электроде способны восстанавливаться не только медиатор, но с небольшой скоростью и $PtCl_2$ (рис. 4). Поскольку катион-радикалы MV^{*+} восстанавливают $PtCl_2$ медленно, "защитный слой" MV^{*+} в приэлектродном слое возможно не полностью "перехватывает" и восстанавливает поступающие из раствора частицы $PtCl_2$. Поэтому нельзя исключить возможность частичного восстановления $PtCl_2$ на электроде и осаждения генерированного металла на нем.

Электросинтез наночастиц платины в присутствии силикатных наночастиц

На ЦВА-кривых раствора, содержащего 2 мМ $MV^{2+} \cdot 2PF_6^-$, 1.5 мМ $PtCl_2$, 2 г/л SiO₂, явно выра-

женные пики восстановления PtCl₂ отсутствуют и присутствуют только пики восстановления и реокисления метилвиологена (рис. 7). Пики восстановления несколько выше, а пики реокисления немного ниже соответствующих пиков в отсутствие PtCl₂, что может являться результатом медиаторного восстановления PtCl₂. При препаративном восстановлении этого раствора при контролируемом потенциале -0.80 В ток в ходе электролиза (38 мин) плавно снижается ($I \approx 2.2 \rightarrow$ \rightarrow 1.1 мА). Визуально в ходе и после электролиза фиксируются те же изменения, что и в отсутствие SiO₂. На ЦВА-кривой полученного раствора регистрируются только пики восстановления и реокисления метилвиологена, полностью соответствующие кривой отдельно взятого метилвиологена той же концентрации. Вес рабочего электрода после электролиза увеличился на 0.4 мг. Очевидно, что присутствие в растворе НЧ SiO_2 не отражается на процессе медиаторного восстановления PtCl₂: метилвиологен в ходе электролиза не расходуется, происходит достаточно медленное медиаторное электровосстановление PtCl₂ с образованием частиц металлической платины (схема 3), 14% генерированного металла осаждается на электроде, а 86% находится в растворе.

На СЭМ- (рис. 8а) и ПЭМ- (рис. 8б) изображениях НЧ, выделенных из полученного раствора центрифугированием, видны сферические НЧ того же размера (86 ± 25 нм), что и частицы SiO₂, а также иные частицы разного размера и формы. Последние согласно энерго-дисперсионному спектру (рис. 8в) представляют собой НЧ-Рt. Карта распределения элементов показывает, что сферические НЧ содержат Si, O, C и практически не содержат платину (рис. 9), т.е. так же, как и в случае метилвиологен-медиаторного электросинтеза НЧ Pd [26], генерируемые НЧ-Pt в заметной степени не иммобилизовываются и не стабилизируются на гидрофильной поверхности силикатных НЧ. В присутствии НЧ SiO₂ они ведут себя так же, как и в их отсутствие, агрегируют и образуют более крупные частицы разнообразной формы и размера.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что наночастицы SiO_2 не участвуют ни в процессе медиаторного восстановления $PtCl_2$, ни в стабилизации образующихся HЧ-Pt.

Электросинтез наночастиц платины в присутствии наночастиц SiO₂-NHR

В присутствии НЧ SiO₂-NHR (1 г/л) ЦВА-кри-

вые раствора, содержащего 2 мМ $MV^{2+} \cdot 2PF_6^-$, 1.5 мМ $PtCl_2$, до (рис. 7) и после электролиза, явления в ходе препаративного электролиза при контролируемом потенциале при -0.80 В полно-



Рис. 7. ЦВА-кривые системы 2 мМ MV²⁺ + 1.5 мМ PtCl₂ в присутствии 2 г/л SiO₂ (*a*), 1 г/л SiO₂-NHR (*б*) и 8.3 г/л ПВП (*в*) в среде ДМФА (40 об. %)–H₂O/0.1 М КРF₆. v = 100 мВ/с.

стью аналогичны таковым в присутствии SiO₂. Практически такое же количество металла (0.5 мг) осаждается на рабочем электроде. Очевидно, что присутствие в растворе SiO₂-NHR наночастиц также не отражается на процессе медиаторного восстановления $PtCl_2$: в этом случае метилвиологен в ходе электролиза не расходуется, происходит достаточно медленное медиаторное электровосстановление $PtCl_2$ с образованием частиц металлической платины (схема 3), 18% генерированного металла осаждается на электроде, а 82% находится в растворе.

На СЭМ- (рис. 10а) и ПЭМ- (рис. 10б) изображениях НЧ, выделенных из полученного раствора центрифугированием, видны сферические НЧ SiO₂-NHR того же размера (157 ± 40 нм), что и индивидуальные частицы, а также иные частицы разных размеров и формы. Последние, согласно энерго-дисперсионному спектру (рис. 10в), представляют собой НЧ-Рt. Карта распределения элементов (рис. 11) показывает, что НЧ SiO₂-NHR помимо Si, O, C в небольших количествах содержат также и Pt. Следовательно, как и в случае метилвиологен-медиаторного электросинтеза НЧ Pd [24], Ag [31], Au [34], генерируемые НЧ-Рt частично иммобилизовываются и стабилизируются на поверхности модифицированных алкиламиногруппами силикатных НЧ. По всей видимости именно алкиламиногруппами связываются ультрамалые HЧ-Pt (3 ± 2 нм) в поверхностном слое SiO₂-NHR (рис. 10б).

Таким образом, HЧ SiO_2 -NHR также, как и HЧ SiO_2 , не участвуют в процессе медиаторного восстановления $PtCl_2$, но в отличие от них частично связывают и стабилизируют в поверхностном слое образующиеся HЧ-Pt.



Рис. 8. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б) изображения и энерго-дисперсионный спектр (в) наночастиц Pt-SiO₂. На врезке (в) квадратиком показан участок, с которого снят энерго-дисперсионный спектр.



Рис. 9. Карта распределения элементов в наночастицах Pt-SiO₂: а – многослойная карта, б – углерод, в – кремний, г – кислород, д – платина.



Рис. 10. СЭМ- (а) и ПЭМ- (б) изображения и энерго-дисперсионный спектр (в) наночастиц Pt-SiO₂-NHR. На врезке (в) квадратиком показан участок, с которого снят энерго-дисперсионный спектр.



Рис. 11. Карта распределения элементов в наночастицах Pt-SiO₂-NHR на выделенном участке: а – многослойная карта, б – углерод, в – кремний, г – кислород, д – платина.



Рис. 12. СЭМ- (а) и СТЭМ- (б) изображения и энерго-дисперсионный спектр (в) стабилизированных ПВП НЧ-Рt, осажденных из раствора 1. На врезке (в) крестиком показан участок, с которого снят энерго-дисперсионный спектр.

Электросинтез наночастиц платины в присутствии поливинилпирролидона

Как и в предыдущих примерах, введение 8.3 г/л

ПВП в раствор, содержащий 2 мМ MV²⁺ · 2PF₆, 1.5 мМ PtCl₂, не оказывает влияния на морфологию ЦВА-кривых до (рис. 7) и после электролиза, на ход препаративного электролиза при контролируемом потенциале -0.80 В. Влияние ПВП проявляется, однако, на результатах электролиза. В отличие от предыдущих электролизов полученный после электролиза темно-коричневый раствор является гомогенным и вес рабочего электрода в ходе электролиза не меняется. Очевидно, что и в этом случае происходит метилвиологенмедиаторное электровосстановление PtCl₂ с образованием НЧ металлической платины (схема 3). В этом случае генерированный металл связывается и стабилизируется ПВП, поэтому на электроде не осаждается и полностью находится в растворе.

При центрифугировании (15000 об/мин, 2 ч) полученного раствора НЧ не осаждаются. Поэтому из раствора под вакуумом отогнали растворитель. Часть полученного осадка диспергировали в воду, НЧ осадили центрифугированием, трижды промыли бидистиллятом и диспергировали в воду (раствор 1). Другую часть осадка очищали от фонового электролита методом диализа. Для этого осадок растворили в 4 мл воды и поместили в диализный мешок с порами, пропускающими частицы с массой менее 1000 D. Выдерживали в 1 л бидистиллированной воды при перемешивании магнитной мешалкой с двухкратной заменой воды. В первый раз мешок находился в воде 1 ч, во второй – 2 ч и третий – 3 ч. В итоге получили раствор 2.

На СЭМ-изображении частиц из раствора 1 (рис. 12а) индивидуальные НЧ практически отсутствуют, они образуют некую единую бесформенную массу. Согласно энерго-дисперсионному спектру (рис. 12в) и СТЭМ (рис. 12б), эта масса состоит в основном из ПВП с вкраплениями НЧ-Рt (~18 \pm 9 нм). Очевидно, что полимерные молекулы ПВП не только стабилизируют НЧ-Рt путем их инкапсулирования, но и связываются друг с другом, образуя единую массу. При десятикратном разбавлении раствора 1 также образуется единая масса, но НЧ проявляются более отчетли-



Рис. 13. СЭМ- (а) и СТЭМ- (б) изображения и энерго-дисперсионный спектр (в) стабилизированных ПВП НЧ-Рt, осажденных из разбавленного в 10 раз раствора 1. На врезке (в) крестиком показан участок, с которого снят энергодисперсионный спектр.



Рис. 14. СЭМ- (а) и СТЭМ- (б, в) изображения и энерго-дисперсионный спектр (г) стабилизированных ПВП НЧ-Рt, осажденных из раствора 2. На врезке (г) крестиком показан участок, с которого снят энерго-дисперсионный спектр.

во, а на СТЭМ-изображении помимо индивидуальных НЧ-Рt обнаруживаются и их агрегаты типа "снежинка" (рис. 13б). Аналогичная картина наблюдается и для частиц из раствора 2, но в этом случае фиксируются еще и сферические НЧ большего размера (рис. 14).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В продолжение ранее начатых исследований по медиаторному электросинтезу наночастиц металлов в объеме раствора [23-35] мы впервые провели электросинтез наночастиц платины метилвиологен-медиаторным восстановлением PtCl₂ при потенциалах редокс-пары MV²⁺/MV^{•+} в 40%ном водном ДМФА (схема 3). В отличие от $[PdCl_4]^{2-}$ [23-28], Ag⁺ [29, 30], AgCl [31, 32], AuCl [34], катион-радикал метилвиологена восстанавливает PtCl₂ значительно медленнее. В отсутствие стабилизатора наночастиц 14% генерированных НЧ-Рt осаждается на электроде, а 86% остается в растворе в виде крупных агрегатов, выпадающих в осадок. При осаждении НЧ-Рt на подложку из формвар/углерода удается наблюдать индивидуальные HЧ-Рt и их агрегаты типа "снежинка". Поверхность сферических силикатных наночастиц (86 ± 25 нм) покрыта гидрофильными Si-OHгруппами, которые не связывают ни PtCl₂, ни MV²⁺, ни генерированные НЧ-Рt. Поэтому их введение в раствор не отражается на процессе медиаторного восстановления PtCl₂ и результатах медиаторного электросинтеза. В поверхностном слое алкиламино-модифицированных силикатных НЧ SiO₂-NHR (157 \pm 40 нм) содержатся амино-группы и гидрофобные алкильные фрагменты, которые потенциально способны к связыванию HЧ-Pt за счет координационных И гидрофобных взаимодействий. Поэтому при электролизе в присутствии НЧ SiO₂-NHR НЧ-Рt помимо осаждения на электроде (18%), образования в растворе крупных агрегатов, частично связываются в виде индивидуальных ультрамалых HЧ $(3 \pm 2 \text{ нм})$ на поверхности SiO₂-NHR. В присутствии ПВП генерируемые HЧ-Pt (18 ± 9 нм) не агрегируют и на катоде не осаждаются, а полностью стабилизируются в растворе инкапсулированием в матрице ПВП. При осаждении на подложку из титана и формвар/углерода они образуют единый агрегат за счет связывания друг с другом полимерных молекул ПВП. В последнем случае в определенных условиях удается наблюдать индивидуальные HЧ-Pt и их агрегаты типа "снежинка". Полученные наночастицы платины охарактеризованы методами динамического светорассеяния, сканирующей, просвечивающей и сканирующей трансмиссионной электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00405).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. // Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
- Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 899.
- Daniel M.C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology // Chem. Rev. 2004. V.104. P. 293.
- 4. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов (2-е изд.). Либроком, 2009. 589 с.
- Волков В.В., Кравченко Т.А., Ролдугин В.И. Наночастицы металлов в полимерных каталитических мембранах и ионообменных системах для глубокой очистки воды от молекулярного кислорода // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 465.
- 6. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. // Золотые наночастицы. Синтез, свойства, биомедицинское применение. М.: Наука, 2008. 319 с.
- Kharisov B.I., Kharissova O.V., Ortiz-Méndez U. // Handbook of less-common nanostructures. CRC Press, Taylor @ Francis Group, 2012. 828 p.
- Faraday M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light // Philos. Trans. Roy. Soc. London., 1857. V. 147. P. 145.
- Егорова Е.М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез и применение // Нанотехника. 2004. С. 15.
- Егорова Е.М. Биохимический синтез наночастиц золота и цинка в обратных мицеллах // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. С. 713.
- Петрий О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов // Успехи химии. 2015. Т. 84. С. 159.
- Haber F. Über Elektrolyse der Salzsäure nebst Mitteilungen über kathodische Formation von Blei. III. Mitteilung // Z. Anorg. Chem. 1898. Bd 16. S. 438.
- Rodrigues-Sanchez L., Blanko M.L., Lopez-Quintela M.A. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P 9683.
- Yin B., Ma H., Wang S., Chen S. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(*N*-vinylpyrrolidone) // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 8898.
- 15. *Saez V., Mason T.J.* Sonoelectrochemical synthesis of nanoparticles // Molecules. 2009. V. 14. P. 4284.
- Zhu J., Liu S., Palchik O., Koltypin Y., Gedanken A. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles by pulse sonoelectrochemical methods // Langmuir. 2000. V. 16. P. 6396.
- Reisse J., Caulier T., Deckerkheer C., Fabre O., Vandercammen J., Delplancke J.L., Winand R. // Quantitative sonochemistry, Ultrasonics Sonochemistry. 1996. V. 3. P. 147.
- Reetz M.T., Helbig W. Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 7401.

- Becker J.A., Schäfer R., Festag R., Ruland W., Wendorff J.H., Pebler J., Quaiser S.A., Helbig W., Reetz M.T. Electrochemical growth of superparamagnetic cobalt clusters // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 2520.
- Reetz M.T., Quaiser S.A., Merk C. Electrochemical preparation of nanostructured titanium clusters: characterization and use in McMurry-type coupling reactions // Chem. Ber. 1996. V. 129. P. 741.
- Reetz M T., Helbig W., Quaiser S.A., Stimming U., Breuer N., Vogel R. Visualization of surfactants on nanostructured palladium clusters by a combination of STM and high-resolution TEM // Science. 1995. V. 267. P. 367.
- Reetz M.T., Winter M., Breinbauer R., Thurn-Albrecht T., Vogel W. Size-selective electrochemical preparation of surfactant-stabilized Pd-, Ni- and Pt/Pd colloids // Chem. Eur. J. 2001. V. 7. P. 1084.
- Yanilkin V.V., Nasybullina G.R., Ziganshina A.Yu., Nizamiev I.R., Kadirov M.K., Korshin D.E., Konovalov A.I. Tetraviologen calix[4]resorcine as a mediator of the electrochemical reduction of [PdCl₄]²⁻ for the production of Pd⁰ nanoparticles // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 108.
- 24. Янилкин В.В., Насыбуллина Г.Р., Султанова Э.Д., Зиганшина А.Ю., Коновалов А.И. Метилвиологен и тетравиологеновый каликс[4]резорцин – медиаторы электрохимического восстановления [PdCl₄]²⁻ с образованием мелкодисперсного Pd(0) // Изв. PAH. Cep. хим. 2014. №6. С. 1409. [Yanilkin V.V., Nasybullina G.R., Sultanova E.D., Ziganshina A.Yu., Konovalov A.I. Methyl viologen and tetraviologen calix[4]resorcinol as mediators of the electrochemical reduction of [PdCl₄]²⁻ with formation of finely dispersed Pd⁰// Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2014. V. 63. № 6. P. 1409.]
- 25. Янилкин В.В., Настапова Н.В., Насретдинова Г.Р., Мухитова Р.К., Зиганшина А.Ю., Низамеев И.Р., Кадиров М.К. Электрохимический синтез наночастиц Рd⁰ в растворе // Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 1077. [Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Mukhitova R.K., Ziganshina A.Yu., Nizameev I.R., Kadirov M.K. Mediated electrochemical synthesis of Pd⁰ nanoparticles in solution // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. P. 951.]
- Fedorenko S., Jilkin M., Nastapova N., Yanilkin V., Bochkova O., Buriliov V., Nizameev I., Nasretdinova G., Kadirov M., Mustafina A., Budnikova Y. Surface decoration of silica nanoparticles by Pd(0) deposition for catalytic application in aqueous solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2015. V. 486. P. 185.
- 27. Янилкин В.В., Настапова Н.В., Султанова Э.Д., Насретдинова Г.Р., Мухитова Р.К., Зиганшина А.Ю., Низамеев И.Р., Кадиров М.К. Электрохимический синтез нанокомпозита наночастиц палладия с полимерной виологенсодержащей нанокапсулой // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. С. 125. [Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Sultanova E.D., Nasretdinova G.R., Mukhi-

tova R.K., Ziganshina A.Yu., Nizameev I.R., Kadirov M.K. Electrochemical synthesis of nanocomposite of palladium nanoparticles with polymer viologen-containing nanocapsule // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2016. V. 65. P. 125.]

- Nasretdinova G.R., Osin Y.N., Gubaidullin A.T., Yanilkin V.V. Methylviologen Mediated Electrosynthesis of Palladium Nanoparticles Stabilized with CTAC // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. G99.
- Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Mukhitova R.K., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Ziganshina A.Yu., Yanilkin V.V. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solution // Electrochem. Commun. 2015. V. 50. P. 69.
- 30. Насретдинова Г.Р., Фазлеева Р.Р., Мухитова Р.К., Низамеев И.Р., Кадиров М.К., Зиганшина А.Ю., Янилкин В.В. Медиаторный электрохимический синтез наночастиц серебра в объеме раствора // Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 1164. [Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Mukhitova R.K., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Ziganshina A.Yu., Yanilkin V.V. Electrochemical mediated synthesis of silver nanoparticles in solution // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. P. 1029.]
- Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Toropchina A.V., Osin Y.N. Methylviologen mediated electrochemical reduction of AgCl – a new route to produce a silica core/Ag shell nanocomposite material in solution // Electrochem. Commun. 2015. V. 59. P. 60.
- 32. Насретдинова Г.Р., Фазлеева Р.Р., Осин Ю.Н., Губайдуллин А.Т., Янилкин В.В. Метилвиологен-медиаторный электрохимический синтез наночастиц серебра восстановлением наносфер AgCl, стабилизированных хлоридом цетилтриметиламмония // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 31. [Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Osin Yu.N., Gubaydullin A.T., Yanilkin V.V.// Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. Р. .]
- Yanilkin V.V., Nasretdinova G.R., Osin Y.N., Salnikov V.V. Anthracene-mediated electrochemical synthesis of metallic cobalt nanoparticles in solution // Electrochim. Acta. 2015. V. 168. P. 82.
- Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Fedorenko S.V., Jilkin M.E., Mustafina A.R., Gubaidullin A.T., Osin Y.N. Methylviologen mediated electrosynthesis of gold nanoparticles in the solution bulk // RSC Advances. 2016. V. 6. P.1851.
- 35. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Osin Y.N. Molecular oxygen as a mediator in the electrosynthesis of gold nanoparticles in DMF // Electrochem. Commun. 2016. V. 69. P. 36.
- Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y., Dkhil B., Smirnova N. New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 431–432. P. 120.
- Weitz E. Radikale, Quasi-Radikale, merichinoide Verbindungen und Chinhydrone. Ein Beitrag zur Farbentheorie // Angew. Chem. 1954. V. 66. P. 658.