УДК 541.138:544.6.018.2

МЕТИЛВИОЛОГЕН-МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ НАНОСФЕР AgCl, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ХЛОРИДОМ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ

© 2017 г. Г. Р. Насретдинова^{*a*}, Р. Р. Фазлеева^{*a*}, Ю. Н. Осин^{*b*}, А. Т. Губайдуллин^{*a*}, В. В. Янилкин^{*a*}, *

^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 12.01.2016 г.

В водной среде метилвиологен-медиаторным электровосстановлением на стеклоуглеродном электроде наносфер хлорида серебра, стабилизированных связыванием поверхностно-активных катионов цетилтриметиламмония (AgCl@ЦTA⁺, диаметр ~330 нм), при потенциалах редокс-пары MV^{2+}/MV^{*+} осуществлен эффективный электросинтез наночастиц серебра, стабилизированных катионами ЦTA⁺ (Ag@ЦTA⁺). Наносферы AgCl@ЦTA⁺ непосредственно на электроде восстанавливаются с низкой скоростью и генерируемый металл осаждается на электроде. При медиаторном восстановлении металл на катоде не осаждается, и при теоретическом количестве электричества происходит количественное восстановление AgCl в наночастицы Ag@ЦTA⁺ в объеме раствора. В водном растворе они положительно заряжены (электрокинетический (дзета-) потенциал +74.6 мВ), их характеристический максимум поглощения при 423 нм, средний гидродинамический диаметр 77 нм. Выделенные наночастицы Ag@ЦTAX имеют размер 39 ± 15 нм. Преимущественной формой наночастиц металла является сфера диаметром 34 ± 24 нм, в небольших количествах (4%) получаются также и наностержни, средний размер кристаллитов металла 8–16 нм.

Ключевые слова: электросинтез, наночастицы, наносфера, наностержень, серебро, восстановление, хлорид серебра, медиатор, метилвиологен, стабилизатор, цетилтриметиламмоний хлорид **DOI:** 10.7868/S0424857017010091

ВВЕДЕНИЕ

Малые и ультрамалые частицы металлов в последние годы вызывают возрастающий интерес в связи с их необычными свойствами и широким разнообразием потенциального применения в катализе, электронике, биомедицине, оптике, анализе и т.д. [1–7]. Наиболее разработанным и востребованным способом их получения является химическое восстановление ионов и комплексов металлов в растворе с использованием разнообразных восстановителей. Электрохимия редко используется для получения дисперсий частиц металлов (золей). Это прежде всего связано с тем. что металлы, генерируемые при восстановлении их ионов и комплексов, как правило осаждаются на поверхности электрода. В присутствии стабилизаторов наночастиц (НЧ) металлов доля осажденного металла снижается, но все же остается достаточно высокой. Так, например, при получении НЧ серебра восстановлением ионов серебра в присутствии поливинилпирролидона, широко применяемого для стабилизации НЧ металлов, доля осажденного металла достигает 80% [8, 9]. Поэтому во всех разрабатываемых способах электросинтеза НЧ металлов в объеме раствора так или иначе решается проблема осаждения. В методе импульсной соноэлектрохимии [10-12] для этого сочетают наработку НЧ на поверхности электрода в ходе кратковременного электровосстановления с последующим их переводом в раствор ультразвуковой обработкой электрода, в методе Reetz с соавторами [13-22] электровосстановление ионов проводят в апротонных органических средах с использованием в качестве фонового электролита солей поверхностно-активных катионов тетраалкиламмония или фосфония. Для этих же целей нами предложен метод медиаторного электросинтеза [23-32], отличающийся от вышеназванных электрохимических методов тем, что стадия восстановления ионов металла с поверхности электрода

переведена в объем раствора. В этом случае на катоде восстанавливается медиатор, восстановленная форма медиатора диффундирует в объем раствора, где и восстанавливает ион или комплекс металла. Тем самым полностью исключается или минимизируется осаждение металла на электроде. Работоспособность метода и его эффективность недавно была продемонстрирована на примере получения НЧ Pd [23-27], Ag [28, 29], Au [32], Со [31]. Этим методом НЧ металлов получены 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.

Поскольку стадия восстановления иона металла происходит не на электроде, метод медиаторного электросинтеза предоставляет также принципиально новую, недоступную другим электрохимическим методам, возможность генерирования и получения НЧ металлов в том случае, когда восстановление иона металла непосредственно на электроде затруднено или невозможно. Например, вследствие нерастворимости или малой растворимости их солей, при их инкапсулировании в мицеллах, полимерных глобулах или иных матрицах, иммобилизации на непроводящем твердом носителе, при нахождении катода и соли в разных жидких фазах. Одна из таких возможностей была показана на примере электросинтеза нанокомпозиционного материала силикатное ядро/серебряная оболочка метилвиологен-медиаторным восстановлением нерастворимой соли AgCl [30]. В данном сообщении приведено экспериментальное подтверждение другой возможности медиаторного электросинтеза НЧ металлов при инкапсулировании их солей в мицеллах на примере получения НЧ серебра в водной среде метилвиологен-медиаторным восстановлением наносфер AgCl, стабилизированных в оболочке поверхностно-активных катионов цетилтриметиламмония (AgCl@ЦТА⁺).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования были выполнены с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), динамического светорассеяния (ДСР), препаративного электролиза, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), сканирующей трансмиссионной электронной микроскопии (СТЭМ), порошковой рентгеновской дифракции и спектроскопии УФ и видимой области.

Реагенты и рабочие растворы

Дихлорид метилвиологена MV²⁺ · 2Cl⁻ (Acros Oraganics), AgNO₃, хлорид цетилтриметиламмония (ЦТАХ, Acros Oraganics), NaCl использовали без дополнительной очистки. В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду.

Раствор наносфер AgCl@ЦТА+ для ЦВА-, ДСР-исследований и препаративного электролиза получили по известной процедуре [33] прикапыванием 300, 150 и 1200 мкл водного раствора AgNO₃ (0.05 М) к 5, 2.5 и 20 мл водного раствора хлорида цетилтриметиламмония ЦТАХ (0.02 М) соответственно при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Раствор долгое время остается прозрачным, к концу прикапывания постепенно мутнеет, но все еще остается гомогенным. Итоговая концентрация AgCl составляет 2.8 мМ (0.40 г/л), катионов ЦТА⁺ 18.7 мМ, хлорид-ионов 15.9 мМ, нитрат-ионов 2.8 мМ. В ходе лальнейшего перемешивания в течение 1 ч 20 мин раствор становится белым.

Раствор AgCl (2.8 мМ (0.40 г/л)) получили аналогично вышеописанному прикапыванием водного раствора AgNO₃ (0.05 M) к водному раствору хлорида натрия (0.02 М).

Во всех электрохимических экспериментах растворы были нейтральными (рН 6-7), фоновый электролит в растворы не вводился, и электропроводность обеспечивалась имеющимися компонентами раствора.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали с помощью потенциостата P-30S (Elins, Россия) (без IR-компенсации) в атмосфере азота при скорости развертки потенциала от 10 до 200 мВ/с. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный (СУ) дисковый электрод (диаметр 3.4 мм), впрессованный во фторопласт. Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием. Вспомогательный электрод – Рt-проволока. 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). Температура 295 К.

Препаративный электролиз проводили в диафрагменной (пористое стекло) трехэлектродной стеклянной ячейке в потенциостатическом режиме в атмосфере азота при комнатной температуре (T = 295 K) с помощью потенциостата P-30S. В ходе электролиза раствор перемешивали магнитной мешалкой. Рабочий электрод - стеклоуглеродная пластина (S = 3.5 см²), электрод сравнения — нас. к. э., связанный с исследуемым раствором мостиком с фоновым электролитом. Вспомогательный электрод – Pt-проволока, погруженная в раствор фонового электролита. После окончания электролиза полученный раствор исследовали методами ЦВА на индикаторном СУ-электроде (диаметр 3.4 мм) непосредственно

в электролизере и спектроскопии УФ и видимой области.

В случае частиц Ag⁰@ЦТАХ для исследования полученных в ходе электролиза наночастиц методами СЭМ, СТЭМ и порошковой рентгеновской дифракции, а также для измерения электрокинетического (дзета-) потенциала частиц раствор после электролиза центрифугировали в течение 2 ч со скоростью 15 000 об/мин, при этом через каждые полчаса с поверхности осадка сливали максимально возможное количество жидкости. Раствор нал осалком был окрашен в лимонный цвет. В итоговой системе над осадком остался небольшой слой жидкости. Данную суспензию исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции. Для СЭМ, СТЭМ и измерения дзетапотенциала суспензию ультразвуковой обработкой диспергировали в бидистиллированной воде. Для 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). В случае СТЭМ раствор наносили на поверхность 3 мм медной сетки, покрытой пленкой формвара, и высушивали.

В случае нестабилизированных частиц Ag⁰ раствор после электролиза центрифугировали в течение 0.5 ч со скоростью 15000 об/мин, раствор над осадком был прозрачным. Осадок один раз промыли водой, а затем диспергировали в бидистиллированной воде. Далее результирующий раствор готовили для анализа методами СЭМ и СТЭМ по вышеописанной методике.

Метод ДСР был использован для измерений гидродинамического диаметра и дзета-потенциала частиц в растворе. Измерения были выполнены с использованием Malvern Instrument Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Измеренные автокорреляционные функции анализировали с помощью программ Malvern DTS.

Электронно-микроскопический анализ. Морфология поверхности образца исследовалась на высоко-разрешающем сканирующем электронном микроскопе Мерлин (Carl Zeiss, Германия), оснащенном ASB-, SE- и STEM-детекторами. Элементный анализ проводился с помощью ЭДС-детектора AZTEC X-MAX фирмы Oxford Instruments (Великобритания), совмещенного с микроскопом.

Рентгендифракционные исследования образцов выполнены на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия), оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовано Cu $K_{\alpha 1}$ -излучение ($\lambda = 0.154063$ нм), монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 кB, 40 мА. Порошковые дифрактограммы по-

лучены 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 20 $3^{\circ}-90^{\circ}$, шаг 0.008°, время набора спектра в точке 0.1–4.0 с. Было получено несколько дифрактограмм в различных экспериментальных режимах и с различным временем набора данных.

Обработка полученных данных выполнена с использованием пакета программ EVA¹. Для идентификации кристаллических фаз были использована База данных порошковой дифрактометрии (ICDD PDF-2, Release 2005). Полнопрофильный анализ дифракционных данных по методу Ритвельда с минимизацией расхождения между экспериментальной и теоретической кривыми выполнен с использованием программного пакета TOPAS², параметр сходимости *Rwp* равен 6.87. На основании проведенного уточнения были рассчитаны несколькими способами размерные характеристики кристаллитов серебра.

Спектры УФ и видимой области регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Lambda 25.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наносферы AgCl@ЦТА⁺ в отсутствие медиатора

Полученный водный раствор наносфер AgCl@ЦТА⁺, а также для сравнения водные растворы ЦТАХ (0.02 М) и AgCl (0.4 г/л) исследовали методами ДСР и ЦВА.

Исследования методом ДСР. Для ЦТАХ регистрируются наночастицы со средним размером 14 нм (коэффициент полидисперсности (PdI) 0.493 (рис. 1a), для AgCl наночастицы с диаметром 248 нм (PdI 0.190) (рис. 16). В случае же системы AgCl–ЦТАХ наночастицы отдельно взятых компонентов не обнаруживаются, но фиксируются наночастицы иного размера (331 нм) (PdI 0.376) (рис. 1в). Очевидно, что наночастицы AgCl связывают поверхностно-активные катионы ЦТА⁺, что приводит к образованию новых частиц большего размера, которые, как показано в [33], представляют собой наносферы AgCl@ЦТА⁺.

ЦВА-исследования. ЦТАХ (0.02 М) в воде не окисляется и не восстанавливается в доступной области потенциалов от –1.40 до +1.00 В. На ЦВА AgCl (0.4 г/л) (фоновый электролит: 15.9 мМ NaCl + 2.8 мМ NaNO₃) наблюдается размытый с

¹ EVA v.11.0.0.3. User Manual. SOCABIM 2005.

² TOPAS/TOPAS R/TOPAS P. User Manual. BRUKER. AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany. 2005. 88 p.



Рис. 1. Диаграмма распределения по размерам: $a - H\Psi \ \Pi TAX (0.02 \text{ M}), 6 - H\Psi \ AgCl (0.4 \ г/л), B - H\Psi \ AgCl@ \Pi TA^+ B воде.$

осцилляциями пик восстановления AgCl C₁, а на обратной ветви пик реокисления осажденного на электроде металлического серебра A₁ ($E_{A1} = 0.22$ B) (рис. 2a, кривая *I*). При записи мультициклических вольтамперограмм катодная ветвь трансформируется: вместо размытого пика появляется четкий адсорбционный пик восстановления AgCl

 C'_1 при -0.09 В (рис. 2а, кривые 3-5). С увеличением номера цикла высоты катодного и анодного пиков постепенно уменьшаются.

При выдерживании электрода при потенциале восстановления AgCl (-0.50 В) пик окисления адсорбированного серебра A₁ практически не изменяется (рис. 2б). Из полученных результатов следует, что на электроде восстанавливаются только наночастицы 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.

На ЦВА-кривой водного раствора наносфер AgCl@ЦТА⁺, полученного по вышеописанной процедуре, регистрируется значительно менее интенсивный пик восстановления AgCl C₁, который не имеет явного максимума, наблюдается лишь подъем тока в области E = -(0.11-0.30) В. На обратной ветви регистрируется сопряженный с ним пик реокисления A₁ осажденного на элек-



Рис. 2. ЦВА-кривые AgCl (0.4 г/л) в среде вода/ 0.0158 M NaCl – 0.0028 M NaNO₃: а – с начальной разверткой потенциала в катодную (*1*, *3*–*5*) и анодную сторону (*2*): 1-й (*1*), 2-й (*3*), 4-й (*4*), 6-й (*5*) циклы. $E_{\text{нач}} = 0.05$ B; б – после выдерживания электрода при E = -0.5 B в течение 1 мин (*1*), 2 мин (*2*), 3 мин (*3*). $E_{\text{нач}} = -0.5$ B, v = 100 мB/с.

троде металлического серебра при $E_p = 0.21$ В (рис. 3, кривая *I*). После выдерживания электрода при потенциале восстановления AgCl (E = -0.5 В) в течение 1 мин высота пика реокисления возрастает, увеличение времени выдерживания приводит к дальнейшему увеличению высоты этого пика (рис. 3, кривые 2–4). Очевидно, что в данном случае, в отличие от AgCl, восстанавливаются наночастицы AgCl не осажденные на электроде, а растворенные и подводимые к поверхности электрода путем диффузии. Этот результат является дополнительным аргументом в пользу существования AgCl в растворе исключительно в виде наносфер AgCl@ЦТА⁺ и восстановлении на элек-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 53 № 1 2017

троде именно таких частиц. Наносферы имеют достаточно большой размер ~330 нм, соответственно низкий коэффициент диффузии, поэтому токи их восстановления очень низкие. При одинаковых скоростях развертки потенциала ток пика в ~50 раз ниже тока пика восстановления AgNO₃ соответствующей концентрации, т.е. ионы серебра, связанные в наносфере AgCl@UTA⁺ непосредственно на электроде, восстанавливаются с очень низкой скоростью. При этом генерируемое металлическое серебро осаждается на электроде. Необходимо также отметить, что в присутствии AgCl@ЦТА⁺ восстановление фонового раствора начинается уже при потенциале -1.10 В. т.е. осаждение металлического серебра на СУэлектрод в ходе записи ЦВА-кривой приводит к облегчению восстановления фона на ~0.30 В.

Наносферы AgCl@ЦТА⁺ в присутствии метилвиологена в качестве медиатора

ЦВА-исследования метилвиологена. На ЦВАкривой метилвиологена (2 мМ) в среде вода/0.02 М ЦТАХ регистрируются три пика восстановления C_2 , C'_2 и C_3 ($E_{C2} = -0.79$ В, $E_{C2'} = -0.98$ В, $E_{C3} = -1.11$ В) и два обратных пика реокисления A_2 и $A_3 (E_{A2} = -0.56 \text{ B}, E_{A3} = -0.86 \text{ B})$ (рис. 4а). Если же вместо ЦТАХ в качестве фонового электролита использовать NaCl той же концентрации, фиксируется два типичных для MV²⁺ обратимых одноэлектронных пика восстановления до катион-радикала $MV^{\bullet+}$ и нейтрального диамина MV^0 С₂ и C₃, соответственно ($E_{C2} = -0.87$ В, $E_{C3} = -1.29$ В, $E_{A2} = -0.51$ В, $E_{A3} = -0.73$ В) (рис. 46). Величина $(E_{\rm p} - E_{\rm p/2})$ и разность потенциалов пиков восстановления и реокисления превышают теоретическую величину для одноэлектронных обратимых процессов, что связано с большим падением напряжения *iR* вследствие малой концентрации фонового электролита. По потенциалам пики восстановления на этом фоне соответствуют пикам С2 и С3, а пики реокисления – пикам реокисления на фоне ЦТАХ. (Полное совпадение потенциалов невозможно, поскольку ЦТАХ существует в растворе в виде мицелл и электропроводность раствора иная, чем раствора NaCl той же концентрации). Следовательно, MV²⁺ частично связывается мицеллами ЦТАХ и связанная форма MV²⁺ восстанавливается при потенциалах пика С'2. Образующиеся катион-радикалы быстро количественно выходят из мицелл, и дальнейшее их восстановление и обратное окисление происходит из несвязанного состояния.

Фиксация отдельных пиков восстановления связанного в мицеллы (C'_2) и несвязанного (C_2) форм MV^{2+} свидетельствует о невысокой подвиж-



Рис. 3. ЦВА-кривые наносфер AgCl@ЦТА⁺ в среде вода/0.0187 М ЦТАХ: исходный раствор (1), $E_{\text{нач}} = 0.05$ В; после выдерживания электрода при E = -0.5 В в течение 1 мин (2), 2 мин (3), 3 мин (4), $E_{\text{нач}} = -0.5$ В, v = 100 мВ/с.

ности равновесия между ними. Как видно из рис. 4а (вставка), с уменьшением скорости развертки потенциала соотношение высот пиков С₂ и С₂ возрастает. Так, при скоростях 10, 20 мВ/с пик C'_2 значительно ниже C_2 , а при 100 мB/с их высоты становятся практически равными. Поскольку скорость развертки потенциала обратно пропорциональна времени восстановления, а соотношение токов пиков пропорционально связано с соотношением концентраций восстанавливаемого вещества из несвязанного и связанного состояний, полученный результат можно сформулировать иначе: с увеличением времени восстановления несвязанной формы метилвиологена возрастает доля вещества, восстанавливаемого из этой формы. Это означает, что не очень подвижное равновесие все же настолько подвижное, что во временной шкале регистрации ЦВАкривых (секунды) сдвиг равновесия по принципу Ле-Шателье происходит в заметной степени.

Выдерживание электрода при потенциале пика восстановления C_2 (E = -0.80 В) не приводит к значительным изменениям высоты пика окисления катион-радикалов (рис. 5), и это означает, что в этой среде катион-радикал $MV^{\bullet+}$ практически не адсорбируется на поверхности электрода. Следовательно, стадия восстановления AgCl катион-радикалом $MV^{\bullet+}$ будет протекать не на поверхности электрода, а в объеме раствора, что благоприятно для синтеза наночастиц металла в объеме раствора.



Рис. 4. ЦВА-кривые MV^{2+} (2 мМ) в среде вода/ 0.02 М ЦТАХ (а) с начальной разверткой потенциала в катодную (*1*-4) и анодную сторону (5). Вставка: при разной скорости развертки v, мВ/с: 10 (*1*), 20 (*2*), 50 (*3*), 100 (*4*), 150 (5), 200 (*6*). $E_{\text{нач}} = 0.03$ В; (6) вода/0.02 М NaCl с начальной разверткой потенциала в катодную (*1*-2) и анодную сторону (*3*). $E_{\text{нач}} = 0.05$ В. v = 100 мВ/с.



Рис. 5. ЦВА-кривые MV^{2+} (2 мМ) в среде вода/0.02 М ЦТАХ: исходный раствор (*1*), $E_{\text{нач}} = 0.03$ В; после выдерживания электрода при E = -0.80 В в течение 1 мин (*2*), 2 мин (*3*), 3 мин (*4*). $E_{\text{нач}} = -0.80$ В, v = = 100 мВ/с.

ЦВА-исследования наносферы AgCl@ЦТА⁺ в присутствии метилвиологена

Морфология ЦВА-кривой этой системы существенно отличается от аддитивной кривой отдельно взятых метилвиологена и наносфер AgCl@ЦТА⁺ (рис. 6а). Отличие заключается в том, что для метилвиологена отсутствует пик восстановления C₂, а интенсивности оставшихся двух пиков выше примерно в 2 раза, в то время как высоты обратных пиков его реокисления практически такие же. Кроме того, в анодной области регистрируется дополнительный пик реокисления A₄ при потенциале $E_p = 0.84$ B, если реверс потенциала осуществить после второго пика восстановления (рис. 6а).

При выдерживании электрода при потенциале восстановления AgCl (E = -0.50 В) происходит увеличение тока пика окисления генерированного Ag⁰ A₁ (рис. 6б), а при выдерживании электрода при потенциале пика восстановления метилвиологена C₂ (E = -0.80 В) токи пиков окисления генерированных MV^{•+} и Ag⁰ не зависят от времени выдерживания (рис. 6в). При этом пик A₁ окисления Ag⁰ ($E_p = 0.14$ В) очень слабо выражен. Нужно заметить, что при выдерживании при обоих потенциалах (E = -0.5 и -0.8 В) на обратной катодной ветви фиксируется три пика восстановления MV²⁺, т.е. ЦВА-кривая метилвиологена имеет ту же форму, что и в отсутствие AgCl.

Совокупность полученных данных мы интерпретируем следующим образом. В водном раство-



Рис. 6. ЦВА-кривые системы MV^{2+} (1.87 мМ)–AgCl (0.4 г/л) в среде вода/0.0187 М ЦТАХ: а – с начальной разверткой потенциала в катодную (*1*–4) и анодную сторону (*5*). $E_{\text{нач}} = 0.03$ В; б – исходный раствор (*1*), $E_{\text{нач}} = 0.03$ В; после выдерживания электрода при E = -0.50 В в течение 1 мин (*2*), 2 мин (*3*), 3 мин (*4*), $E_{\text{нач}} = -0.50$ В; в – исходный раствор (*1*), $E_{\text{нач}} = 0.03$ В; после выдерживания электрода при E = -0.50 В; в – исходный раствор (*1*), $E_{\text{нач}} = 0.03$ В; после выдерживания электрода при E = -0.80 В в течение 1 мин (*2*), 2 мин (*3*), 3 мин (*4*), $E_{\text{нач}} = 100$ мВ/с.

ре ЦТАХ хлорид серебра в присутствии метилвиологена, как и в его отсутствие, находится в виде наносфер AgCl@ЦТА⁺, которые не адсорбируются на электроде и восстанавливаются с очень низкой скоростью вследствие малой их подвижности. Продуктом восстановления является металлическое серебро, осаждающееся на электроде и окисляющееся при $E_p = 0.16$ В. Состояние же метилвиологена принципиально меняется в присутствии AgCl: он полностью находится в свободном состоянии. Это свидетельствует о том, что катионы ЦТА⁺ полностью связаны в наносферах AgCl@ЦТА⁺ и наносферы не связывают метилвиологен. Поэтому на ЦВА-кривой отсутствует пик восстановления связанной формы метилвиологена (пик C₂ в отсутствие AgCl) и соответственно двукратно возрастает высота пика C₂. Что касается возрастания высоты пика C₃, то оно связано с наложением тока восстановления фонового электролита, который в присутствии наносфер AgCl@ЦТА⁺ начинает восстанавливаться уже при потенциале –1.10 В. Восстановление фона приводит к появлению в растворе свободных и/или связанных в мицеллах гидроксид-ионов, с окислением которых мы и связываем появление пика реокисления A₄ при $E_{A4} = 0.84$ В.



Схема. Метилвиологен-медиаторное восстановление наносфер AgCl@ЦТА⁺ с образованием наночастиц Ag@ЦТА⁺.

Катион-радикалы метилвиологена, генерируемые восстановлением свободного метилвиологена, не связаны в мицеллах, не адсорбируются на электроде и восстанавливают AgCl в наносферах AgCl@ЦТА⁺ в объеме раствора (схема). Этим обусловлен прирост первых двух пиков восстановления метилвиологена C_2 и C'_2 , снижение пика реокисления его катион-радикалов A_2 и малое количество осажденного на электроде металла при выдерживании электрода при потенциалах гене-



Рис. 7. Спектр УФ и видимой области MV^{2+} (1.87 мМ)— AgCl (0.4 г/л) в среде вода/0.0187 М ЦТАХ после восстановления при E = -0.92 В и разбавления в 40 раз водой.

рирования катион-радикала (-0.80 В). Осаждение металла происходит только в начальный момент времени электролиза в результате восстановления наносфер непосредственно на электроде. В дальнейшем они восстанавливаются медиаторно в объеме раствора и на электроде уже больше не осаждаются. После восстановления наносфер AgCl@ЦТА⁺, окисления осажденного Ag⁰ и последующего восстановления образующегося при этом AgCl, освободившиеся катионы ЦТА⁺ связывают метилвиологен, и поэтому на ЦВА метилвиологена регистрируется пик восстановления этой связанной формы C'₂ (рис. 6б, 6в).

Таким образом, полученные данные являются вольт-амперным доказательством возможности медиаторного электровосстановления наносфер AgCl@ЦТА⁺ с образованием наночастиц металла в объеме раствора при потенциалах генерирования катион-радикалов метилвиологена.

Препаративный медиаторный электросинтез наночастиц Ад@ЦТА⁺

Для препаративного электровосстановления использовался раствор того же состава, что и для вольт-амперных исследований, и ЦВА-кривая этого раствора идентична вышеприведенной (рис. 6а). Электролиз проводили при потенциале пика восстановления метилвиологена $E_{C2} = -0.92$ В. В ходе электролиза от стеклоуглеродной пластинки, используемой в качестве катода, отходили синие разводы катион-радикалов MV^{•+}, которые быстро исчезали в объеме раствора. Исходный белый мутный раствор сразу же стал принимать желтый цвет, характерный для нано-



Рис. 8. ЦВА-кривые системы MV^{2+} (1.87 мМ)–AgCl (0.4 г/л) в среде вода/0.0187 М ЦТАХ после электролиза при E = -0.92 В (Q = 1.18 Ф в расчете на AgCl) с начальной разверткой потенциала в катодную (I) и анодную сторону (2). $E_{\text{нач}} = 0.00$ В, v = 100 мВ/с.

частиц металлического серебра. Со временем желтая окраска становилась все интенсивнее, затем раствор стал желто-коричневым. После пропускания теоретического количества электричества появился зеленый оттенок, а при 18%-ном избытке электричества раствор приобрел интенсивный синий цвет катион-радикалов метилвиологена. Последнее свидетельствовало о полном восстановлении AgCl в системе и появлении в растворе достаточно большого количества MV^{•+}. Поэтому электролиз был завершен. Избыточное количество MV^{•+} обратно окислили кислородом воздуха, при этом получили гомогенный желтокоричневый раствор. Очевидно, что количественное восстановление AgCl произошло при пропускании теоретического количества электричества, и зеленый цвет раствора обусловлен наложением на желто-коричневый цвет синего цвета катион-радикалов метилвиологена. Интересно, что за все время электролиза (31 мин) ток не снижался, как это обычно бывает при электролизе, а наоборот, увеличивался от -3.3 до -4.6 мА.

На электронных спектрах полученного после электролиза раствора в видимой области регистрируется широкая сдвоенная полоса поглощения с основным максимумом при 423 нм, обычно относимая к наночастицам серебра [34] (рис. 7). Полоса в УФ-области (256 нм) соответствует MV²⁺.

ЦВА-кривая раствора в катодной области (рис. 8) практически идентична кривой метилвиологена в отсутствие AgCl в растворе (рис. 4а). Полученные наночастицы серебра на стеклоугле-



Рис. 9. Диаграммы распределения по размерам НЧ серебра, стабилизированных ЦТАХ в воде: а – по интенсивности и б – по числу.

родном электроде не адсорбируются и не осаждаются. Об этом свидетельствует неизменность веса катода в ходе электролиза и отсутствие пика окисления Ag^0 при выдержке электрода в растворе в течение 3 мин без наложения потенциала и перемешивания. В анодной области после электролиза появился пик окисления гидроксидионов при $E_{A4} = 0.86$ В (рис. 8), образующихся по всей видимости при взаимодействии кислорода с избыточным количеством генерированного катион-радикала метилвиологена.

Данные метода ДСР свидетельствуют о присутствии в электролизате полидисперсных (PdI = 0.506) наночастиц: по интенсивности средние размеры частиц составляют 8 нм (11%) и 77 нм (89%), а по числу – среднее значение 5.3 нм (100%) (рис. 9). Однозначно к наночастицам металла, стабилизированным ЦТАХ, можно отнести только большие частицы (77 нм), а более мелкими частицами могут быть как частицы металла, так и мицеллы ЦТАХ.

По результатам анализа методом порошковой рентгеновской дифракции выделенного из раствора осадка однозначно установлено наличие в нем кристаллического серебра Ag⁰. Согласно полученным данным, образец суспензии представляет собой смесь кристаллических веществ, одним из которых является кубическая форма кристаллического серебра³, интерференционные пики которого существенно отличаются формой и шириной от остальных пиков, присутствующих на дифрактограмме (рис. 10).

Предполагая, что дополнительными кристаллическими компонентами в образце могут быть дихлорид метилвиологена или хлорид цетилтриметиламмония, были выполнены рентгендифракционные эксперименты и с этими соединениями, соответствующие экспериментальные кривые для них приведены на рис. 10. Там же для сравнения приведены положения дифракционных пиков для хлористого серебра, однако сравнение дифрактограмм между собой свидетельствует не в пользу присутствия данных веществ в суспензии.

Расчеты размеров областей когерентного рассеяния — минимальных кристаллических доменов, составляющих частицы или кристаллы серебра, выполнены с использованием программного пакета TOPAS2 несколькими способами: значения, вычисленные по полуширине рефлексов (LVol-FWHM) и по интегральной интенсивности рефлексов (LVol-IB), представляют собой средневзвешенные по объему значения размеров кристаллитов, а параметр CrySizeG — размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном анализируемым плоскостям при гауссовском типе уширения (таблица).

Полученные данные (таблица) указывают на наноструктурированность образца – средние размеры кристаллитов составляют 8-16 нм. Анализируя приведенные данные, можно отметить, что размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном данному семейству плоскостей, оказываются достаточно близкими по величинам для различных способов расчета. Средние размеры кристаллитов являются в определенной мере характеристикой формы кристаллитов или степенью их отклонения от сферической формы, так как, например, в случае сферической формы кристаллитов эта величина совпала бы с размером кристаллита, рассчитанным только для определенного направления. В данном случае можно полагать, что форма кристаллитов близка к глобулярной.

По данным метода СЭМ, основной размер выделенных наночастиц составляет 39 \pm 15 нм (рис. 11а). На СТЭМ-изображении можно увидеть, что образуются не только наносферы металла со средним размером 34 \pm 24 нм неидеальной формы, но в небольших количествах и наностержни, имеющие разный диаметр (13–22 нм) и разную длину (до 85 и более нм) (рис. 11б). Соотношение наностержней к наносферам составляет порядка 1 : 25.

На энергодисперсионном спектре частиц (рис. 12) регистрируется серебро, хлор и углерод. Очевидно, что достаточно большое количество ЦТАХ связано с наночастицами серебра и осаждается вместе с ними при их выделении. С этим выводом согласуется и положительный заряд наночастиц, диспергированных в воду, о чем свиде-

³ Silver, syn., код № 01-087-0720 (I) по Базе данных порошковой дифрактометрии PDF-4.



Рис. 10. Экспериментальные дифрактограммы исследованного образца суспензии (1) после вычета фонового рассеяния, ЦТАХ (2) и метилвиологена (3). Вертикальными штрихами, помеченными квадратами, с обозначениями индексов плоскостей показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме серебра (Silver, syn., код № 01-087-0720), для сравнения вертикальными штрихами, помеченными кругами, показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме серебра (Silver, syn., код № 01-087-0720), для сравнения вертикальными штрихами, помеченными кругами, показаны положения интерференционных кристаллической форме серебра (Silver, syn., код № 01-087-0720), для сравнения вертикальными штрихами, помеченными кругами, показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме хлорида серебра (код № 01-085-1355). Для наглядности кривые сдвинуты друг относительно друга вдоль оси интенсивности.



Рис. 11. (а) СЭМ-и (б) СТЭМ-изображения наночастиц серебра, стабилизированных ЦТАХ.

тельствует среднее значение дзета-потенциала +74.6 мВ.

Таким образом, метилвиологен-медиаторное электровосстановление наносфер AgCl@ЦТА⁺ в водной среде приводит к образованию наносфер

и наностержней серебра, стабилизированных адсорбированными на их поверхности катионами ЦТА⁺ (AgCl@ЦТА⁺). В результате восстановления происходит уменьшение размера наночастиц от 330 нм для AgCl@ЦТАХ до 39 нм для

Индексы Миллера пика	111	200	220	311	222
Угол 20, град	38.287(1)	44.434(4)	64.611(5)	77.528(5)	81.65(1)
<i>I</i> , отн. ед.	232(1)	139(1)	149(1)	206(3)	67(1)
CrySizeG, нм	16.02(8)	8.74(8)	11.4(2)	12.2(2)	15.5(5)
LVol-IB, нм	15.05(7)	8.21(8)	10.7(2)	11.4(2)	14.6(5)
Lvol-FWHM, нм	14.26(7)	7.78(7)	10.1(1)	10.8(2)	13.8(5)

Размеры кристаллитов серебра, рассчитанные из параметров пиков

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 53 № 1 2017



Рис. 12. Энерго-дисперсионный спектр наночастиц серебра, стабилизированных ЦТАХ на титановой подложке.

Аg@ЦТАХ. Такое сильное изменение размера частиц, по-видимому, связано не только с выходом хлорид-ионов из состава наночастиц, изменением их структуры с рыхлой на более плотную, но и с иной перестройкой, приводящей к образованию нескольких наночастиц Ag@ЦТА⁺ из одной наносферы AgCl@ЦТА⁺ (схема).

Для сравнения, а также и для дополнительного подтверждения решающей роли катионов ЦТА⁺ в стабилизации наночастиц металла провели аналогичный электросинтез наночастиц металла в отсутствие ЦТАХ, заменив его на NaCl той же концентрации.

Медиаторный электросинтез наночастиц Ag в отсутствие ЦТАХ

При введении метилвиологена (1.87 мМ) в коллоидный раствор AgCl (получение и состав, см. экспериментальную часть) через небольшое время раствор стал прозрачным, а на дне появился белый крупнозернистый осадок. При ультразвуковой обработке снова получили коллоидный раствор, но после ее прекращения через несколько секунд практически весь AgCl выпал в осадок. Нужно заметить, что в присутствии ЦТА⁺ такого воздействия MV²⁺ на осаждение дисперсии AgCl не наблюдалось, и это можно интерпретировать как дополнительный аргумент в пользу стабилизации наночастиц AgCl катионами ЦТА⁺.

На ЦВА-кривых данной системы наблюдается четыре пика восстановления ($E_{CI'} = -0.15$, $E_{CI} =$

= -0.63, $E_{C2} = -0.93$ и $E_{C3} = -1.32$ В) (рис. 13а), последние два из которых относятся к обратимому двухступенчатому восстановлению метилвиологена. Из-за образования осадка высоты первых двух пиков очень плохо воспроизводятся, иногда их практически не видно, а иногда удается зарегистрировать (рис. 13а). При обратной развертке потенциала с первого очень слабо выраженного

пика C₁ на обратной ветви ЦВА фиксируется пик реокисления осажденного на электроде Ag⁰ A₁ (рис. 13а). При увеличении времени восстановления путем выдерживания электрода при потенциале E = -0.3 В происходит увеличение высоты этого пика, а на обратной ветви появляется пик

восстановления адсорбированного AgCl C' при –0.10 В (рис. 13б). Очевидно, что в присутствии метилвиологена AgCl осаждается не количественно, часть вещества остается в растворе и эта часть восстанавливается при потенциалах первого пика.

Если реверс потенциала осуществляется со второго пика восстановления C_1 , на обратной ветви регистрируется только пик реокисления осажденного серебра A_1 (рис. 13в). С увеличением времени восстановления при -0.60 В возрастает количество осажденного металла, причем это количество больше, чем при восстановлении при

потенциалах пика C'_1 . Это означает, что при потенциалах пика C_1 также восстанавливается AgCl. Однако в данном случае неясно: непосредственно на электроде или медиаторно электрохимически



Рис. 13. ЦВА-кривые системы MV^{2+} (1.87 мМ)–AgCl (0.4 г/л) в среде вода/0.0158 М NaCl–0.0028 М NaNO₃ (a) с начальной разверткой потенциала в катодную (*1*–4) и анодную сторону (5). $E_{Hay} = 0.05$ В; (6) исходный раствор (*1*), $E_{Hay} = 0.05$ В; после выдерживания электрода при E = -0.30 В в течение 1 мин (2), 2 мин (3), 3 мин (4), $E_{Hay} = -0.30$ В; (в) исходный раствор (*1*), $E_{Hay} = 0.05$ В; после выдерживания электрода при E = -0.30 В в течение 1 мин (2), 2 мин (3), 3 мин (4), $E_{Hay} = -0.30$ В; (в) исходный раствор (*1*), $E_{Hay} = 0.05$ В; после выдерживания электрода при E = -0.60 В в течение 1 мин (2), 2 мин (3), 3 мин (4), $E_{Hay} = -0.80$ В в течение 1 мин (2), 2 мин (3), 3 мин (4), $E_{Hay} = -0.80$ В в течение 1 мин (2), 2 мин (3), 3 мин (4), $E_{Hay} = -0.80$ В в течение 1 мин (2), 2 мин (3), 3 мин (4), $E_{Hay} = -0.80$ В. v = 100 мВ/с.

генерированными катион-радикалами метилвиологена, как в случае [PdCl₄]^{2–} [23–25].

Метилвиологен MV^{2+} при потенциалах генерирования катион-радикала, как и в предыдущей системе с ЦТА⁺, выполняет функцию медиатора. Это следует из уменьшения пика окисления осажденного металлического серебра при выдержке электрода при потенциале первого пика восстановления метилвиологена C₂ (-0.80 B) (рис. 13г). Но в данной системе, в отличие от предыдущей, катион-радикалы $MV^{\bullet+}$ адсорбируются на элек-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 53 № 1 2017

троде, на что указывает рост пика их окисления A₂ при увеличении времени восстановления (рис. 13г).

Препаративное метилвиологен-медиаторное электровосстановление AgCl проводили при контролируемом потенциале E = -1.0 В. С самого начала электролиза раствор вблизи катода начал окрашиваться в синий цвет катион-радикалов MV^{•+}, постепенно окраска перешла в раствор и ее интенсивность все возрастала. В ходе электролиза токи постепенно снижались, теоретическое количество электричества было пропущено в тече-



Рис. 14. (а) СЭМ-и (б) СТЭМ-изображения металлического серебра, полученного без стабилизатора.

ние 13 мин, при этом раствор был окрашен в темно-синий цвет. После завершения электролиза раствор перемешивали в течение 15 мин, при этом раствор обесцветился, а на дне ячейки были замечены крупные комки слипшихся темных частиц металла, белого осадка AgCl в системе не осталось. Генерируемый металл на электроде не осаждается, он полностью находится в растворе, о чем свидетельствует неизменность массы электрода в ходе электролиза.

При ультразвуковой обработке получившиеся комки разбились, раствор стал мутным и темным. Осадок отделили от раствора центрифугированием, промыли водой и ультразвуковой обработкой диспергировали в воду. Получившаяся взвесь достаточно быстро оседает в виде крупных частиц. Тем не менее, в результирующем растворе методом ДСР регистрируются частицы микронного размера (1096 нм по интенсивности и 1091 нм по числу, PdI = 0.545).

СЭМ- и СТЭМ-исследования демонстрируют, что во взвеси полученное металлическое серебро не является наноразмерным, а представляет собой большие слипшиеся частицы разной формы и размера (рис. 14). Как следует из энергодисперсионного спектра данного образца, частицы состоят практически только из одного серебра (56.89 ат. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье мы экспериментально продемонстрировали возможность эффективного медиаторного электросинтеза наночастиц металлов при инкапсулировании их солей в мицеллах на примере получения НЧ серебра в водной среде метилвиологен-медиаторным восстановлением наносфер AgCl, стабилизированных в оболочке поверхностно-активных катионов цетилтриметиламмония (AgCl@ЦТА⁺). Наносферы AgCl@ЦТА⁺ (~330 нм) непосредственно на стеклоуглеродном

электроде восстанавливаются с очень низкой скоростью, и генерируемый металл осаждается на электроде. При медиаторном восстановлении при потенциалах редокс-пары MV²⁺/MV^{•+} процесс протекает быстро, металл на катоде не осаждается и при $Q = 1 \Phi$ происходит количественное восстановление AgCl в наночастицы Ag@ЦТАХ (39 ± 15 нм) в объеме раствора. Средние размеры кристаллитов металла в них составляют 8-16 нм. В растворе наночастицы металла сушествуют в виле $Ag@UTA^+$, о чем свидетельствует положительное значение их электрокинетического (дзета-) потенциала (74.6 мВ). Этот положительный заряд не лает им слипаться. Наночастины охарактеризованы методами УФ-спектроскопии, рентгенографии и электронной микроскопии (СЭМ, СТЭМ). Интересно, что металл получается не только в виде наносфер, но в небольшой степени также и в виде наностержней. В отсутствие ЦТАХ аналогичное метилвиологен-медиаторное восстановление AgCl протекает также эффективно, но при этом получаются агрегирующие и имеющие разную форму частицы металла микронного размера.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 14-03-00405а и № 16-33-00420 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Помогайло А.Д., Розенбере А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
- 2. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 899.
- 3. *Daniel M.C., Astruc D.* // 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.
- 5. Волков В.В., Кравченко Т.А., Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 465.

- 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.
- Rodrigues-Sanchez L., Blanko M.L., Lopez-Quintela M.A. // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. P. 9683.
- Yin B., Ma H., Wang S., Chen S. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 8898.
- 10. Saez V., Mason T. J. //Molecules. 2009. V. 14. P. 4284.
- 11. Zhu J., Liu S., Palchik O., Koltypin Y., Gedanken A. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 6396.
- Reisse J., Caulier T., Deckerkheer C., Fabre O., Vandercammen J., Delplancke J.L., Winand R. // Quantitative sonochem., Ultrasonics Sonochem. 1996. V. 3. P. 147.
- Reetz M.T., Helbig W. // 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. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 2520.
- Reetz M.T., Quaiser S.A., Merk C. // Chem. Ber. 1996. V. 129. P. 741.
- 16. Reetz M.T., Helbig W., Quaiser S.A., Stimming U., Breuer N., Vogel R. // Science. 1995. V. 267. P. 367.
- 17. Reetz M.T., Winter M., Breinbauer R., Thurn-Albrecht T., Vogel W. // Chem. Eur. J. 2001. V. 7. P. 1084.
- 18. *Reetz M.T., Helbig W., Quaiser S.A.* // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 2227.
- 19. Li Y., Qiang Q., Zheng X., Wang Z. // Electrochem. Commun. 2015. V. 58. P. 41.
- Vilar-Vidal N., Blanco M.C., López-Quintela M.A., Rivas J., Serra C. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 15924.
- Yu Y.-Y., Chang S.-S., Lee C.-L., Wang C.R.C. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 6661.
- Mohamed M.B., Wang Z.L., El-Sayed M.A. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 10255.
- Yanilkin V.V., Nasybullina G.R., Ziganshina A.Yu., Nizamiev I.R., Kadirov M.K., Korshin D.E., Konovalov A.I. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 108.

- 24. Янилкин В.В., Насыбуллина Г.Р., Султанова Э.Д., Зиганшина А.Ю., Коновалов А.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2014. С. 1409. [Yanilkin V.V., Nasybullina G.R., Sultanova E.D., Ziganshina A.Yu., Konovalov A.I. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2014. V. 63. P. 1409.]
- 25. Янилкин В.В., Настапова Н.В., Насретдинова Г.Р., Мухитова Р.К., Зиганшина А.Ю., Низамеев И.Р., Кадиров М.К. // 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. // 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. // 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. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. С. 125.
- Nasretdinova G.R., Fazleeva R.R., Mukhitova R.K., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Ziganshina A.Yu., Yanilkin V.V. // Electrochem. Comm. 2015. V. 50. P. 69.
- Насретдинова Г.Р., Фазлеева Р.Р., Мухитова Р.К., Низамеев И.Р., Кадиров М.К., Зиганиина А.Ю., Янилкин В.В. // 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. // 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. //Electrochem. Commun. 2015. V. 59. P. 60.
- 31. Yanilkin V.V., Nasretdinova G.R., Osin Y.N., Salnikov V.V. // 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. // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 1851.
- 33. Shen Y., Chen P., Xiao D., Chen Ch., Zhu M., Li T., Ma W., Liu M. // Langmuir. 2015. V. 31. P. 602.
- 34. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 242.