ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Павликов Александр Юрьевич

ПРИМЕНЕНИЕ АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (II), МЕДНО-КОБАЛЬТОВЫХ ФЕРРОШПИНЕЛЕЙ И ГИБРИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Сайкова Светлана Васильевна

Красноярск - 2025

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 5
Глава 1 Литературный обзор 12
1.1 Феррошпинели $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 12
1.1.1 Общие сведения о феррошпинелях 12
1.1.2 Особенности феррита меди (II) 14
1.1.3 Основные методы синтеза наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ 16
1.2 Синтез и применение наночастиц оксида меди (II) 20
1.3 Методы получения гибридных наноструктур на основе оксидных соединений меди (II) и золота 23
1.4 Анионообменное осаждение как метод получения оксидных соединений меди (II) 27
Глава 2 Экспериментальная часть 33
2.1 Исходные материалы 33
2.2 Характеристика анионита АВ-17-8 34
2.2.1 Подготовка анионита к эксплуатации и определение основных его характеристик 34
2.2.1.1 Получение ОН - формы анионита в статических условиях 34
2.2.1.2 Определение полной обменной емкости (ПОЕ) анионита по кислоте 35
2.3 Характеристика использованных полисахаридов 35
2.4 Методики экспериментов 36
2.4.1 Методика анионообменного осаждения Cu^{2+} 36
2.4.2 Методика получения прекурсоров наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ 36
2.4.3 Методика элементного анализа фаз 37
2.4.4 Исследование фотокаталитической активности наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ 38
2.4.5 Исследование скорости анионообменного осаждения растворов меди (II), кобальта (II), железа (III) кондуктометрическим методом 38

2.4.6 Методика синтеза гибридных наночастиц CuO/Au и $CuFe_2O_4$/Au 39
2.4.7 Методика получение гидрозолей наночастиц CuO, $CuFe_2O_4$, $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ 39
2.4.8 Методика биотестирования наночастиц CuO, $CuFe_2O_4$, CuO/Au, $CuFe_2O_4$/Au 40
2.5 Инструментальные методы анализа 40
2.5.1 Рентгеновская дифракция 40
2.5.2 ИК-Фурье спектроскопия 41
2.5.3 УФ-Видимая спектроскопия 41
2.5.4 Фотонно-корреляционная спектроскопия 42
2.5.5 ЯМР-спектроскопия 42
2.5.6 Дифференциальный термический анализ прекурсоров 42
2.5.7 Рентгеновская-фотоэлектронная спектроскопия 43
2.5.8 Просвечивающая электронная микроскопия 43
2.5.9 Вибрационная магнитометрия 44
Глава 3 Получение наноразмерных оксидных материалов с применением метода анионообменного осаждения 45
3.1 Равновесие анионообменного осаждения гидроксидов меди, кобальта и железа: определение времени установления и расчет констант процесса 45
3.2 Определение условий анионообменного осаждения ионов меди (II) 48
3.2.1 Влияние температуры процесса 48
3.2.2 Влияние добавок полисахаридов 50
3.3 Получение гидрозолей наночастиц CuO и исследование их оптических и электронных свойств 53
3.4 Получение наночастиц $CuFe_2O_4$ 58
3.4.1 Выбор температуры прокаливания 58
3.4.2 Влияние природы полисахарида на размер наночастиц $CuFe_2O_4$ 62
3.4.3 Контроль структурных параметров феррита меди 67

3.4.3.1 Влияние температуры термообработки прекурсора на стабильность c-$CuFe_2O_4$ 68
3.4.3.2 Влияние режима охлаждения на структуру феррита меди 71
3.4.3.3 Влияние количественного состава на структуру феррита меди 74
3.5 Получение и исследование феррита меди (II), замещенного кобальтом 76
3.5.1 Синтез наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ 76
3.5.2 Изучение магнитных свойств наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ 82
3.5.3 Изучение оптических свойств наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ 86
3.6. Изучение фотокаталитической активности наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ 88
3.6.1 Подбор условий реакции фотодеградации индигокармина 88
3.6.2 Влияние состава, структуры и количества катализатора на фотодеградацию индигокармина 93
3.6.3 Обсуждение механизма фотокаталитического разложения индигокармина 95
3.6.4 Изучение продуктов фотокаталитического разложения индигокармина .. 97
3.7 Получение и исследование свойств гибридных наночастиц $CuFe_2O_4$/Au и CuO/Au 100
3.7.1 Синтез гибридных наночастиц действием серусодержащих аминокислот 100
3.7.2 Биотестирование гибридных наночастиц $CuFe_2O_4$/Au и CuO/Au 108
Выводы 111
Список литературы 113
ПРИЛОЖЕНИЕ А 145
ПРИЛОЖЕНИЕ Б 146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Наноразмерные оксидные соединения меди (II) (CuO, $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$) представляют собой перспективные материалы с широким спектром применений. Растущий интерес к этим соединениям обусловлен их использованием в различных высокотехнологических областях: от создания эффективных магнитных жидкостей и каталитических систем до разработки средств целевой доставки лекарственных препаратов, контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, чувствительных газовых датчиков и современных СВЧ-устройств. В области фотовольтаики наночастицы (НЧ) оксида меди (II) демонстрируют значительный потенциал как экологически безопасная альтернатива традиционным халькогенидам свинца и кадмия в фотовольтаике. Особое внимание исследователей уделяется синтезу магнитных гибридных наноматериалов с модифицированной поверхностью, включающей наночастицы благородных металлов, особенно золота.

Основными методами получения оксидных соединений меди (II) являются твердофазный синтез, золь-гель метод и химическое соосаждение из водных растворов. Твердофазный метод характеризуется существенными недостатками: длительным процессом измельчения порошков, многостадийной термообработкой при высоких температурах, что усложняет технологический процесс, увеличивает энергозатраты и зачастую делает невозможным получение наноразмерных частиц. Золь-гель синтез, несмотря на свою распространенность и кажущуюся простоту, также имеет ряд ограничений: значительные временные затраты на переход от коллоидного раствора (золя) к гелевому состоянию, сложность контроля размера получаемых наноструктур, что может приводить к ухудшению функциональных характеристик материала и невозможности применения полученных наночастиц по назначению. Метод химического соосаждения прост в реализации и обеспечивает смешение компонентов на молекулярном

уровне, что потенциально способствует формированию однородных по составу и морфологии продуктов, однако имеет свои особенности в виде загрязнения продуктов синтеза частицами осадителя и необходимостью проведения длительной промывки прекурсоров.

Одним из альтернативных путей эффективного решения указанных проблем является использование ионообменных смол как реагентов. Благодаря этому полученный продукт не содержит примесей исходных реагентов, и, следовательно, не нуждается в многократных операциях промывки и очистки. Преимуществом этого метода является обеспечение постоянства реакционных условий и осуществление анионообменного осаждения в стационарном режиме при заданном значении pH, что приводит к однородности продукта по составу и морфологии. В диссертационной работе успешно использован процесс анионообменного осаждения для создания наночастиц оксида меди (II) и медно-кобальтовых феррошпинелей.

Целью работы является установление закономерностей и разработка нового метода синтеза наноразмерных оксидных соединений меди(II) (CuO, $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$) на основе их анионообменного осаждения

Задачи исследования

1. Изучить закономерности процесса анионообменного осаждения ионов Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} с использованием сильноосновного гелевого анионита АВ-17-8(ОН);

2. Подобрать условия получения монофазных наноразмерных порошков оксида, гидроксида меди (II) и медно-кобальтовых феррошпинелей, провести их синтез и характеризацию комплексом физико-химических методов;

3. Определить условия получения стабильных гидрозолей наночастиц CuO и исследовать их физико-химические свойства (размер, морфологию, значение дзета-потенциала, агрегативную и седиментационную устойчивость);

4. Изучить каталитическую активность наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ в реакции фотодеградации индигокармина и определить условия осуществления процесса;

5. Подобрать условия получения нанокомпозитов CuO/Au, $CuFe_2O_4$/Au с использованием серусодержащих аминокислот: L-цистеин, L-цистин, L-метионин;

6. Провести оценку токсичности наночастиц CuO, $CuFe_2O_4$, CuO/Au, $CuFe_2O_4$/Au на тест-культурах *Escherichia coli* Castellani and Chalmers и *Bacillus subtilities* Cohn.

Научная новизна работы

Впервые исследованы особенности протекания анионообменного осаждения меди(II) ионитом АВ-17-8 в ОН-форме: определено время установления равновесия и найдены его константы для различных солей (хлоридов, сульфатов, нитратов). Показано, что, несмотря на мягкие условия (pH 6-7, < 60 °C) анионообменное осаждение сопровождается полной дегидратацией гидроксида меди (II) с образованием кристаллического тенорита вследствие высокого локального значения щелочности вблизи поверхности зерна анионита. Установлено, что добавление декстрана-40 ингибирует процесс дегидратации вследствие адсорбции полисахарида на поверхности продукта осаждения и приводит к получению хорошо окристаллизованных монофазных продуктов, состав которых зависит от природы аниона исходной соли: $Cu_2Cl(OH)_3$ (паратакамит), $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ (брошантит) или $Cu(OH)_2$ (спертиниит) из нитрата меди (II).

Впервые проведено систематическое исследование влияния молекулярной массы и природы полисахаридов на размер наночастиц $CuFe_2O_4$ и установлено, что в присутствии декстрана-40 образуются наночастицы размером 14±3 нм, инулина — 63±14 нм, а при использовании декстрана-70 — 87±24 нм.

Впервые показано, что добавление Co^{2+} в ходе анионообменного осаждения Cu^{2+} и Fe^{3+} значительно снижает температуру (до 600 °C) образования феррошпинели и стабилизует при комнатной температуре ее высокотемпературную кубическую модификацию вследствие подавления кооперативного эффекта Яна-Теллера.

Впервые показана возможность получения гибридных нанокомпозитов $CuFe_2O_4$/Au и CuO/Au действием серусодержащей аминокислоты (L-цистеина, L-цистина, L-метионина), выступающей одновременно в роли модификатора поверхности и восстановителя Au(III) из $[AuCl_4]^-$. Проведен сравнительный анализ влияния природы аминокислоты на морфологические свойства образующихся продуктов.

Практическая значимость работы

Разработаны теоретические основы к новому методу получения наночастиц $CuFe_2O_4$ (патент RU 2699891 C1); феррита меди, замещенного кобальтом; оксида и гидроксида меди (II), а также $Cu_2Cl(OH)_3$, $Cu_4(SO_4)(OH)_6$, основанного на процессе анионообменного осаждения, который отличается высоким выходом продукта (> 96%) и мягкими условиями проведения реакции (в случае CuO отсутствует стадия прокаливания). Показано, что в результате получения высокоактивного прекурсора стехиометрического состава температура ферритообразования снижается на 200-300 °C по сравнению с альтернативными методами синтеза.

Разработана методика получения гидрозолей наночастиц оксида меди(II) с концентрацией ~5 г/л, сохраняющих свою стабильность более 3 месяцев, которые могут представлять интерес для биомедицинских приложений и применения в оптоэлектронных устройствах.

Подобраны условия эффективной (более 80 % за 30 мин) фотокаталитической деградации индигокармина в относительно мягких условиях (длина волны 340 нм, мощность источника облучения 26 Вт), катализируемой наночастицами $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$.

Показано, что наличие кластеров золота на поверхности наночастиц CuO и $CuFe_2O_4$ обеспечивает снижение их токсического влияния в 3 раза, что говорит о потенциальной применимости данных наноматериалов в биомедицинских приложениях.

Положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования закономерностей и особенностей процесса анионообменного осаждения ионов Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} с использованием сильноосновного гелевого анионита АВ-17-8(ОН);

2. Данные о составе, структуре, морфологии, оптических и магнитных свойствах наночастиц $CuFe_2O_4$, $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0,4; 0,7);

3. Результаты исследования процесса получения и стабилизации оксидных наночастиц CuO. Данные о размере, морфологии, значении дзета-потенциала, агрегативной и седиментационной устойчивости наночастиц CuO;

4. Результаты изучения фотокаталитической активности наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ и оптимизации состава жидкой фазы для осуществления эффективной деградации индигокармина;

5. Результаты исследования процесса получения гибридных наночастиц CuO/Au и $CuFe_2O_4$/Au с применением серусодержащих аминокислот (L-цистеина, L-метионина, L-цистина);

6. Результаты сравнительной оценки токсического влияния полученных магнитных ядер и гибридных наночастиц на их основе на тест-культурах *Escherichia coli* Castellani and Chalmers и *Bacillus subtilities* Cohn.

Личный вклад автора состоит в систематизации литературных данных по теме диссертации, в проведении основного объема описанных экспериментальных работ, анализе, обработке и интерпретации данных о свойствах синтезированных материалов, подготовке и оформлении публикаций. Совместно с научным руководителем и коллегами интерпретированы данные физико-химических методов анализа. Постановка

задач исследования, определение способов их решения и обсуждение всех полученных результатов происходили при непосредственном участии автора.

Достоверность и обоснованность научных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием в работе современных физико-химических методов анализа и согласованием с литературными данными.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XXVII Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2017 г.); XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР Н. А. Торопова (г. Санкт-Петербург, 2018 г); X международном конгрессе «Цветные металлы и минералы – 2018» (г. Красноярск, 2018 г); XIII Всероссийской научно-практической конференция «Химическая наука и образование Красноярья» в рамках XXI Международного научно-практического форума студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и Наука XXI века» (г. Красноярск, 2020 г); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие процессы в химии и химической технологии» (г. Пермь, 2021 г.): XV международной конференции имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» (г. Красноярск, 2022 г.); X Всероссийской конференции (с международным участием), посвящаенной 75-летию ИХС РАН «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» (г. Санкт-Петербург, 2023 г); VIII Всероссийской молодёжной конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века», посвященной 150-летию со дня рождения профессора Ю.С. Залькинда и 85-

летию со дня рождения профессора В.М. Берестовицкой (г. Санкт-Петербург, 2025 г.).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 13 научных публикациях, в том числе в 5 статьях в журналах из перечня ВАК, WoS, Scopus. Получен 1 патент РФ.

Объем и структура работы Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 277 наименований и двух приложений. Работа изложена на 146 страницах, включает 46 рисунков, 15 таблиц. Работа выполнялась при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 18-43-243014 р_мол_а (исполнитель), Российского фонда науки № 22-73-10047 (исполнитель).

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Феррошпинели $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

1.1.1 Общие сведения о феррошпинелях

Ферриты представляют собой соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов. Их состав в общем случае может быть выражен формулой $(Me_2^{k+}O_k^{2-})_{m/2}(Fe_2^{3+}O_3^{2-})_n$, где Me – металл; k – его степень окисления; m и n – целые числа.

Различают несколько типов структур ферритов. Наиболее важными из них являются [1,2]:

1) феррошпинели – ферриты со структурой природного минерала шпинели $MgAl_2O_4$;

2) феррогранаты – ферриты со структурой минерала граната $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$;

3) гексаферриты – ферриты с гексагональной структурой, изоморфной структуре минерала магнетоплюмбита $Pb(Fe,Mn,Al,Ti)_{12}O_{19}$

4) ортоферриты – ферриты с орторомбической структурой типа искаженной структуры перовскита $CaTiO_3$.

Элементарная ячейка ферритов-шпинелей представляет собой плотноупакованную гранецентрированную кубическую решётку, образуемую восемью формульными единицами, содержащую 32 иона O^{2-} (рисунок 1). Ионы металлов могут занимать в элементарной ячейке тетраэдрические или октаэдрические позиции, образованные ионами кислорода. Ионы Me^{2+} и Fe^{3+} занимают 8 тетраэдрических и 16 октаэдрических междоузлий. В зависимости от распределения катионов в междоузлиях различают структуры нормальной, обращённой (инвертированной) и смешанной (разупорядоченной) шпинелей.

В нормальной шпинели все ионы Me^{2+} находятся в тетраэдрических (A) положениях, а ионы Fe^{3+} - в октаэдрических (B) положениях. Если обозначить двухзарядные катионы Me^{2+}, а трехзарядные – Me^{3+}, то общая формула

нормальной шпинели, может быть представлена как $Me^{2+}Me^{3+}{}_2O_4$. К нормальным феррошпинелям относятся, например, ферриты цинка $ZnFe_2O_4$ и кадмия $CdFe_2O_4$ [3].

В обращённой шпинели часть ионов Fe^{3+} занимает А-положения, а другая часть этих ионов и ионы Me^{2+} находится в В-положениях. Обращенными шпинелями являются ферриты марганца (II), никеля (II), кобальта (II) ($MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$), а также магнетит Fe_3O_4 – $(Fe^{3+})^A[Fe^{2+}Fe^{3+}]^BO_4$ [3,4].

В структуре разупорядоченной (смешанной) шпинели M^{2+} и Fe^{3+} распределены по тетраэдрическим и октаэдрическим положениям произвольно, общую формулу соединения можно записать как $(Me^{2+}{}_xFe_{1-x})^A[Me^{2+}{}_{1-x}Fe_{1+x}]^BO_4$. К разупорядоченным шпинелям относится, например, феррит магния $MgFe_2O_4$ [3].

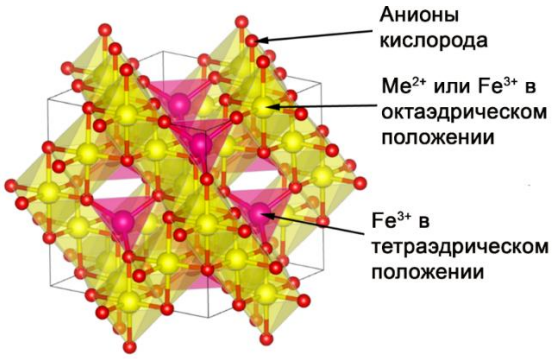


Рисунок 1 – Элементарная ячейка решетки шпинели [5]

Все шпинели отличаются высокой твёрдостью (5-8 по минералогической шкале), термической и химической стойкостью: большинство растворимо только в концентрированных кислотах. В природе шпинели часто встречаются в виде акцессорных минералов (в ассоциации с форстеритом, гранатами и др.)

Стоит отметить, что феррошпинели привлекли огромное внимание исследователей благодаря своим интересным магнитным свойствам [6]. Магнетизм феррит-шпинелей был впервые описан Неелем [7], который предположил, что взаимодействия между ионами металлов в тетраэдрических

(A) и октаэдрических позициях (B) (A-B – взаимодействие) являются более сильными по сравнению с взаимодействиями внутри подрешеток (A-A и B-B взаимодействий), а результирующий магнитный момент феррит-шпинелей определяется разностью намагниченностей подрешеток A и B [3]. Многие феррит-шпинели могут быть отнесены к классу ферримагнетиков. Кристаллическая решетка ферримагнетиков состоит из двух магнитных подрешеток с противоположным направлением магнитных моментов. Однако в отличие от антиферромагнетиков, в ферримагнетиках не происходит взаимной компенсации магнитных моментов, и результирующий магнитный момент не равен нулю. Например, в случае магнетита (Fe_3O_4) нескомпенсированными оказываются магнитные моменты, создаваемые двухзарядными ионами железа в октаэдрических положениях [3]. Скомпенсированы только магнитные моменты ионов железа (III), поскольку спины ионов Fe^{3+} в октаэдрических положениях направлены противоположно спинам другой половины ионов Fe^{3+}, находящихся в тетраэдрических положениях. Подобное поведение характерно и для $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $MgFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$. Кроме того, магнитные характеристики ферритов-шпинелей могут находиться в прямой зависимости от типа и количества замещающих катионов металлов и их распределения между тетраэдрическими и октаэдрическими положениями [8].

1.1.2 Особенности феррита меди (II)

Феррит меди является полупроводником p-типа и имеет кристаллическую структуру типа шпинели [9]. Как известно, феррит меди может иметь две различные структуры: тетрагональную $I4_1/amd$ (t-$CuFe_2O_4$) и кубическую Fd3m (c-$CuFe_2O_4$). Формирование тетрагональной (t-$CuFe_2O_4$) кристаллической решетки происходит вследствие сжатия или растяжения кубической (c-$CuFe_2O_4$) решетки вдоль одного кристаллографического

направления: этот процесс приводит к изменению геометрии решетки элементарной ячейки с кубической на прямоугольную призму (рисунок 2).

Считается, что тетрагональная шпинель (пространственная группа $I4_1/amd$) стабильна до 700 K (427°C), а выше этой температуры устойчивой становится фаза кубической шпинели. Объяснение столь странного поведения феррита меди кроется в d^9-конфигурации ионов Cu^{2+}, что приводит к снятию вырождения с e_g-орбиталей (dz^2и $d(x^2-y^2)$) и проявлению эффекта Яна-Теллера, снижающему общую симметрию системы. По мнению авторов, возможно сосуществование обеих структурных фаз, но только в интервале температур 360-400 °C [11, 12].

Наиболее важным фактором, определяющим использование феррита меди, является структура его кристаллической решетки. t-$CuFe_2O_4$ проявляет лучшую каталитическую активность, чем c-$CuFe_2O_4$, в то время как c-$CuFe_2O_4$ обладает большим магнитным моментом, чем тетрагональный, из-за повышенной концентрации Cu^{2+} в тетраэдрических узлах [13-16].

Для объяснения стабильности кубической модификации феррита меди в литературе выдвигается множество предположений. В частности, в работах [17-19] утверждается, что фактором, определяющим стабильность кубической модификации феррита меди, является размер частиц. Авторы сообщают, что образование наноразмерных частиц способствует стабилизации c-$CuFe_2O_4$, тогда как более крупные субмикронные и микронные частицы характерны для тетрагонального феррита меди [20]. Так, например, в работе [21] показано, что размер сильно влияет на температуру фазового превращения c-$CuFe_2O_4 \rightarrow$ t-$CuFe_2O_4$, которая резко снижается для наночастиц размером 15 нм.

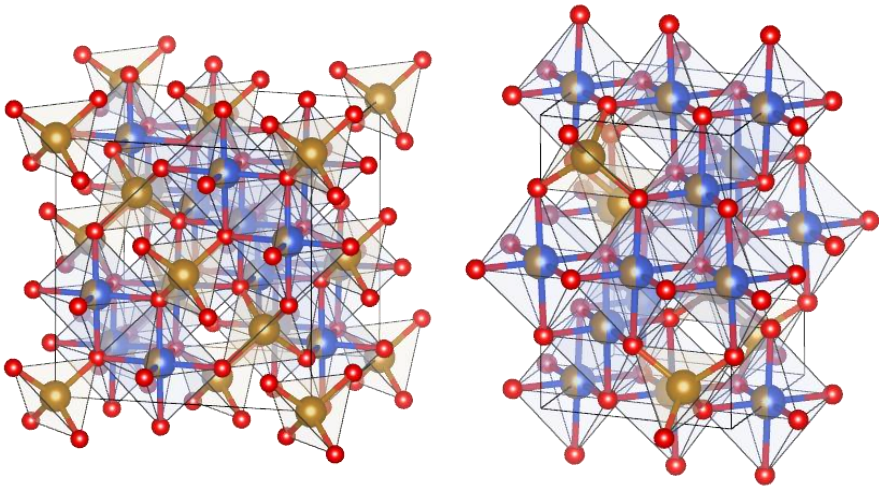


Рисунок 2 – Элементарная ячейка решетки c-$CuFe_2O_4$ (слева) и t-$CuFe_2O_4$ (справа) [5]

Однако в других работах взаимосвязь между размерным эффектом и типом получаемой фазы феррита меди не установлена. В работах [20 и 22] золь-гель методом и химическим осаждением получена кубическая модификация феррита меди с частицами субмикронного размера. Размер частиц тетрагональной фазы феррита меди также может варьироваться в широком интервале**.** Например, авторы работ [23-24] получили тетрагональные частицы феррита меди размером 15-25 нм.

1.1.3 Основные методы синтеза наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$

Получение наноразмерных феррошпинелей представляет собой непростую задачу. В литературе имеются сообщения о нескольких основных способах получения порошков $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$: твердофазный метод, золь -гель и метод химического соосаждения.

Классическим способом синтеза феррошпинелей является твердофазный метод (таблица 1, включены только работы, в которых сообщается о синтезе монофазы, не содержащей примесей), в котором тщательно перетертые смеси оксидов или солей соответствующих металлов, взятых в стехиометрическом соотношении, подвергаются длительному измельчению (иногда очень интенсивному – механоактивация) и спеканию на

воздухе (более 800 °С) или в вакууме при различных температурах, давлениях и выдержке.

Таблица 1 – Обзор работ по получению феррошпинелей твердофазным методом

Метод получения	Исходные соединения	Общее время синтеза, ч	Температура отжига, °С	Ссылка
Твердофазный с механоактивацией	$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	28	1000	[25]
	$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	17	800	[26]
Твердофазный	CuO, Fe_2O_3	43; 14	1000	[27] [28]
		24	900	[29]
	Co_2O_3, ZnO, NiO, Fe_2O_3	12	1300	[30]
Золь-гель	$Cu(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ ПВП	30	900	[22]
	$Cu(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ $Mn(NO_3)_2$ Лимонная кислота	7	500	[31]
	$Cu(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ NaOH Лимонная кислота	5	750; 900	[32] [33]
Соосаждение	$Cu(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ NaOH	10	1000	[34]
	$Cu(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ $NH_3 \cdot H_2O$	14	800 °С	[35]
	$CuCl_2$, $FeCl_3$ NaOH	8; 2	600 °С 900 °С	[36] [37]

* - ПВП - поливинилпирролидон

Существенными недостатками твердофазного метода является высокая температура для ферритообразования [25-30], долгое время синтеза [27,29] и

продолжительное измельчение исходных соединений. Кроме того, существует трудность получения продукта с узким распределением по размерам, сильная тенденция наночастиц к образованию агломератов, низкая производительность, а также загрязнение продукта мелющими телами. Стоит отметить, что данный метод не позволяет получать нанообъекты с высокими значениями параметров удельной поверхности и пористости, что необходимо для применения в области фотокатализа и катализа [38].

Более эффективное смешение реагентов обеспечивается при применении «растворных» методов, таких как золь-гель и соосаждение. Многие работы по исследованию наноструктурированных ферритов меди выполнены с использованием золь-гель технологии, которая включает образование из растворов солей золя (коллоидный раствор). Далее следует обработка золя с целью образования геля путём добавления растворителей, изменения pH системы и термической обработки для удаления исходного растворителя из полученного геля. Основными преимуществами золь-гель метода является то, что данный метод позволяет существенно снизить температуру и продолжительность термообработки в отличие от твердофазного метода, однако свойства получаемых нанообъектов чувствительными к условиям процесса на всех его этапах. Как правило, прекурсоры синтезируют в виде геля из смеси нитратных растворов солей металлов с добавлением хелатирующих агентов-стабилизаторов: лимонной кислоты [31-33,39]; поливинилпирролидона [22], полиэтиленгликоля [40]; 1,2-пропиленоксида [41]; агар-агара [42] при 80-90 °С и последующего прокаливания при температурах до 900 °С.

Стоит отметить и разновидность золь-гель метода– самовоспламеняющийся золь-гель синтез [43-50], который по сути своей является объединением двух методов - горения и золь-гель синтеза. Его преимуществом является большее количество параметров, которые возможно контролировать в ходе синтеза, что позволяет получать порошки с уникальной

морфологией. Однако к недостаткам этой технологии можно отнести невозможность промышленного масштабирования получаемых материалов и загрязнение продукта углеродсодержащими солями, а также длительность синтеза.

Наиболее производительным и простым является метод химического соосаждения. В качестве исходных веществ обычно используют растворы солей соответствующих металлов, а в качестве осадителя – водные растворы аммиака [35,51,52] или щелочи [34,36,37,53-60]. В большинстве случаев соосаждение ведут из нитратных солей при pH 8-10, постоянном механическом перемешивании и нагревании до 50–80 °C, а затем образовавшийся продукт промывают, фильтруют, высушивают при 100-120 °C и подвергают термообработке до 900 °C. Метод совместного осаждения дает возможность получения однородных смесей, не нуждающихся в тщательном помоле и перемешивании. Этот метод довольно прост и не требует дорогостоящей аппаратуры, однако полученные осадки загрязнены ионами осадителя и анионами раствора и требуют длительной промывки. Как правило, с целью получения монофазового продукта приходится прибегать к длительной термообработке, которая может привести к спеканию образцов и увеличению размеров частиц.

1.1.4 Применение феррошпинелей $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

Благодаря своему высокому электрическому сопротивлению и превосходным магнитным свойствам феррит-шпинели являются отличными кандидатами для применения в современных технологиях. Так, например, наночастицы феррита меди используются в биомедицине (доставка лекарств [61], магнитно-резонансная томография [62], магнитное разделение клеток и выделение ДНК [63]). Также наноразмерные ферриты могут применяться для создания устройств накопления энергии [64], магнитных носителей информации [65], спинтронных и электромагнитных устройств [66,67]. Кроме того, ферриты используются в качестве катализаторов для

фотокаталитического разложения органических веществ [68-70], окисления диметилового эфира [71], ртути [72] и восстановления 4-нитрофенола [73]. В работах [74,75] отмечается, что шпинельная структура ферритов обеспечивает «активные центры» для каталитической реакции, что приводит к повышению эффективности фотокаталитического разложения.

Одним из актуальных применений магнитных наночастиц является их использование в биологии и медицине. Благодаря их магнитным свойствам наночастицами ферритов можно управлять с помощью внешнего магнитного поля через ткани человека в клетках опухоли. Таким образом, можно диагностировать стадию развития рака (магнитно-резонансная томография, МРТ). Также успешно опробован метод инкорпорирования магнитных жидкостей в опухолевые ткани, где последующее воздействие высокочастотным магнитным полем приводит к локальному разогреву и уничтожению раковых клеток (так называемая гипертермия).

Возможность создания ферритов с разным составом значительно расширяет область их применения. Современные устройства связи используют детали с ферритовыми сердечниками. Это, например, ферритовые антенны [76], однонаправленные изоляторы волноводов, модуляторы микроволн и т.д.

1.2 Синтез и применение наночастиц оксида меди (II)

Оксид меди (II) является многофункциональным полупроводниковым материалом p-типа с относительно невысокой величиной запрещенной зоны (2.0 – 2.2 эВ). Небольшая энергия возбуждения валентных электронов в зоне проводимости, многообразие степеней окисления меди, дешевизна обеспечивает интерес к этому материалу и позволяет использовать его во многих областях науки и техники: в катализе [77], фотокатализе [78], биомедицине [79] для обнаружения вирусов, электронике [80] для создания

фотоэлектрических элементов, для создания газовых сенсоров [81], а также для получения нанокомпозитов и гибридных наночастиц [82,83].

В последнее время появляются сообщения о получении двумерного (2D) оксида меди (II), который помимо прочего может быть использован для создания суперконденсаторов: в двумерном состоянии CuO обладает большой удельной поверхностью из-за более высокого отношения поверхности к объему и содержит большое количество активных центров для поглощения и хранения заряда. Также 2D CuO может быть использован и в качестве шаблона для выращивания различных наноструктур с целью изготовления функциональных нанокомпозитов с настраиваемыми свойствами [84-86].

Существует несколько методов получения наночастиц CuO: золь–гель метод с использованием уксусной кислоты [87,88] сонохимический метод в присутствии растворов щелочей и ПАВ [89,90], гидротермальный метод [91] и метод щелочного осаждения [92-94].

Наноразмерный оксид меди (II) представляет особый интерес для фотовольтаики в качестве замены неэкологичным и токсичным халькогенидам свинца и кадмия. Возможность допирования его другими металлами (цинк, никель, лантан и др.) позволяет варьировать ширину запрещенной зоны путем образования локализованных энергетических состояний, а также дефектов и вакансий с целью достижения максимальной эффективности фотоэлементов [95,96].

В то же время, изготовление пленочных покрытий для фотовольтаики на основе наночастиц предполагает их равномерное нанесение на подложку, что в ряде случаев оказывается затруднительно из-за их агломерации. Образование агломератов и последующая седиментация – нежелательное явление и в других возможных сферах применения, таких как биомедицина или катализ. При этом данная проблема остается фактически нерешенной, а те немногочисленные работы, авторам которых удавалось синтезировать

агломеративно и седиментационно устойчивые системы, предполагают сложные и плохо масштабируемые методики синтеза.

Для стабилизации наночастиц CuO применяют различные поверхностно-активные вещества, такие как цетилтриметиламмоний бромид [90, 97], поливинилпирролидон (ПВП) [98], полиэтиленгликоль (ПЭГ) [99], поливиниловый спирт [100,101] и полисахариды (декстран, инулин, хитозан) [102-104]. Однако зачастую для достижения стабильности золей наночастиц необходимо использовать большое количество стабилизаторов, что может негативно сказаться на реологических свойствах получаемых золей и препятствовать их дальнейшему применению

Стерическая стабилизация наночастиц в растворе происходит при адсорбции на поверхности частиц молекул ПАВ. Длинные углеводородные радикалы молекул ПАВ, образующие «частокол Ленгмюра» вокруг частиц, механически препятствуют сближению частиц и их агломерации за счет расклинивающего давления, возникающего в пленке растворителя между частицами. Недостатком использования ВМС и амфифильных ПАВ являются сложности с достижением биологической совместимости, использование большого количества стабилизаторов (в случае применения амфифильных ПАВ гидрофильность частиц достигается только в случае образования бислоя). Данный вариант стабилизации имеет большое значение при образовании стабильных коллоидных растворов наночастиц в неполярных дисперсных средах (минеральные масла, керосин, алифатические углеводороды).

Электростатическая стабилизация наблюдается при наличии у частиц золя электрического заряда и обусловлена взаимным отталкиванием одноименно заряженных частиц. В водных растворах возникновение заряда может происходить при адсорбции ионов электролита из раствора, либо за счет диссоциации поверхностных групп наночастиц.

1.3 Методы получения гибридных наноструктур на основе оксидных соединений меди (II) и золота

Одним из наиболее перспективных направлений исследований в области материаловедения за последние десятилетия стали гибридные наноматериалы. Эти материалы обладают исключительными физическими и химическими свойствами, обусловленными их размерами в наноразмерном масштабе.

В отличие от нанокомпозитов, к которым, как правило, относят материалы, сформированные за счет введения наноразмерных элементов (наполнителей) в твердую матрицу, гибридные наноматериалы являются комбинацией различных по составу и типу наноструктур – наночастиц, нанотрубок, нанопластин и т.п. Гибридные наноматериалы содержат наноразмерные компоненты, причем общий размер самого гибридного материала, как правило, также лежит в нанометровом диапазоне. С точки зрения морфологии гибридные наноматериалы могут иметь структуры типа ядро-оболочка, Янусоподобные наноструктуры, объединяющие два (или более) близких по размеру компонента; наноструктуры с внедренными либо нанесенными на поверхность нанокомпонентами (рисунок 3)

Интерес к таким неоднородным по составу и строению материалам определяется свойствами, которые приобретает гибридный наноматериал в результате объединения исходных нанокомпонентов. Кроме того, объединение различных компонентов в одной структуре позволяет не только получить материал, обладающий аддитивными свойствами этих компонентов, но и в некоторых случаях придать гибридной структуре новые свойства. Варьируя наборы и соотношения компонентов, их состав, размер, форму и строение, можно создавать гибридные материалы с широким диапазоном функциональных свойств.

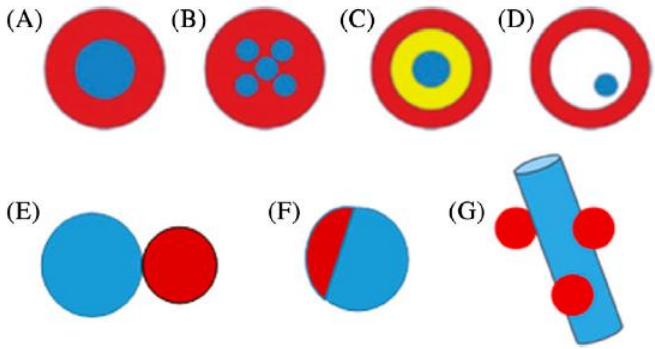


Рисунок 3 - Различные типы гибридных наноструктур: (A) наночастицы типа «ядро-оболочка», (B) наночастицы с несколькими ядрами и одной оболочкой; (C) наночастицы с одним ядром и несколькими оболочками; (D) наночастицы с полой структурой; (E) гетеродимерные наночастицы; (F) наночастицы Януса; (G) наноструктуры, декорированные наночастицами [105]

Анализ публикаций, посвященных гибридным материалам, показал, что область их применения, как правило, задается свойствами одного из компонентов. Дополнительные компоненты либо расширяют функциональные свойства в данной области, либо повышают общую эффективность системы [106]. Среди различных гибридных материалов магнитные наночастицы, покрытые золотом, привлекают особое внимание из-за их биологической сместимости. В последнее десятилетие все больше сообщают о возможном применении таких материалов в биотехнологии, наномедицине, адресной доставке лекарств, терапии и диагностике различных заболеваний [107]. Наличие магнитного ядра обеспечивает функцию направленного перемещения и пространственного контроля материала. Кроме того, недавно была показана каталитическая активность таких наночастиц, в частности, в реакциях восстановления нитроароматических соединений до аминов, что позволяет применять их для разрушения опасных для окружающей среды соединений.

Несмотря на большое количество работ, посвященных синтезу гибридных золотосодержащих наночастиц, задача по разработке методик получения таких систем на данный момент не может считаться окончательно решенной. Можно выделить два основных подхода, наиболее часто встречающихся в литературе. В первом случае отдельно получают нанокластеры золота, например, за счет восстановления борогидридом или цитратом натрия [108,109]. После смешения полученных нанокластеров с золем модифицированных магнитных частиц происходит самосборка частиц типа "ядро-сателлит". В работах [110,111] модификацию магнитных ядер производят при помощи полиэтиленимина (PEI). Известен также способ модификации поверхности при помощи создания промежуточного слоя кремнезема с привитыми аминогруппами (APTMS) или меркаптогруппами [112,113]

В другом подходе процесс восстановления золота сопряжен с поверхностным комплексообразованием прямо на частицах магнитного материала. В этом случае поверхность модифицируют бифункциональными лигандами – цитратом [114], дитиоянтарной кислотой [115], метионином [116]. Бифункциональный лиганд должен обладать сродством как к поверхности магнитного материала, так и золота. В качестве восстановителя при таком подходе может выступать как само бифункциональное соединение-якорь, вводимое в избытке, так и дополнительный восстановитель (аскорбиновая кислота [117], гидроксиламин [118]). Такой подход требует тщательного подбора стабилизатора, восстановителя, и осложняется большим различием в кристаллической структуре магнитного материала и нанокластеров золота, что препятствует закреплению последних на поверхности ядра. Зачастую это приводит к быстрому восстановлению золота до отдельных крупных (50-80 нм) частиц в объеме раствора.

Сложности при получении связанных систем обусловлены, в первую очередь, большим различием в кристаллической структуре магнитного

материала и золота, что препятствует закреплению последнего на поверхности ядра. Для систем «феррит-золото» основным способом увеличения сродства ядра и покрытия друг к другу является создание промежуточного слоя, хорошо связывающегося как с материалом ядра, так и с золотом. Среди подобных веществ предложены различные органические соединения (амины, амиды, карбоновые кислоты, тиолы, органические сульфиды, некоторые белки, молекулы ДНК и РНК, полисахариды), диоксид кремния, серебро [119]. Однако, как правило, синтез частиц, содержащих промежуточный связывающий слой, предполагает увеличение количества стадий синтеза, а также требует наличия специфических и, как правило, дорогостоящих реагентов. К тому же, в ходе синтеза нередко используются биологически несовместимые и токсичные растворители (гексан, толуол).

Большое количество исследований направлено на получение гибридных наночастиц с магнитным ядром в виде магнетита и феррита кобальта. Однако работы по созданию гибридных наночастиц с ядром из феррита меди встречаются гораздо реже.

Так, в работе [120] предложен способ покрытия феррита кобальта золотом при помощи промежуточной модификации поверхности дитиоянтарной кислотой в растворе толуола в течение суток. В другой работе [121] используют полиэтиленимин (PEI). Следует отметить, что в данной работе представлено, пожалуй, наиболее убедительное доказательство образования структуры «ядро-оболочка» в виде микрофотографий различных стадий процесса восстановления золота. Однако, как отмечают сами авторы, магнитные свойства полученных ими частиц выражены слабо, а сам синтез проходит во много стадий и требует использования дорогого полиэтиленимина.

В работе [122] магнетит, на поверхности которого в ходе осаждения адсорбирован декстран (DEXT), покрывают золотом при помощи многоступенчатого восстановления золота гидроксиламином. Авторы работы

отмечают, что процесс, судя по всему, протекает через стадию декорированных наночастиц, а дальнейшее осаждение золота ведет к образованию сплошной оболочки, при котором форма наночастиц постепенно стремится к сферической.

В работе [123] предложена методика восстановления золота цитратом натрия. Цитрат-ионы в данном случае выступают не только в качестве восстановителя, но также модифицируют поверхность магнетита и координируют на ней золото.

Значительный интерес для биомедицины представляют также гибридные наночастицы с ядром из CuO и золотой оболочкой. Они рассматриваются как перспективный материал для создания, например, высокочувствительных неферментативных средств определения глюкозы [124,125], поскольку наночастицы оксида меди (II) обладают отличными электрохимическими свойствами, высокой светочувствительностью и физико-химической стабильностью. Эти структуры востребованы и для каталитических приложений, поскольку обладают большой удельной площадью поверхности, уникальной геометрической и электронной структурой [126].

1.4 Анионообменное осаждение как метод получения оксидных соединений меди (II)

Процессы ионообменного синтеза основаны на реакциях между ионитом и раствором, содержащим один или несколько ионов. Равновесное состояние в системах раствор – ионит подчиняется тем же законам, что и равновесие в обычных гомогенных или гетерогенных системах. Однако свойства ионитов как полиэлектролитов переменного состава обусловливают необходимость выделения систем с их участием в особую группу [127]. Необходимым условием анионообменного синтеза является то, чтобы ионы, входящие в состав целевого соединения, содержались в исходных

соединениях. Произведение концентраций ионов должно быть не меньше $K_w = 10^{-14}$.

Ионообменный синтез целесообразен, когда взаимная пара образующихся электролитов обладает соизмеримыми величинами растворимости и ни один из них не может быть выделен из системы путем осаждения или кристаллизации без значительного захвата второго соединения [127-130].

Кроме того, применение ионообменного синтеза часто предпочтительно в случае получения соединений реактивной частоты, поскольку усложнение синтеза оправдывается исключением последующих операций очистки соединений. Вулих [127] выделяет возможные области применения ионообменного

синтеза (основной неорганический синтез, производство неорганических солей и кислот, катализаторов и сорбентов, производство цветных и редких металлов, органический синтез, производство фармацевтических препаратов, химических реактивов и т. д.), а также формулирует следующие преимущества процесса:

1. Исходные соединения не вводят в общую систему, поэтому они не вступают в непосредственное взаимодействие; обмен ионами между ними происходит посредством образования промежуточного соединения с особой фазой - ионитом, с которым исходные вещества последовательно вступают в контакт;

2. Протекание реакции достигается не за счет вывода из системы одного из продуктов в молекулярной форме, а вследствие связывания ионитом одного из ионов с одновременной заменой его другим ионом того же знака.

Можно также выделить и следующие преимущества ионообменного синтеза:

1. Обмен ионами между ними происходит через образование промежуточного соединения с особой фазой - ионитом, с которым исходные вещества последовательно выступают в контакт;

2. Протекание реакции достигается не за счет вывода из системы одного из продуктов в молекулярной форме, а вследствие связывания ионитом одного из ионов с одновременной заменой его другим ионом того же знака;

3. Возможность проведения обменной реакции не ограничена свойствами исходных и образующихся веществ;

4. Реакция всегда может быть проведена количественно, тогда как обычная обменная конверсия позволяет практически полностью разделить продукты реакции лишь в исключительных случаях, обусловленных различием на несколько порядков растворимости, давления паров или константы ионизации образующихся веществ.

Как отмечает А.А. Вертегел [131], важнейшей особенностью ионообменного метода является существенное уменьшение ионной силы раствора, обеспечивающее получение стабильных коллоидных растворов гидроксидов, в которых направленно формируются практически одинаковые по составу и размерам первичные коллоидные частицы. Варьирование условий синтеза (pH, концентрация и т. д.) позволяет, не изменяя свойств первичных частиц, заметно влиять на их агрегацию. Однако литература, посвященная анионообменному осаждению, весьма немногочисленна.

В работах [127; 132-135] сообщается, что в числе первых объектов анионообменного осаждения были золи гидроксидов алюминия (III), хрома (III), железа (III) и индия (III), так как при традиционном осаждении этих металлов щелочью или аммиаком образуются трудно-коагулируемые рыхлые амфорные осадки основных солей с переменным содержанием аниона, которые трудно освободить от соосажденного электролита.

В последнее время встречаются работы исследовательской группы Taglieri, G. Так, например, в работе [136] сообщают о получении наночастиц

симонколлеита $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ при комнатной температуре (T = 25°C) с использованием 1 М водного раствора $ZnCl_2$ и анионообменной смолы Dowex Monosphere 550A в OH-форме. Было обнаружено, что полученные в ходе анионообменного осаждения наночастицы имеют размер 3-8 нм и отличаются высокой однородностью. Однако авторами работы не установлено влияние природы аниона исходной соли на полноту протекания анионообменного осаждения и не обсуждаются процессы, которые протекают на зерне анионита, а указано, что выход получаемого продукта повышается до 97% при использовании трехкратного избытка анионита.

В другой работе [137] сообщается о получении наночастиц оксида цинка действием сильноосновного анионита Dowex Monosphere 550A на 1 М водного раствора $ZnCl_2$ в течение 90 минут, поскольку от 5 до 60 минут синтеза формируется $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$. Авторами сообщается, что по мере протекания реакции избыток OH- ионов создавал локальную щелочную среду, которая благоприятствовала наличию $Zn(OH)_4^{2-}$, действующих в качестве прекурсора для роста кристаллов ZnO: $Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), авторами были получены агломераты наночастиц ZnO, состоящих из гексагональных или псевдогексагональных кластеров размером 30-40 нм.

В работах [138; 139] приводятся сведения о получении дисперсий наночастиц $Ca(OH)_2$ добавлением анионита Dowex Monosphere 550A к 0,1 М водному раствору $CaCl_2$. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученные наночастицы имеют форму тонких шестиугольных пластинок, состоящих из первичных наночастиц длиной менее 10 нм и толщиной 6 нм. Полученные дисперсии использовались для реставрации средневековой росписи (Италия, г. Матера). Уплотняющая обработка с помощью дисперсий $Ca(OH)_2$ позволила реставраторам выполнить процедуру очистки красочного слоя без какого-либо риска для слоя краски.

В работе [140] сообщается о получении золей гидроксида иттрия, состоящих из частиц с размером от 3 до 15 нм, путем добавления к раствору хлорида иттрия анионита АВ-17-8 (ОН) с последующим отделением анионита. Концентрация раствора хлорида иттрия варьировалась авторами от 0.001 до 0.05 моль/л, а продолжительность синтеза – от 1.5 до 120 мин.

Группа исследователей под руководством Сайковой С.В. за последнее десятилетие разработала и запатентовала способы получения целого ряда индивидуальных соединений с применением анионообменного осаждения: $Y_3Fe_5O_{12}$, $CoAl_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $In(OH)_3$, $Dy_3Fe_5O_{12}$, $Ni(OH)_2$, $Er_3Fe_5O_{12}$, $CuFe_2O_4$, CuO, $Y_2(CO_3)_3$, $Gd_3Fe_5O_{12}$ [141-151] Синтез осуществляли из водных растворов соответствующих солей металлов в присутствии АВ-17-8 в ОН-, CO_3^{2-} или $C_2O_4^{2-}$-форме. Авторами определено влияние различных факторов на анионообменное осаждение, изучены его закономерности. Показано, что использование анионитов позволило получить систему, не содержащую второго растворимого продукта, и, следовательно, полностью избежать загрязнения осадка посторонними катионами, а благодаря переходу аниона исходной соли в фазу ионита оказалось возможным выделить осадки практически чистых гидроксидов.

Как показал обзор литературы, наноразмерные оксидные соединения меди (II) являются востребованными материалами, а создание научных основ их более экономичных и легко масштабируемых методов получения является актуальной задачей. В данной работе предлагается реакционно-ионообменный процесс – анионообменное осаждение для синтеза наноразмерных оксидных соединений меди (II). Простота, быстрота и отсутствие затрат на сложное реакционное оборудование делают предложенный метод синтеза нанопорошков феррит-шпинелей и оксида меди(II) удобным и легко воспроизводимым в обычных лабораторных условиях. Стоит отметить, что анионообменное осаждение Cu^{2+} позволяет значительно снизить температуру образования феррошпинели. Кроме того, использование анионообменного

способа позволяет получить чистый мелкодисперсный продукт с воспроизводимыми физико-химическими свойствами. Введение в систему дополнительных веществ-стабилизаторов (полисахаридов) позволит получать гидрозоли магнитных наночастиц, обладающие высокой агрегативной устойчивостью, что, по нашему мнению, позволит использовать данный материал для создания гибридных наноструктур с целью использования для биомедицинских и каталитических приложений.

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные материалы

В экспериментах и аналитических исследованиях использовали реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а. без дополнительной очистки. Исследуемые растворы готовили с использованием калиброванных мерных колб и пипеток из исходных твердых солей и концентрированных растворов, добавляя дистиллированну воду.

- $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.);
- $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.д.а.)
- $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.д.а.)
- $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (х.ч.);
- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (х.ч.);
- $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (х.ч.);
- $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.);
- $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (х.ч.);
- $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.);
- HCl (х.ч.);
- HNO_3 (х.ч.);
- NaOH (х.ч.)
- Декстран (40000 Да) (х.ч.);
- Декстран (70000 Да) (х.ч.);
- Инулин (5000 Да) (х.ч.);
- L-метионин (х.ч.)
- L-цистеин (х.ч.)
- L-цистин (х.ч.)
- $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ (х.ч.)
- Сильноосновный анионит АВ-17-8 производства «Химреактивснаб», г. Кемерово;

2.2 Характеристика анионита АВ-17-8

Анионит АВ-17-8, содержит в качестве ионогенных групп четвертичные триметиламмониевые группы. Полимерная матрица – сополимер стирола с ДВБ гелевой структурой, структурная формула элементарного звена которого представлена на рисунке 2.

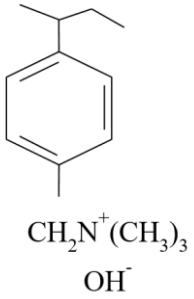


Рисунок 2 – Структурная формула элементарного звена анионита АВ-17-8

Синтез проводили с помощью сильноосновного анионита АВ 17-8 гелевого типа, с размером зерна 0,25-0,5 мм, который имеет высокий доннановский потенциал, препятствующий проникновению катионов в фазу сорбента. В работе обменная емкость ионита составляла 1,4 ммоль·экв/г. Анионит обладает высокой механической прочностью и осмотической стабильностью, что обеспечивает ему длительный срок службы.

2.2.1 Подготовка анионита к эксплуатации и определение основных его характеристик

2.2.1.1 Получение OH - формы анионита в статических условиях

Исходный анионит в хлоридной форме отмывали от мономеров, заливая 1,0 М раствором NaCl, в течение 1 часа (т:ж = 1:3), затем 5-6 раз 2М NaOH (т:ж = 1:3) также по 1 часу. Последнюю порцию выдерживали в течение суток. После чего промывали водой до pH=6-7, последнюю порцию выдерживали в течение суток. Анионит высушивали при температуре 60 °С, и отсеивалась на сите крупная фракция (+0,5 мм), которая и используется в экспериментах.

2.2.1.2 Определение полной обменной емкости (ПОЕ) анионита по кислоте

При установлении ПОЕ навеску (m=0,2 г) анионита в ОН-форме заливали 20 мл 0,1 М HCl и выдерживали при перемешивании на шейкере (скорость перемешивания 120 мин$^{-1}$) в течение 1 часа. Остаток кислоты определяли титрованием аликвоты раствора щелочью (концентрация 0,1 моль/л) по индикатору метиловому оранжевому.

ПОЕ рассчитывали по формуле:

$$\text{ПОЕ} = \frac{C^0_{\text{щ}}(V^0_{\text{щ}} - V_{\text{щ}})}{V_{\text{аликв.}} \cdot m_{\text{анионита}}}\ , \qquad (1)$$

где $V^0_{\text{щ}}$, $V_{\text{щ}}$ – объемы щелочи, пошедшие на титрование кислоты до и после контакта с анионитом; $C^0_{\text{щ}}$ – концентрация титранта; $V_{\text{аликв}}$ – объем исследуемого раствора.

2.3 Характеристика использованных полисахаридов

В качестве стабилизаторов использовались растворы полисахаридов (Aldrich) с различной молекулярной массой и строением цепи: декстран–40 (М~40000 Да), декстран–70 (М~70000 Да), инулин (М~5000 Да). Декстран представляет собой разветвлённый полимер глюкозы с главной цепью, состоящей из молекул, связанных связью α-1,6, и боковых ветвей, присоединенных связями α-1,3 (рисунок 3)

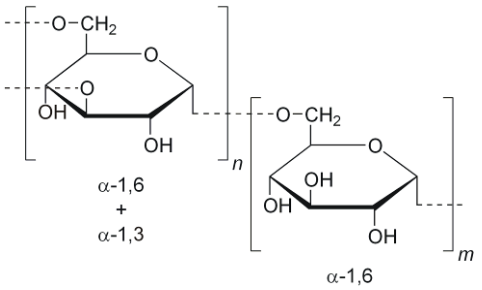


Рисунок 3 – Структурная формула макромолекулы декстрана

Инулин же является фруктаном, в котором остатки фруктозы соединены связями β-2,1 (рисунок 4).

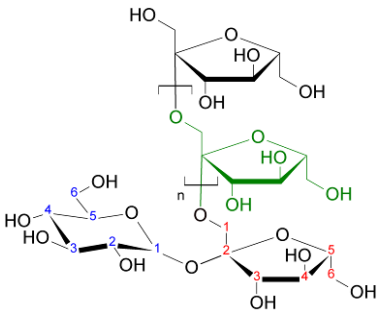


Рисунок 4 – Структурная формула макромолекулы инулина

2.4 Методики экспериментов

2.4.1 Методика анионообменного осаждения Cu^{2+}

К 50 мл 0,08 М раствора солей добавляли предварительно набухший в воде анионит (1.5-ный молярный избыток). В качестве растворителя использовали дистиллированную воду или 10%-ный раствор полисахарида – декстрана (40 кДа) с кинематической вязкостью 5 × 10^{-6} $м^2/с$. Синтез проводили при 60°С и перемешивании с частотой 180 об/мин в течение 20 мин. По истечении указанного времени с целью увеличения эффективности отслаивания осадка и снижения его доли на поверхности зерен анионита проводили ультразвуковую обработку (УЗ-ванна Сапфир, 35 кГц, 50 Вт (Сапфир, Россия)) в течение 30 с. Для отделения анионита полученную суспензию пропускали через сито с диаметром отверстий 0,16 мм, промывали дистиллированной водой и трижды элюировали 1 М HNO_3. Полученные осадки отделяли центрифугированием и высушивали при 50 °С.

2.4.2 Методика получения прекурсоров наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$

Массу анионита, необходимую для синтеза прекурсоров $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ (мольная доля кобальта x = 0; 0,4; 0,7; 1), рассчитывали по формуле:

$$m_{\text{анионита}} = \frac{(C_{Co^{2+}} \cdot V_{Co^{2+}} \cdot 1{,}5 \cdot 2) + (C_{Cu^{2+}} \cdot V_{Cu^{2+}} \cdot 1{,}5 \cdot 2) + (C_{Fe^{3+}} \cdot V_{Fe^{3+}} \cdot 1{,}5 \cdot 3)}{\text{ПОЕ}}, \quad (2)$$

где С – концентрации исходных растворов меди, кобальта и железа, V - объем исходных растворов, ПОЕ – полная обменная емкость, моль-экв·$г^{-1}$.

Навески исходных солей кобальта, меди и железа (таблица 1) растворяли в 50 мл раствора полисахарида (10 % раствор декстрана-40, 6% раствор декстран-70; 30% раствор инулина) и добавляли предварительно набухший в воде анионит (1,5-й молярный избыток).

Таблица 1 – Массы навесок исходных солей кобальта, меди и железа необходимых для синтеза прекурсора состава $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$

x	Формула	Масса, г		
		$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
0	$CuFe_2O_4$	-	0,938	3,226
0.4	$Co_{0.4}Cu_{0.6}Fe_2O_4$	0,466	0,564	3,226
0.7	$Co_{0.7}Cu_{0.3}Fe_2O_4$	0,815	0,281	3,226
1	$CoFe_2O_4$	1,164	-	3,226

Синтез проводили при 60°С и перемешивании на шейкере с частотой 180 оборотов/мин в течение 1 ч. Для отделения анионита смесь пропускали через сито с диаметром отверстий 0,16 мм, промывали дистиллированной водой и подвергали элюированию 1 М HNO_3 (3 раза по 1 ч). Осадок отделяли центрифугированием, высушивали при 80°С и подвергали отжигу при 600, 700, 800, 900°С в течение 1 ч.

2.4.3 Методика элементного анализа фаз

Выход полученного продукта (φ) определяли как отношение общего количества молей металлов в осадке к общему количеству молей металлов в исходном растворе. Концентрацию ионов металлов в фазах раствора после осаждения осадка (после его растворения в 1 М HNO_3) и элюатах устанавливали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (спектрометр AAnalyst 400, Perkin Elmer, США) и рассчитывали по формуле:

$$\varphi = \frac{n_{(Me)}^{\text{осадок}}}{n_{(Me)}^{\text{исх.раствор}}} \times 100\%. \quad (3)$$

2.4.4 Исследование фотокаталитической активности наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$

Для исследования фотокаталитической активности частиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ использовалась реакция фотодеградации индигокармина ($5{,}5\times10^{-5}$ моль/л), осуществляемая в присутствии жертвенных агентов: цитрат натрия, гидрокарбонат натрия, пероксид водорода, карбонат натрия. Общий объем изучаемой системы – 25 мл, масса фотокатализатора – 20 мг.

Для установления сорбционного равновесия с целью исключения влияния процессов сорбции красителя на поверхности наночастиц на результаты измерений кварцевый стакан накрывали непрозрачным колпаком, и перемешивали раствор на магнитной мешалке со скоростью 500 об/мин в темноте в течение 60 мин. Затем осуществляли облучение ультрафиолетом (лампа UVA-340, мощность 26 ватт, основной максимум - 340 нм [152]) в течение 100 мин. Отобранные через каждые 10 мин пробы (1 мл) после отделения катализатора магнитной сепарацией помещали в кварцевые кюветы (длина оптического пути 1 см) и записывали их электронный спектр поглощения на приборе GENESYS 10S (Thermo Scientific, США).

2.4.5 Исследование скорости анионообменного осаждения растворов меди (II), кобальта (II), железа (III) кондуктометрическим методом

Исследования скорости анионообменного осаждения меди(II), кобальта(II) и железа (III) проводили по методике, указанной в п.п. 2.4.1 и 2.4.2, путем измерения электропроводности (λ) при 23 °С и 60 °С реакционных растворов с помощью кондуктометра Мультитест КСЛ-101 (НПП “СЕМИКО”, Россия) каждую 1 мин, затем через 5 мин до установления постоянного значения электропроводности через 60 мин.

Расчет степени осаждения (с.о.) осуществляли по формуле:

$$\text{С. О.} = \frac{\lambda_{\text{нач.}} - \lambda_{\text{конеч.}}}{\lambda_{\text{нач.}}} \times 100\%, \quad (4)$$

где $\lambda_{\text{нач.}}$ – электропроводность начального раствора до проведения анионообменного осаждения (См/м), $\lambda_{\text{конеч.}}$ – электропроводность конечного раствора после проведения анионообменного осаждения (См/м).

2.4.6 Методика синтеза гибридных наночастиц CuO/Au и $CuFe_2O_4$/Au

Навеску нанопорошка феррита меди или оксида меди (II) массой 25 мг диспергировали в 20 мл раствора аминокислоты (L-метионина, L-цистеина, L- цистина) с концентрацией 0,03 М для синтеза $CuFe_2O_4$/Au и 0,003 М для синтеза CuO/Au с использованием ультразвука (УЗ-ванна, 35 кГц, «Сапфир», Россия) в течение 30 мин. Предварительно к раствору аминокислоты добавляли 1 М раствор NaOH до pH = 12. После этого в реакционную среду добавляли 20 мл 0,6 мМ раствора $H[AuCl_4]$, 1М раствор NaOH до pH=12. Процесс проводили при 37 °С в течение 4 ч при перемешивании (180 об/мин). Полученные наночастицы CuO/Au отделяли при помощи центрифугирования (6000 об/мин), а $CuFe_2O_4$/Au – сепарацией в поле постоянного магнита, а затем тщательно промывали дистиллированной водой и 96 % этиловым спиртом.

2.4.7 Методика получение гидрозолей наночастиц CuO, $CuFe_2O_4$, $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$

Стабилизацию коллоидного раствора наночастиц оксида меди осуществляли добавлением 50 мкл 1 М однозамещенного цитрата натрия (NaH_2Cit) к суспензии оксида меди (0,1 г CuO в 10 мл воды) при 70 °С в течение 2 ч при постоянном перемешивании (500 об/мин). В некоторых экспериментах исходные нанопорошки CuO прокаливали при 350°С в течение 1 часа с целью изучения влияния температурной обратки на устойчивость получаемых гидрозолей.

Стабилизацию наночастиц $CuFe_2O_4$ и $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ осуществляли с использованием штокового ультразвукового аппарата «Волна» (22 кГц, 400 Вт) («Центр ультразвуковых технологий», г. Бийск, Росссия). Для этого образец наночастиц массой 0,1 г подвергался УЗ обработке в 50 мл дистиллированной воды в течение 2 ч.

2.4.8 Методика биотестирования наночастиц CuO, $CuFe_2O_4$, CuO/Au, $CuFe_2O_4$/Au

Биотестирование наночастиц осуществлялось с использованием метода агаровых лунок. На агар в чашку Петри наносили аликвоту (100 мкл) бактериальной суспензии, которую равномерно распределяли шпателем Дрегальского для получения газонов тестовых микроорганизмов *Escherichia coli, Bacillus subtilis.* Затем при помощи пробочного сверла в агаре вырезали несколько лунок, в которые вносили одну-две капли расплавленного и остуженного до 45 °С агара для образования луночного дна. В получившиеся углубления помещали гидрозоли с различной концентрацией наночастиц: 100, 50, 25, 12,5 мг/мл. Активацию микробных культур осуществляли методом пассажа из музейных культур истощающим мазком для образования единичных колоний. Микробные культуры далее использовали для приготовления бактериальной суспензии с необходимым титром $1 \cdot 10^6$ КОЕ путем разбавления дистиллированной водой.

2.5 Инструментальные методы анализа

2.5.1 Рентгеновская дифракция

Фазовый состав образцов устанавливали на дифрактометре Shimadzu XDR-600 (Shimadzu Corporation, Япония) в CuK_α-излучении. Высокотемпературные рентгеновские исследования проводились с использованием высокотемпературной камеры HTK 1200N (Anton Paar) на воздухе. Для подготовки образца в кювету из оксида алюминия загружали

около 0,2 г вещества. Образец нагревали до определенной температуры с постоянной скоростью 50°C/мин и затем сканировали в течение 5 минут.

Идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных PDF2. Уточнение параметров ячейки и определение размеров области когерентного рассеяния (ОКР) осуществляли в ПО Topas3 при помощи метода Ритвельда.

2.5.2 ИК-Фурье спектроскопия

Регистрация ИК-спектров выполнена на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия). Исследуемое вещество разбавляли с матрицей, прозрачной для ИК-луча, например, KBr. Два компонента в массовом соотношении (1-5):1000 (образец:KBr) смешивали в вибрационной мельнице DDR-GM 9458 в течение 2-5 минут до однородного состояния. Пробу количественно переносили в пресс-форму для изготовления таблетки. Пресс-форма вакуумируется в течение всего периода прессования. Давление пресса 400 кг/см^2, время прессования 20-60 сек. Далее таблетку с исследуемым веществом помещали в кюветное отделение прибора. Затухание луча после прохождения образца регистрировали в средней инфракрасной области, обеспечивая картину поглощения в диапазоне 4000-400 см$^{-1}$ с разрешением 4 см$^{-1}$, число сканов – 32. Обработку спектров проводили с использованием пакета программ OPUS версии 7.5.

2.5.3 УФ-Видимая спектроскопия

Для регистрации оптических спектров поглощения полученных гидрозолей в диапазоне длин волн 200–1000 нм использовали спектрофотометр GENESYS 10S UV-Vis (Thermo Scientific, США), измерения проводили в кварцевой кювете с длиной оптического слоя 1 см.

2.5.4 Фотонно-корреляционная спектроскопия

Измерения гидродинамических диаметров и ζ-потенциалов частиц проводили при помощи прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания). Навески наночастиц (0,1 г) диспергировали в 20 мл дистиллированной воды при обработке ультразвуком (ультразвуковая ванна «Сапфир», мощность – 50 Вт, рабочая частота – 35 кГц) в течение 10 мин. Образец полученного гидрозоля (1мл) переносили в пластиковую кювету (l=1см) для измерения.

2.5.5 ЯМР-спектроскопия

Спектры ЯМР исходного индигокармина и продуктов фотокаталитической реакции записаны на приборе Bruker AVANCE III 400 (Bruker, Германия) в стандартных 5 мм ЯМР ампулах. Для стабилизации сигнала к исследуемым растворам добавляли 15 мкл D_2O. ^{1}H-спектры записаны с использованием одиночного импульса на рабочей частоте 400 МГц с задержкой релаксации 5 мкс. Для подавления сигнала воды использовалась стандартная импульсная последовательность zgpr из библиотеки Bruker. $^{13}C\{^1H\}$-спектры с развязкой от протонов записаны на рабочей частоте 150 МГц с задержкой релаксации 6,5 мкс, с накоплением 512 сканов в течение 19 ч. Химические сдвиги представлены относительно сигнала дейтеро-растворителя (D_2O). Все спектры обработаны с использованием программного пакета Topspin 3.2.

2.5.6 Дифференциальный термический анализ прекурсоров

Термический анализ осуществляли при нагревании со скоростью 20 град/мин в атмосфере воздуха (50 мл/мин) на синхронном термическом анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США), совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Nicolet 380 (Thermo Electron Corporation, США) с интерфейсом TGA/FT-IR (приставка для анализа газовой фазы).

2.5.7 Рентгеновская-фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронные спектры были получены с помощью спектрометра UNI-SPECS (Германия), укомплектованного энергоанализатором PHOIBOS 150 с мультиканальным детектором MCD-9, с использованием монохроматизированного излучения Kα-линии (1486,6 эВ) рентгеновской трубки с Al анодом, при мощности 180 Вт и напряжении на трубке 12,5 кВ. Угол сбора фотоэлектронов был 90°, энергию пропускания анализатора устанавливали на уровне 10 эВ для узких сканов и 20 эВ для обзорных спектров. Давление остаточных газов в аналитической камере около 10-9 мБар. Для поправки на электростатическую подзарядку использовали максимум спектра углеводородных загрязнений C1s с энергией связи (ЭС) 284,7 эВ. Спектры $S2p_{3/2,1/2}$ и $Au4f_{7/2,5/2}$ после вычитания нелинейного фона по Ширли аппроксимировали компонентами Гаусс-Лоренцевской формы. Полосу S 2p3/2,1/2 аппроксимировали после вычитания фона по Ширли дублетными линиями со спин-орбитальным расщеплением 1,19 эВ и отношением площадей 0,5. Для подгонки региона $Au4f_{7/2,5/2}$ использовали компоненты со спин-орбитальным расщеплением 3,7 эВ и соотношением площадей равным 0,78. Атомные концентрации элементов определяли по обзорным спектрам с учетом эмпирических коэффициентов чувствительности из базы данных программного пакета CasaXPS.

2.5.8 Просвечивающая электронная микроскопия

Микрофотографии образцов, картины микродифракции, а также рентгеновские карты распределения элементов получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Hitachi 7700M (Hitachi Corporation, Hitachi, Japan) при ускоряющем напряжении 100кВ. Для построения диаграммы распределения частиц по размерам было подвергнуто статистической обработке 1500 частиц.

2.5.9 Вибрационная магнитометрия

Магнитные свойства образцов исследовали на вибрационном магнитометре с электромагнитом конструкции Пузея при комнатной температуре в диапазоне намагничивающего поля ±15 кЭ. Магнитные измерения проводились прямым методом. Механические колебания образца создаются вибратором оригинальной конструкции, относительная нестабильность амплитуды колебаний составляет 10^{-4}, а частоты – 10^{-5}. Регистрация полезного сигнала осуществляется системой из четырёх приёмных катушек. Вибрационный магнитометр позволяет снимать магнитополевые, температурные и угловые зависимости магнитного момента. Динамический диапазон прибора составляет $5 \cdot 10^{-6}$ - 10^{2} эме.

Глава 3 Получение наноразмерных оксидных материалов с применением метода анионообменного осаждения

3.1 Равновесие анионообменного осаждения гидроксидов меди, кобальта и железа: определение времени установления и расчет констант процесса

Как известно [132, 153, 154], анионообменное осаждение включает две взаимосвязанные химические реакции. В ходе первой реакции анионы раствора заменяются ОН-анионами, анионита:

$$\overline{R-OH} + A^- = OH^- + \overline{R-A}, \quad (5)$$

где А – анионы Cl^-, ½ SO_4^{2-}, NO_3^-, $\overline{R-OH}$ и $\overline{R-A}$ – аниониты в исходной ОН-форме и А-форме (после обмена).

Второй процесс заключается в осаждении металлов в виде нерастворимых гидроксидов:

$$M^{n+} + nOH^- = M(OH)_n, \quad (6)$$

где M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}

$$ПР = a_{M^{n+}} \cdot a_{OH^-}^n \quad (7)$$

Суммарно процесс анионообменного осаждения с использованием анионита в ОН-форме может быть описан как:

$$M^{n+}A + \overline{R-OH} = M(OH)_n + \overline{R-A} \quad (8)$$

Поскольку точное значение термодинамической константы ионного обмена определить сложно, так как не существует независимого способа нахождения коэффициентов активностей ионов в фазе ионита, который не требовал бы дополнительных предположений или допущений нетермодинамического характера [155], для расчета константы равновесия данного процесса использовали формулу Никольского:

$$K_{\text{обмена}} = \frac{a_{OH^-} \cdot \overline{[A^-]}}{a_{A^-} \cdot \overline{[OH^-]}}, \quad (9)$$

где $\overline{[A^-]}$ – равновесная концентрация анионов (Cl^-, ½ SO_4^{2-}, NO_3^-) в фазе анионита, $\overline{[OH^-]}$– равновесная концентрация OH^- - анионов в фазе анионита

Константа анионообменного осаждения ($K_{анион.осажд}$) может быть представлена как:

$$K_{\text{анион.осажд.}}(Cu(OH)_2; Co(OH)_2) = \frac{\overline{[A^-]}}{a_{M^{n+}} \cdot a_{A-} \cdot \overline{[OH^-]}} = \frac{K_{\text{обмена}}{}^2}{\text{ПР}} \quad (10)$$

$$K_{\text{анион.осажд.}}(Fe(OH)_3) = \frac{\overline{[A^-]}}{a_{M^{n+}} \cdot a_{A-} \cdot \overline{[OH^-]}} = \frac{K_{\text{обмена}}{}^3}{\text{ПР}}, \quad (11)$$

где $\overline{[A^-]}$ – равновесная концентрация анионов (Cl^-, ½ SO_4^{2-}, NO_3^-) в фазе анионита, $\overline{[OH^-]}$ – равновесная концентрация OH^- - анионов в фазе анионита.

Константы анионообменного осаждения гидроксидов меди(II), кобальта(II) и железа(III), рассчитанные по формулам 10-11, для хлоридов, нитратов и сульфатов данных металлов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения $K_{анион.осажд.}$ гидроксидов меди(II), кобальта(II) и железа(III)

$K_{обм}$ [132]			$K_{анион.осажд.}$		
Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
43,0	35,2	58,2	$Fe(OH)_3$ (ПР = $3{,}2\cdot10^{-38}$ [156])		
			$2{,}5\cdot10^{42}$	$1{,}4\cdot10^{42}$	$6{,}2\cdot10^{42}$
			$Cu(OH)_2$ (ПР = $2{,}2\cdot10^{-20}$ [156])		
			$8{,}4\cdot10^{22}$	$5{,}6\cdot10^{22}$	$1{,}6\cdot10^{23}$
			$Co(OH)_2$ (ПР = $1{,}3\cdot10^{-15}$ [156])		
			$1{,}4\cdot10^{18}$	$9{,}5\cdot10^{17}$	$2{,}6\cdot10^{18}$

Высокие значения $K_{анион.осажд.}$ указывают на термодинамическую обусловленность процесса анионообменного синтеза гидроксидов меди(II), кобальта(II) и железа(III), причем для полного осаждения металлов достаточно одностадийного взаимодействия раствора соли и анионита.

С целью определения времени установления равновесия в системе «металл-анионит» исследовали зависимости степени протекания ионного

обмена от времени при T = 23 ºC по методике, представленной в п 2.4.5. Как показано выше, по мере протекания анионнообменного осаждения электропроводность раствора снижается, поэтому степень осаждения можно контролировать кондуктометрическим методом (рисунок 5).

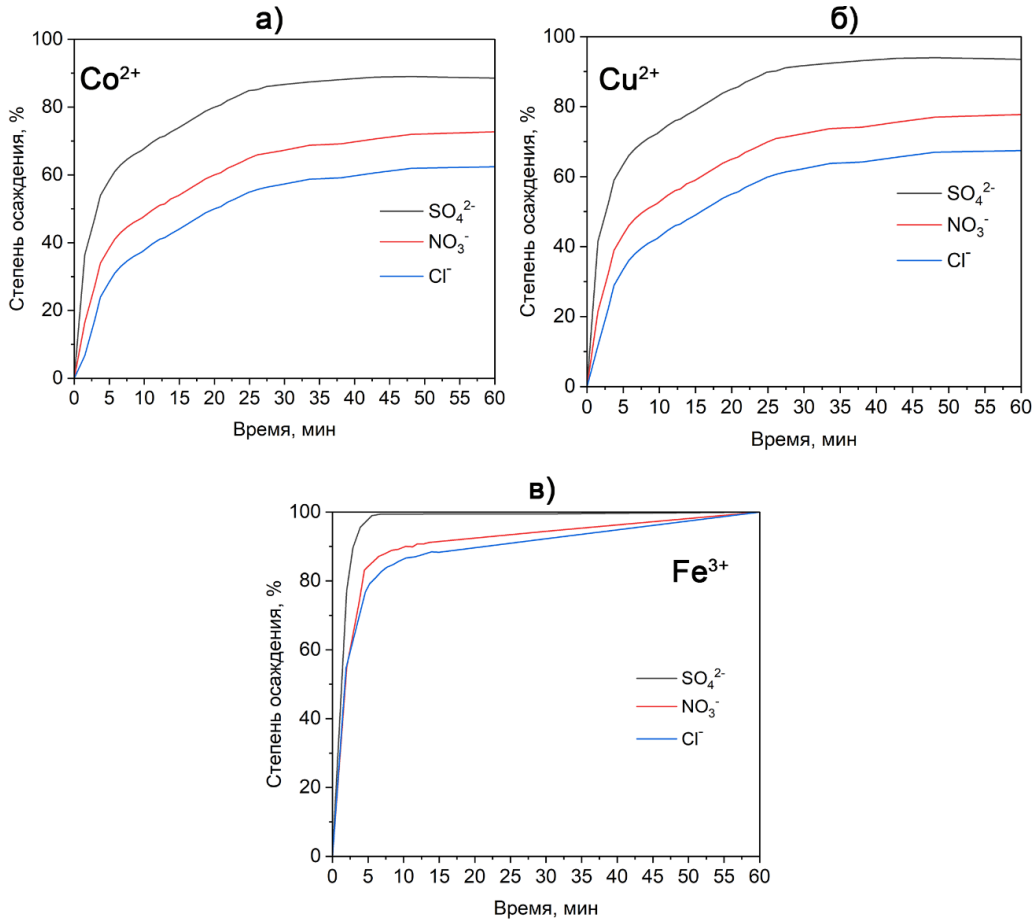


Рисунок 5 – Изменение степени осаждения Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} из солей с различным анионом (Cl^-, NO_3^-, ½ SO_4^{2-}) при 23 ºC

Полученные результаты (рисунок 4) показали, что несмотря на высокие значения $K_{анион.осажд.}$, степень осаждения ионов меди (II) и кобальта (II) довольно низка, для установления равновесия системе требуется больше 60 мин, что связано с образованием на зернах анионита поверхностного осадка, для эффективного отслаивания которого требуется дополнительное время (рисунок 6) [132, 144].

Вероятно, природа аниона исходной соли в значительной степени влияет на адгезионные свойства поверхностного осадка, с чем связано различие в

скорости анионообменного осаждения металлов из растворов, имеющих разный анионный состав.

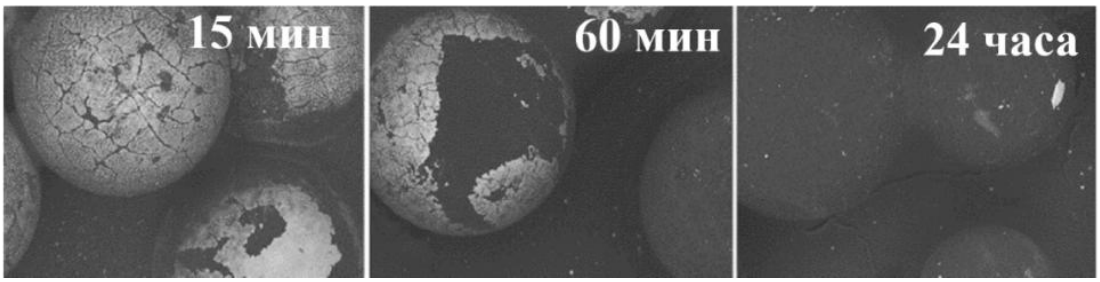


Рисунок 6 – Изменение поверхности зерна анионита АВ-17-8(CO_3) в ходе анионообменного осаждения [144]

Поскольку различие в скоростях осаждения Cu^{2+}, Co^{2+} и Fe^{3+} чревато получением нестехиометрического прекурсора, а значит, немонофазного продукта, необходимо более детальное изучение анионообменного осаждения ионов меди и кобальта и подбор условий для увеличения скорости их осаждения и формирования стехиометрических прекурсоров. Анионообменное осаждение ионов кобальта подробно изучено ранее [132,153]. В данной работе мы сосредоточимся на исследовании поведения ионов меди(II) в ходе данного процесса.

3.2 Определение условий анионообменного осаждения ионов меди (II)

3.2.1 Влияние температуры процесса

С целью увеличения скорости анионообменного осаждения Cu^{2+} процесс осуществляли при температуре 60 ºС (рисунок 7а). Для всех использованных солей меди полное осаждение достигалось уже за 15 мин (остаточная концентрация ионов меди в растворе была менее 2×10^{-4} моль/л, молярная доля металла в фазе ионита не более 1–2 %).

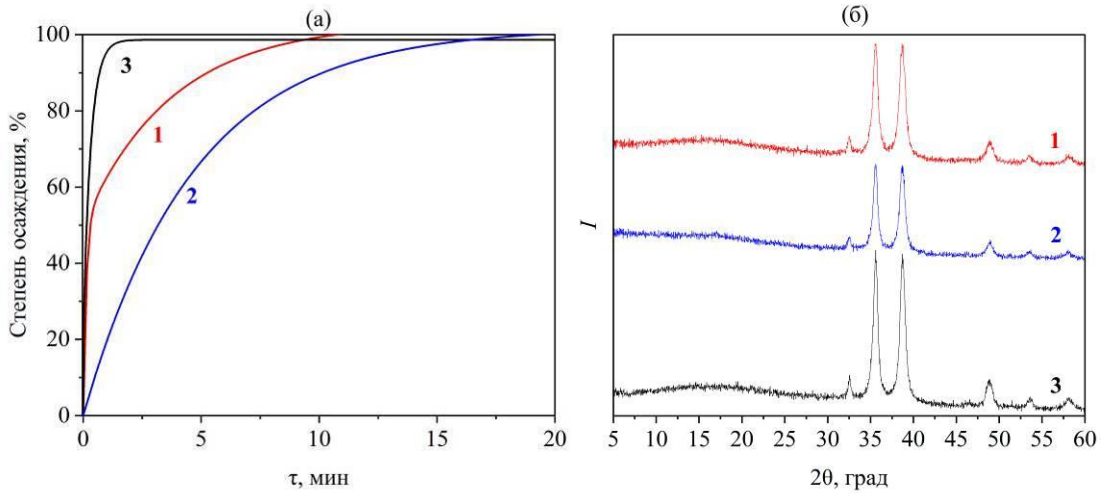


Рисунок 7 – Изменение степени анионообменного осаждения Cu^{2+} со временем при 60 °С (а) и рентгенограммы полученных продуктов 1-3 (б) при проведении синтеза из 1 – хлорида, 2 – сульфата и 3 – нитрата меди

Однако в отличие от анионообменного осаждения при Т = 23 °С, где образовывались голубые осадки, при повышенной температуре независимо от природы аниона исходной соли наблюдалось формирование продукта черного цвета, представляющего собой, по данным РФА, хорошо окристаллизованный оксид меди (II) (тенорит, JCPDF №70-6829) (рисунок 7б, таблица 4), не содержащий, согласно данным ИК-спектроскопии (см. приложение А), анионов исходных солей.

Этот результат является довольно неожиданным, поскольку дегидратация гидроксида меди с образованием смесей $Cu(OH)_2$ и CuO протекает, как правило, в сильнощелочной среде (pH>10) и при высокой температуре (>80°С) [157-159], а pH в ходе анионообменного осаждения равен 6–7, а температура - 60°С. Однако следует учитывать, что вследствие диссоциации функциональных групп локальное значение щелочности вблизи поверхности зерна анионита в ОН-форме, а также в окружающей зерно пленке существенно отличается от ее величины в объеме раствора и может достигать весьма высоких значений pH>11 [129]. Возможно также образование поверхностных гидроксокомплексов меди с противоионами анионита [160]. Это способствует созданию условий для дегидратации

первоначально образовавшегося гидроксида меди и формирования после отслаивания в растворе наночастиц CuO:

$$\text{-Cu–OH–Cu–OH-} \rightarrow \text{-Cu–O–Cu–(H}_2\text{O)} \rightarrow (\text{CuO})_n + \text{H}_2\text{O}. \quad (12)$$

Таблица 4 – Условия и результаты анионообменного осаждения Cu^{2+} (время процесса – 20 мин, температура – 60°C)

Образец	Анион исходной соли	Фазовый состав	Параметры элементарной ячейки, Å			Размер ОКР, нм	Выход продукта, %
			a	*b*	*c*		
1	Cl^-	CuO (C12/*c*1)	4,692 ± 0,002	3,427 ± 0,002	5,123 ± 0,004	14,1 ± 0,2	97,0 ± 0,6
2	SO_4^{2-}		4,682 ± 0,002	3,423 ± 0,001	5,137 ± 0,002	16,8 ± 0,2	96,0 ± 0,6
3	NO_3^-		4,698 ± 0,002	3,426 ± 0,002	5,129 ± 0,003	16,5 ± 0,2	98,0 ± 0,4

3.2.2 Влияние добавок полисахаридов

Как показано ранее [148,161,163], легко отслаивающийся от зерен анионита осадок образуется при проведении анионнообменного осаждения в присутствии полисахарида декстрана-40 (40 кДа), который, к тому же, предотвращает агломерацию и агрегацию частиц. На рисунке 8а представлено изменение степени анионообменного осаждения Cu^{2+} со временем в присутствии декстрана-40 при 60 °C. Независимо от природы аниона используемой соли скорость процесса анионообменного осаждения Cu^{2+} довольно высока: степень осаждения 98% достигается уже через 15 мин. Максимальная скорость наблюдается при использовании нитрата меди(II), что не согласуется с рядом селективности сильноосновных анионитов [132, 163] и, вероятно, объясняется тем, что и в данном случае лимитирующей стадией анионообменного осаждения является не ионный обмен из растворов, а процесс формирования и отслаивания осадка [164-166].

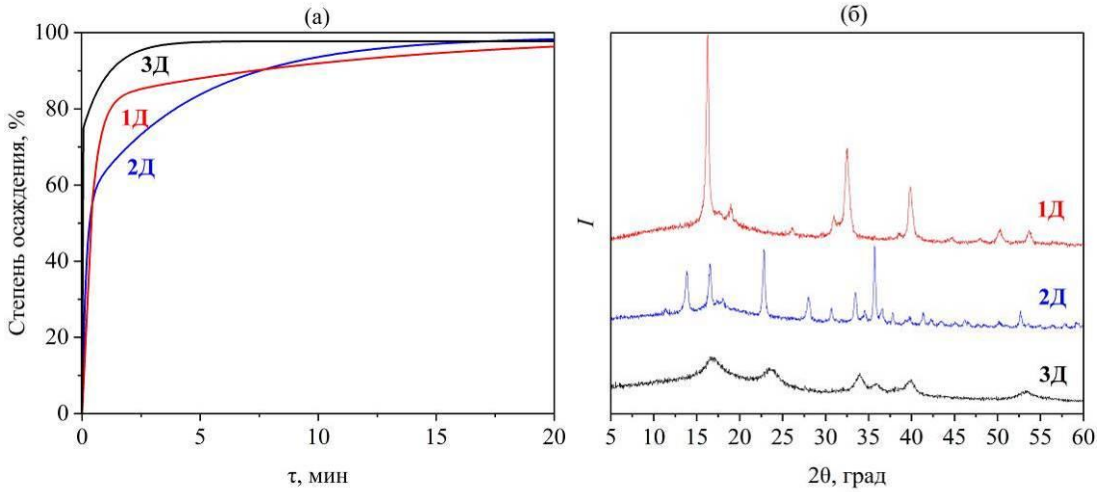


Рисунок 7 – Изменение степени анионообменного осаждения Cu^{2+} в присутствии декстрана со временем при 60 °С (а) и рентгенограммы полученных продуктов 1Д-3Д (б): 1Д - $Cu_2Cl(OH)_3$ (паратакамит, JCPDF №87-679), 2Д - $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ (брошантит, JCPDF №87-454), 3Д - $Cu(OH)_2$ (спертиниит, JCPDF №80-656).

Продукты анионообменного осаждения, полученные в присутствии декстрана-40, имели различную окраску: из хлорида меди(II) образовывался бледно-зеленый осадок, из сульфата меди(II) – изумрудно-зеленый и из нитрата меди (II) бледно-голубой. Согласно данным РФА (рисунок 8б, таблица 5), в случае осаждения из растворов хлорида и сульфата меди образуются хорошо окристаллизованные гидроксосоли $Cu_2Cl(OH)_3$ (паратакамит, JCPDF № 87-679) и $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ (брошантит, JCPDF № 87-454), а при осаждении из нитрата меди происходит формирование слабоокристаллизованной фазы $Cu(OH)_2$ (спертиниит, JCPDF № 80-656).

Таблица 5 – Условия и результаты анионообменного осаждения Cu^{2+} в присутствии декстрана (время процесса – 20 мин, температура – 60°C)

Образец	Анион исходной соли	Фазовый состав продукта	Параметры элементарной ячейки, Å			Размер области когерентного рассеяния, нм
			a	*b*	*c*	
1Д	Cl^-	$Cu_2Cl(OH)_3$ (*R*-3)	6,825 ± 0,002	–	14,048 ± 0,004	20,1 ± 0,4
2Д	SO_4^{2-}	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$ (*P*121/*a*1)	13,128 ± 0,003	9,828 ± 0,002	6,018 ± 0,001	50,5 ± 1,4
3Д	NO_3^-	$Cu(OH)_2$ (*Cmc*21)	2,951 ± 0,003	10,611 ± 0,002	5,304 ± 0,001	6,2 ± 0,1

Таким образом, в присутствии декстрана-40 формируется не оксид меди, а её гидроксид или основные соли, т.е. дегидратации продукта анионообменного осаждения не происходит. На основании нашего предыдущего исследования [161], мы предполагаем, что причиной этого является образование декстраном поверхностных комплексов с гидроксидом или основными солями Cu^{2+}, что препятствует их дегидратации. Взаимодействие депротонированного декстрана (D_x^-) с ионами Cu^{2+} описано, в частности, в работе [167], где установили, что при pH > 7 образуются стабильные комплексы состава CuD_xOH (константа устойчивости порядка 10^{15}–10^{17}).

Формирование основных солей, а не гидроксида в случае осаждения из хлорида и сульфата меди можно объяснить следующим образом. Анионы раствора в силу сильной координации с металлом могут переходить в фазу осадка (входят в состав двойного электрического слоя) на ранних стадиях процесса гидролиза, образуя молекулярные прекурсоры с анионами во внутренней сфере, термодинамика и кинетика процессов оляции и оксоляции которых значительно отличается. Если электроотрицательность аниона больше, чем у молекулы воды (2,49), то за счет смещения электронной

плотности от H_2O к аниону степень ионности связи металл–анион увеличивается, что приводит к ее разрыву, анион исключается из внутренней сферы комплекса. В обратном случае увеличивается степень ковалентности связи металл–анион, анион остается во внутренней координационной сфере металла [168]. Наиболее высокой электроотрицательностью обладают нитрат-ионы (2,76), поэтому они исключаются из фазы осадка. Электроотрицательность хлорид-ионов (2,4) меньше, чем у воды, поэтому формируется фаза Paratacamite ($[Cu_2Cl(OH)_3]$, $K_{sp} = 10^{-34}$), а электроотрицательность HSO_4^- близка к таковой для воды (2,6), что приводит к образованию Brochantite ($[Cu_4SO_4(OH)_6]$, $K_{sp} = 10^{-68}$).

Таким образом, в ходе анионообменного осаждения ионов меди(II) в зависимости от условий формируются продукты разного состава: основные соли, гидроксид или оксид меди, которые могут быть использованы как активные прекурсоры в процессах образования сложнооксидных материалов или для получения стабильных концентрированных гидрозолей.

3.3 Получение гидрозолей наночастиц CuO и исследование их оптических и электронных свойств

Гидрозоли наночастиц оксида меди (образец 3, таблица 2) получали по методике, представленной в п. 2.4.7. В ряде опытов использовали стабилизатор — монозамещённый цитрат натрия (NaH_2cit), являющийся эффективным комплексообразователем, способным к формированию устойчивых в широком диапазоне pH поверхностных комплексов [169, 170]. В работах [171, 172], успешное применение низкомолекулярных карбоновых кислот для контроля стабильности и реологических свойств коллоидных дисперсий оксидов металлов объясняют их хорошей адсорбцией на границе раздела оксид–вода. Связь с поверхностью, как правило, осуществляется посредством карбоксильных групп, поэтому степень адсорбции зависит от их количества: монокарбоксилат < дикарбоксилат < трикарбоксилат. Лимонная

кислота содержит три карбоксильные группы, поэтому она и ее соли часто используются в качестве стабилизаторов.

В таблице 6 приведены результаты исследования агрегативной и седиментационной устойчивости гидрозолей CuO. Можно заметить, что достаточно устойчивые гидрозоли были получены даже в случае отсутствия в системе стабилизатора: коагуляция частиц не наблюдалась в течение месяца. Это можно объяснить присутствием на поверхности оксида меди ОН-групп, что обусловлено хемосорбцией молекул воды, диссоциация которых (по основному типу) обеспечивает наблюдаемое положительное значение дзета-потенциала, поскольку точка нулевого заряда для оксида меди находится в районе pH=9,5 [173,174].

Таблица 6 – Результаты исследования агрегативной и седиментационной устойчивости гидрозолей CuO (образец 3, таблица 4)

Термообработка CuO	Стабилизатор	Гидродинамический диаметр, нм		ζ-потенциал, мВ		Отсутствие признаков коагуляции в течение	pH	
		Через 1 день	> 3 мес.	Через 1 день	> 3 мес.		Через 1 день	> 3 мес.
Отсут.	Отсут.	192	2354	29,9	24,2	1 мес.	6,8	6,7
350 °C		1338	-	15,9	-	≤1 ч	7,1	-
Отсут.	NaH_2cit	245	366	-31,1	-30,6	~3 мес.	6,5	6,4
350 °C		1181	-	-24,7	-	≤2 ч	6,7	-

Наличие ОН-групп на поверхности наночастиц CuO подтверждается данными ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 8): широкая полоса поглощения в области 3000 - 3600 $см^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям поверхностных ОН-групп. В случае удаления поверхностного ОН-слоя наночастиц CuO в ходе прокаливания при 350 °C (рисунок 9, кривая 2) агрегативная и седиментационная устойчивость получаемых гидрозолей резко снижалась. Отнесение остальных полос поглощения представлены в таблице 7.

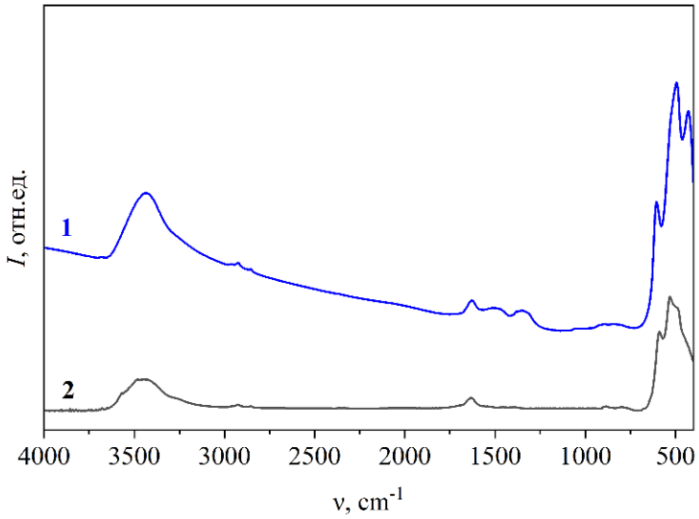


Рисунок 9 – ИК-Фурье-спектры образца CuO (образец 3, таблица 2) до (кривая 1) и после термобработки (кривая 2) при 350 °C

Таблица 7 – Отнесение полос поглощения по данным ИК-Фурье спектроскопии

Волновое число, $см^{-1}$	Отнесение полос поглощения
2850–2925 $см^{-1}$	валентные колебания C–H-групп, источником которых, по всей видимости, являются продукты деградации анионит
1628–1630	деформационные колебания адсорбированной воды H_2O
1465	CO_3^{2-}, образовавшиеся в результате адсорбции углекислого газа
1383	
~605, ~500, ~430	валентные колебания $\bar{\upsilon}$(Cu–O).

Добавка NaH_2cit приводит к получению более стабильных гидрозолей: коагуляция не наблюдается более 3 месяцев. При этом происходит изменение знака ζ-потенциала, что связано с адсорбцией цитрат-анионов на поверхности частиц. Поскольку pH коллоидного раствора при этом немного снижается (6,5), можно предположить дальнейшую диссоциацию аниона H_2cit^-. Высокое

значение ζ-потенциала вкупе с адсорбцией крупных органических молекул способствуют агрегативной (средний гидродинамический диаметр 245 нм, индекс полидисперсности (PDI) не превышает 0,3) и седиментационной устойчивости полученных гидрозолей CuO. Они сохраняют свою стабильность при концентрации 5 г/л в широком диапазоне pH 5–11 (рисунок 10, таблица 6) в течение более 3 мес. в отличие от золей, не стабилизированных цитратом, которые коагулируют при pH > 9 (при достижении т.н.з).

Как видно из данных таблицы 6, после частичного удаления гидроксильного покрова поверхности наночастиц в ходе термообработки при 350 °C получения стабильных гидрозолей даже в присутствии цитрат-ионов достичь не удается. Вероятно, эффективная адсорбция цитрат-ионов осуществляется путем замещения поверхностных ОН-групп, и их высокая поверхностная концентрация необходима для образования стабильных поверхностных комплексов с H_2cit.

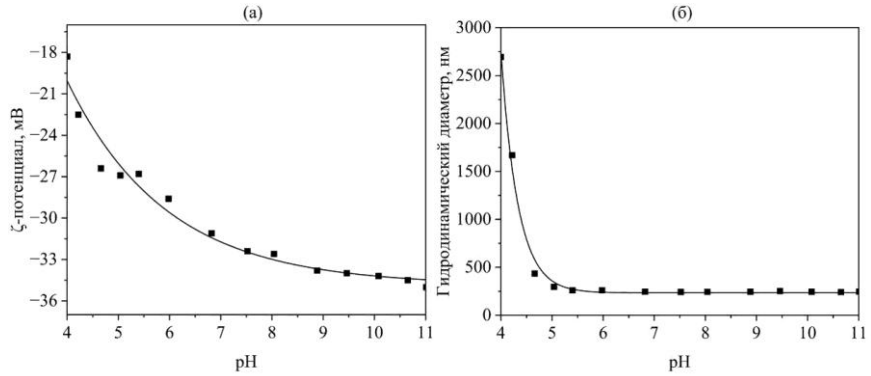


Рисунок 10 – Зависимости гидродинамического диаметра (а) и ζ -потенциала (б) наночастиц CuO (образец 3, таблица 4), стабилизированных монозамещенным цитратом натрия, от величины pH

Согласно данным ПЭМ (рисунок 11 а,б), образец CuO, стабилизированный монозамещённым цитратом натрия, представляет собой субмикронные агломераты перьеобразной формы, которые, вероятно, состоят из частиц меньшего размера. Сравнение картины микродифракции электронов (рисунок 11 в) с симулированной в ПО SingleCrystal в режиме порошковой дебаеграммы (рисунок 11 г) подтверждает образование тенорита.

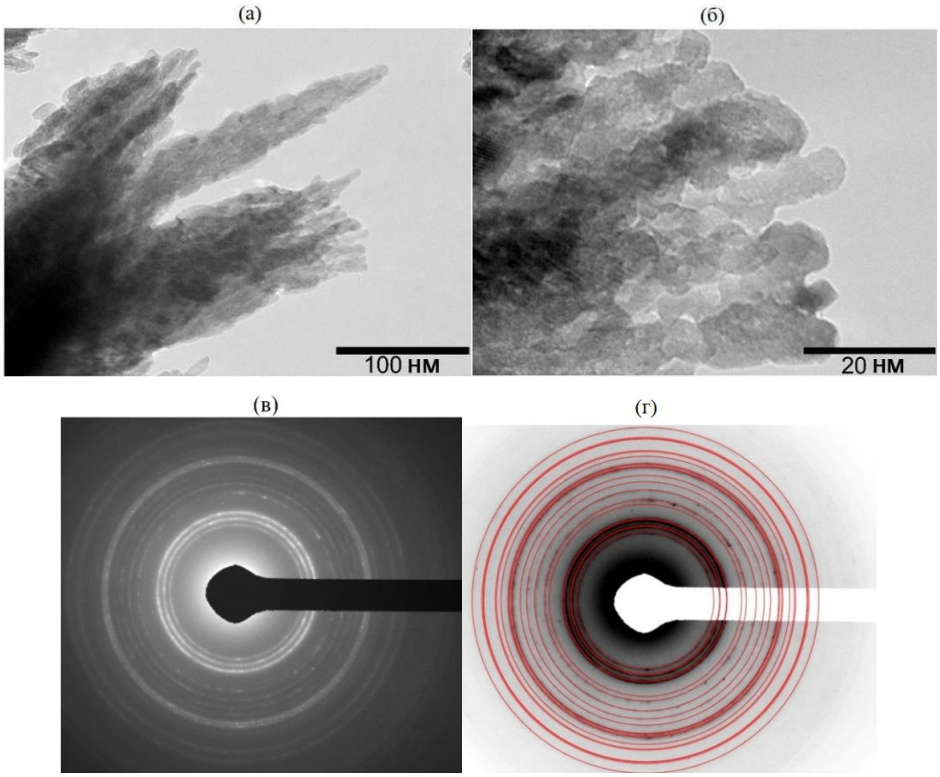


Рисунок 10 – Микрофотографии (ПЭМ) (а,б) и электронная микродифракция (в – экспериментально полученная картина электронной микродифракции, г – симуляция порошковой электронограммы) для частиц CuO)

На оптическом спектре гидрозоля оксида меди(II) (рисунок 12а) наблюдается область поглощения от 300 до 600 нм, связанная с процессами диффузного рассеяния и экситонными переходами в полупроводниках [175].

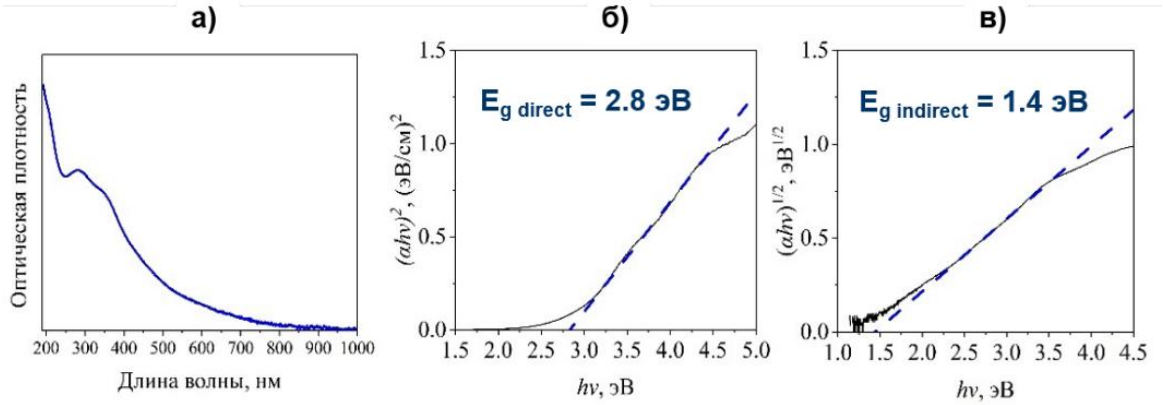


Рисунок 12 – Оптический спектр поглощения гидрозоля наночастиц CuO (а) и графики Таука (б,в) для определения ширины запрещенной зоны

Поскольку в литературе нет однозначного мнения по поводу того, является оксид меди(II) прямозонным или непрямозонным полупроводником [59–64], в настоящей работе ширина запрещенной зоны E_g в синтезированных наночастицах была определена по спектрам поглощения в области 300–800 нм как для прямых (зависимость $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$), так и для непрямых (зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$) межзонных переходов (рисунок 12 б,в) [176,177]. Она составила 2,80 эВ (для прямого перехода) и 1,44 эВ (для непрямого перехода), что в целом согласуется с литературными данными. Например, авторы [178] приводят значения ширины запрещенной зоны 2,13 эВ (для прямого перехода) и 1,34 (для непрямого перехода), а в работе [179] для прямого перехода найдено E_g = 2,5 эВ. Рассчитанные с применением теории функционала плотности с поправкой Хаббарда (DFT + U) величины E_g для непрямого перехода составляют 1,41 [180] и 1,58 эВ [181]. Однако приведенные авторами значения ширины запрещенной зоны для прямого перехода (1,66 [180] и 1,82 эВ [181]) ниже величин, определенных нами в ходе обработки экспериментальных графиков Таука. Такого рода нестыковки в значениях E_g связаны со сложностью DOS оксидов цветных металлов [182].

Полученные данные позволяют предположить, что оксид меди (II) может представлять интерес для фотокатализа под действием солнечного излучения и создания оптоэлектронных устройств как в моноварианте, так и в составе различных гибридных систем, таких как $CuO@TiO_2$ [179], CuO/ZnO [183], CuO/Au [184] и ZnO–CuO–Au [185].

3.4 Получение наночастиц $CuFe_2O_4$

3.4.1 Выбор температуры прокаливания

До настоящего времени самым распространенным способом получения феррит-шпинелей остается твердофазный метод, в котором исходная смесь оксидов многократно перетирается и подвергается длительному высокотемпературному обжигу. В то же время, при использовании осаждения из растворов достигается смешение компонентов на молекулярном уровне, что

обеспечивает формирование гомогенных по структуре и составу продуктов при гораздо более низких температурах и существенно меньшем времени термообработки, однако в процессе анионообменного осаждения может происходить загрязнение продукта анионами вследствие образования основных солей. С целью получения реакционноспособных прекурсоров, не содержащих примесных анионов и имеющих стехиометрический состав, проводили анионообменное соосаждение ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} из нитратных солей в присутствии декстрана-40 по методике, представленной в п 2.4.2 (таблица 1, первая строка). Для сравнения там же представлены результаты синтеза феррита меди в отсутствии полисахарида.

Согласно данным дифференциального термического и термогравиметрического анализа (ДТА-ТГА) и ИК-спектроскопии отходящих газов (рисунок 13), в полученном образце присутствует небольшое количество адсорбированного полисахарида, который полностью разлагается в температурном интервале 200–300°С с образованием воды и углекислого газа.

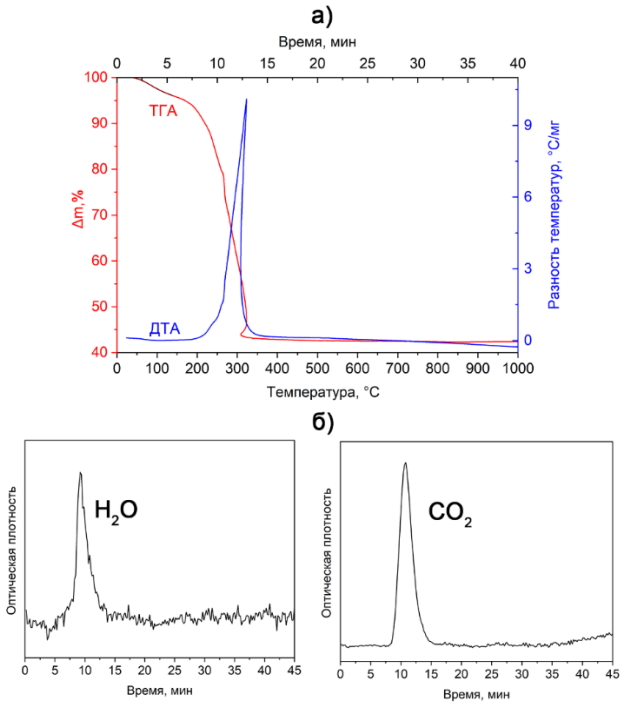


Рисунок 13 – Кривые ТГА-ДТА (а) и зависимости оптической плотности газов (б), выделяющихся при термическом анализе, от времени для совместно осажденных гидроксидов меди (II) и железа (III)

В целом, процесс термического разложения прекурсора заканчивается при температуре > 400 °C, температуру ферритообразования определяли экспериментальным путем, прокаливая образцы при температурах 600–900 °C.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рисунок 14, таблица 8), независимо от условий осаждения после прокаливания при 600 и 700 °C продукты еще содержат непрореагировавшие CuO и Fe_2O_3. Образование монофазного феррита меди наблюдается после 1 ч отжига при 800 °C, причем при повышении температуры до 900 °C в образце, полученном с использованием декстрана, вновь наблюдаются незначительные (1-2 %) количества оксидных фаз. Причины этих изменений обсуждаются ниже (п 3.3.3.1). Таким образом, в последующих опытах продукты осаждения прокаливали при 800°C.

Таблица 8 - Параметры ячейки и количественный фазовый состав, уточненный при помощи метода Ритвельда, для образов, полученных после прокаливания при 600, 700, 800 и 900 °C в течение 1 часа

Полисахарид	Температура прокаливания прекурсора, °C	t-$CuFe_2O_4$			c-$CuFe_2O_4$		CuO	Fe_2O_3
		a	c	ω, wt%	a	ω, wt%	ω, wt%	ω, wt%
-	600	6,021± 0,002	8,294± 0,001	57±3	8,384± 0,002	15±3	4±1	24±3
Декстран-40		5,857± 0,001	8,584± 0,002	62±1	8,384± 0,002	28±2	-	10±1
-	700	5,850± 0,002	8,578± 0,003	69±8	8,378± 0,002	11±2	20±4	-
Декстран-40		5,845± 0,002	8,623± 0,001	76±2	8,378± 0,002	15±2	9±2	-
-	800	5,851± 0,001	8,596± 0,001	76±2	8,390± 0,001	24±2	-	-
Декстран-40		5,876± 0,001	8,545± 0,001	67±2	8,387± 0,001	33±2	-	-
-	900	5,851± 0,001	8,596± 0,001	78±3	8,390± 0,001	22±2	-	-
Декстран-40		5,876± 0,001	8,545± 0,001	33,6± 0,9	8,387± 0,001	62,7± 0,9	1,4± 0,3	2,3± 0,7

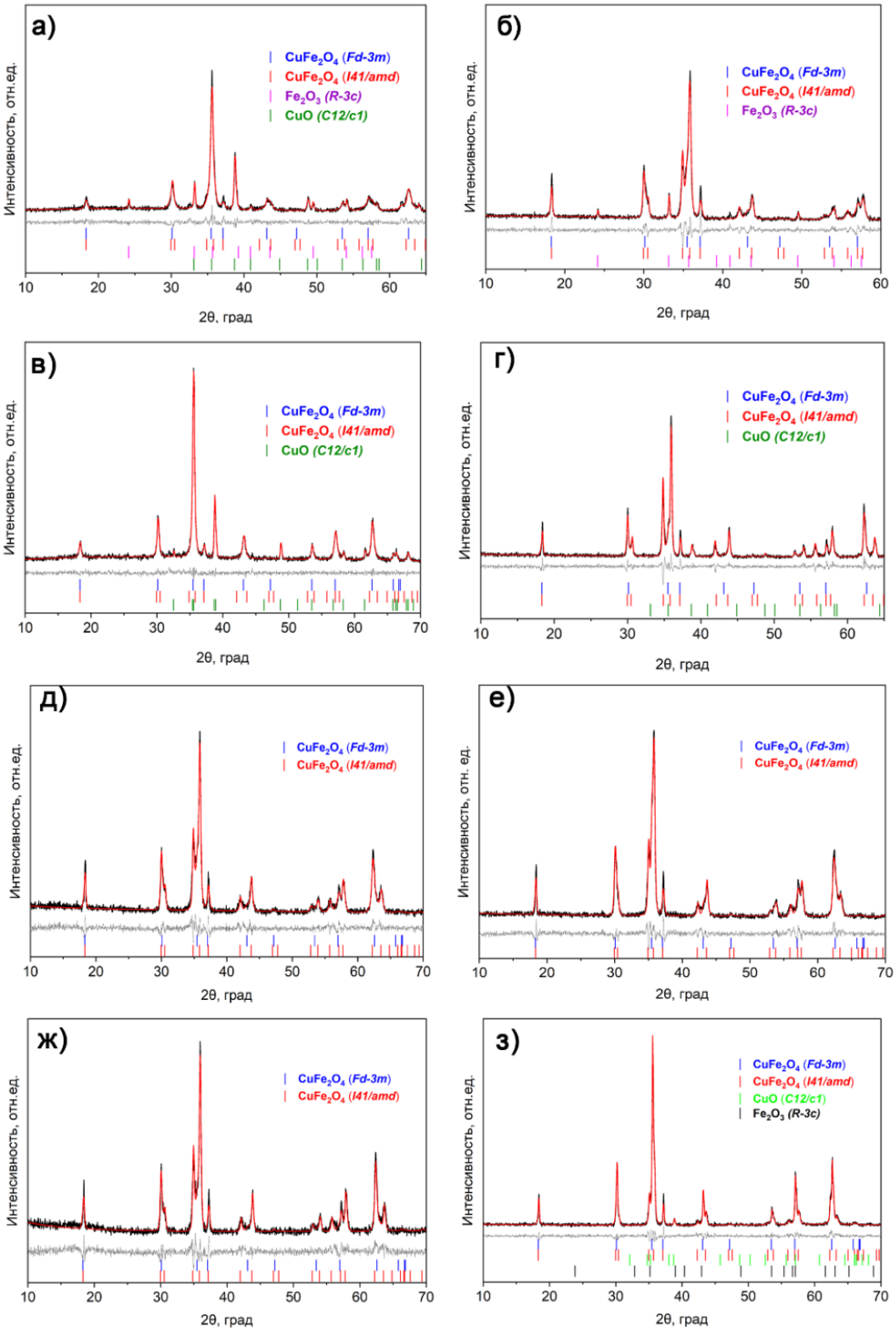


Рисунок 14 – Рентгенограммы образцов, полученных без полисахарида (а,в,д,ж), с декстраном-40 (б,г,е,з) при 600 ºС (а,б), 700 ºС (в,г), 800 ºС (д,е), 900 ºС (ж,з), а также результаты уточнения профиля по методу Ритвельда (красная линия) и разностная кривая (светло-серая линия).

3.4.2 Влияние природы полисахарида на размер наночастиц $CuFe_2O_4$

Как было показано ранее [161,162], в ходе анионообменного осаждения можно регулировать размер получаемых частиц, используя полисахариды для предотвращения агломерации и агрегирования. В данной работе с этой целью применяли растворы полиглюканов и полифруктанов с молекулярными массами от 5000 до 70000 Да (инулин, декстран-40 и декстран-70). Поскольку на кинетику массообменных процессов, к которым относится анионообменное осаждение, а также на полноту разделения фаз существенное влияние оказывает вязкость среды, мы использовали различные концентрации растворов полисахаридов (декстран-40 – 10 мас. %, декстран-70 – 6 мас. %, инулин – 30 мас. %), которые при этом имели одинаковую кинематическую вязкость 5×10^{-6} $м^2/с$. Предварительно было показано, что такое значение вязкости не осложняет протекание ионного обмена и последующего разделения фаз. Зависимость степени осаждения от времени при 60°C представлена на рисунке 15. При добавлении декстрана-40 и инулина или в отсутствии полисахаридов осаждение происходило довольно быстро: удельная электропроводность реакционных растворов резко снижалась практически до нуля в течение 10 мин, а степень осаждения достигала 99%. В то же время добавление декстрана-70 резко снижало скорость процесса, что может быть связано с блокировкой поверхности анионита осадком, обладающим большими адгезионными свойствами.

Полученные продукты осаждения были рентгеноаморфными, а их фазовый состав (рисунок 16, таблица 9) после отжига зависел от типа полисахарида (полиглюкан или полифруктан) и его молярной массы.

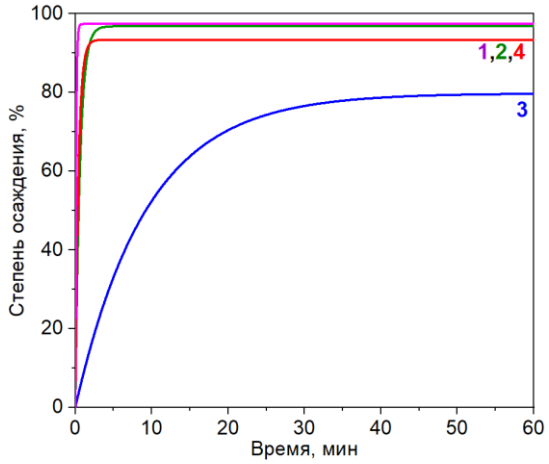


Рисунок 15 – Изменение степени осаждения гидроксидов металлов от времени; 1 – декстран-40, 2 – инулин, 3 – декстран-70, 4 – без полисахаридов

Образец, полученный в присутствие декстрана-70, содержал примеси гематита из-за нестехиометрии исходного материала. Выход продукта в этом случае составил всего 80 %, а молярная доля металлов в смоле достигла 9,8 %. В то же время, добавление декстрана-40 снижало содержание металлов в фазе анионита (2 %) и обеспечивало высокий выход продукта (98 %). Этот результат можно объяснить различным количеством адсорбированных полисахаридов на поверхности полученных осадков.

Таблица 9 – Влияние природы полисахарида на синтез и размер наночастиц феррита меди (n_{Cu}/n_{Fe}=0,5 является стехиометричным для феррита меди $CuFe_2O_4$)

Полисахарид	Мольная доля металлов в фазе анионита, %	n_{Cu}/n_{Fe}	Выход продукта, %	Размер частиц (ПЭМ), нм	Фазовый состав после прокаливания
-	3,0	0,5	96,0±0,6	134±23	$CuFe_2O_4$
Декстран-40	2,0	0,5	98,0±0,6	14±3	$CuFe_2O_4$
Декстран-70	9,8	0,4	80,0±1,0	87±24	$CuFe_2O_4$, Fe_2O_3
Инулин	2,5	0,5	97,0±0,6	63±14	$CuFe_2O_4$

Согласно данным ИК-спектроскопии (рисунок 17), полосы поглощения при 2853 и 2923 $см^{-1}$, соответствующие симметричным и асимметричным

колебаниям CH_2-групп полисахаридов, имеют различную интенсивность. Наибольшая адсорбция полисахаридов наблюдается для образца, полученного с использованием декстрана-40 (рисунок 16, кривая 1). В случае осадка, синтезированного в присутствии декстрана-70, содержание органической фазы на поверхности частиц минимально (рисунок 16, кривая 3).

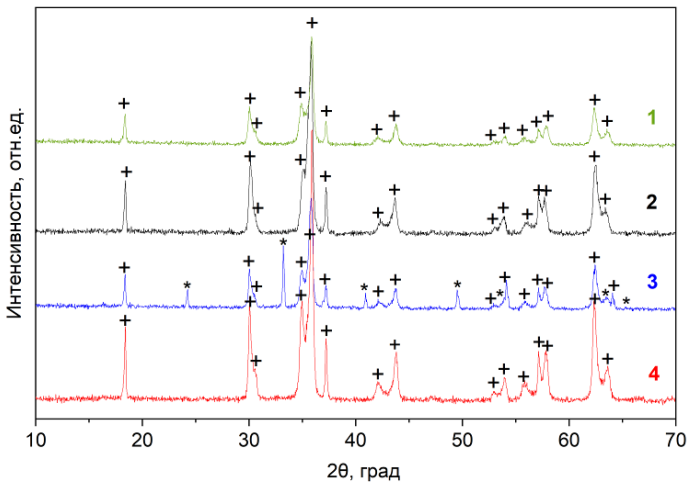


Рисунок 16 – Рентгенофазовый анализ нанопорошков $CuFe_2O_4$ (1- с декстраном-40, 2 – с инулином, 3 – с декстраном-70, 4 – без полисахаридов) + - $CuFe_2O_4$; * - Fe_2O_3

Эффективная адсорбция декстрана-40 и инулина на поверхности наночастиц, повышая их седиментационную устойчивость, приводит к пептизации поверхностного осадка и снижению доли металла в фазе ионита [148,161]. Адсорбированные молекулы полисахаридов полностью удаляются в ходе прокаливания образцов: на ИК-спектре наблюдаются только п.п. 586-590 $см^{-1}$, характерные для структуры феррита (рисунок 17а, линия 5).

Адсорбция полисахарида на поверхности продуктов осаждения влияет также на размер полученных наночастиц феррита меди. Так, по данным ПЭМ, в присутствии декстрана-40 были получены наночастицы феррита меди размером 14±3 нм (рисунок 18), инулина - 63±14 нм, декстрана-70 - 87±24 нм

и без полисахаридов - 134±23 нм, что, вероятно, объясняется различием в скорости агрегации частиц в ходе синтеза [161].

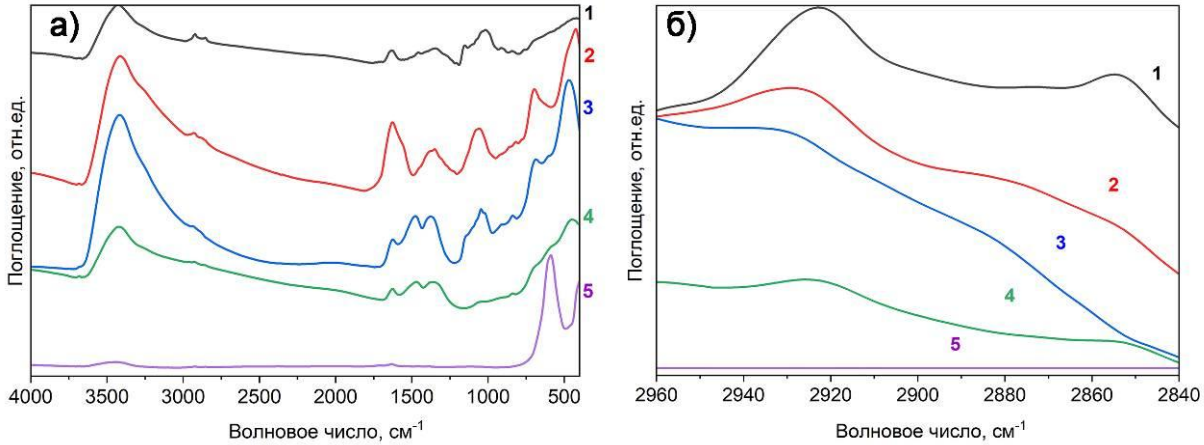


Рисунок 17 − ИК−Фурье спектры в областях 4000-500 $см^{-1}$ (а), 2960-2840 $см^{-1}$ (б) для продуктов анионообменного осаждения, полученных с использованием декстрана-40 (1), инулина (2), декстрана-70 (3), без полисахаридов (4) и образца с добавкой декстрана-40, прокаленного при 800°C (5).

Если поверхность коллоида адсорбирует молекулы полисахаридов, скорость роста частиц ограничивается, а их агломерация снижается. Эффективность адсорбции определяется стабильностью поверхностных комплексов гидроксида металла с полисахаридами [186]. Прочность связывания молекул полисахаридов с поверхностью наночастиц зависит от площади поверхности, доступной для связывания, прочности водородных связей и пространственных барьеров между молекулами полимера. Эти факторы определяются молярной массой полисахарида и конформацией его цепи: полисахариды с низкой молярной массой представлены линейными цепями, в то время как спиральные и глобулярные цепи образованы полисахаридами со средней молярной массой. Уменьшение молярной массы полисахарида приводит к уменьшению количества связей и, следовательно, к снижению стабильности поверхностных комплексов. С другой стороны, глобулы, образованные из

полисахаридов с высокой молярной массой, имеют небольшое пространство, доступное для связывания с поверхностью частицы.

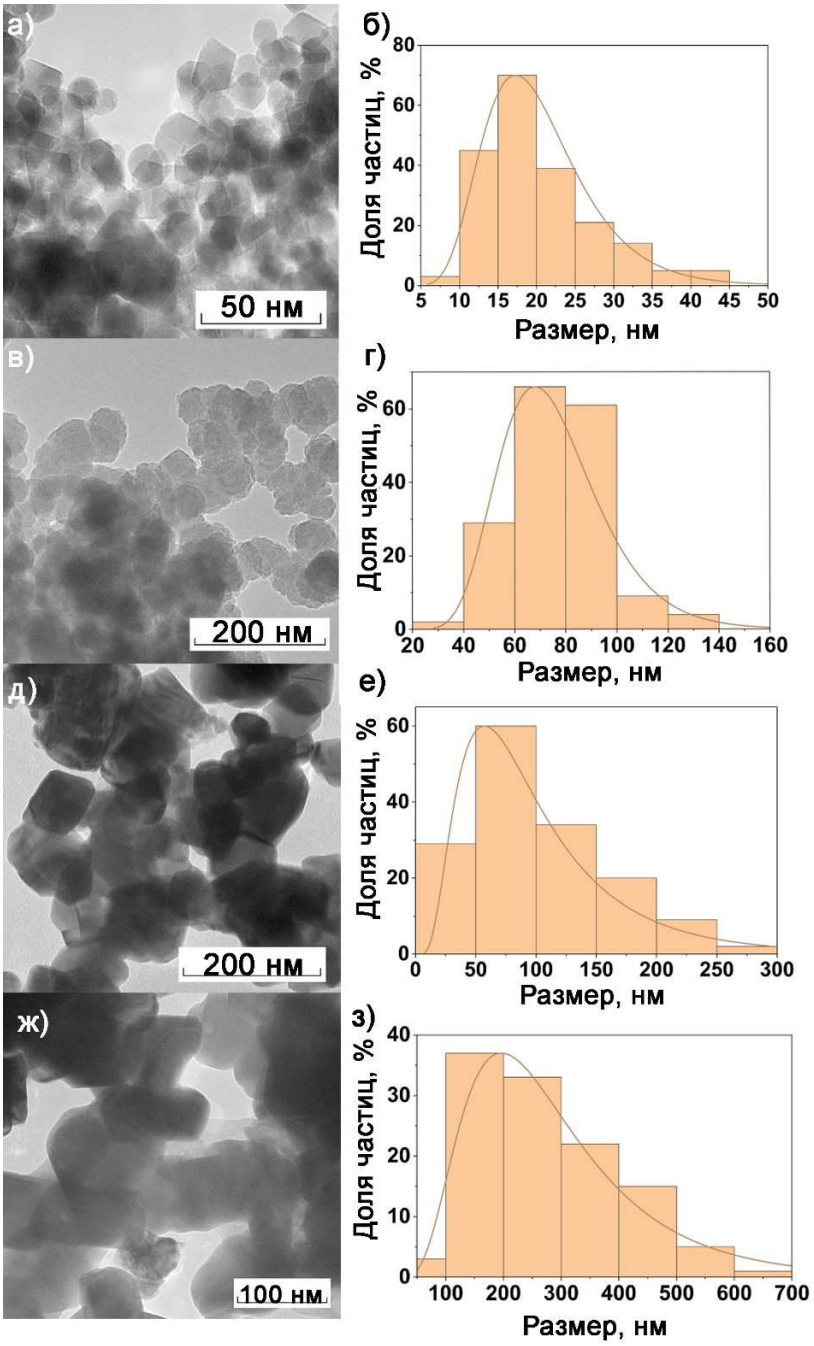


Рисунок 18 − ПЭМ-изображения (левая панель) и диаграммы распределения частиц по размерам (правая панель) для образцов $CuFe_2O_4$, прокаленных при 800°C: (а, б) – получены с использованием декстрана-40; (в, г) – получены с использованием инулина; (д, е) – получены с использованием декстрана-70; (ж, з) – получены без использования полисахаридов.

Таким образом, существует оптимальная длина полисахаридной цепи, которая, как показано в работе [186], приблизительно равна длине окружности наночастицы. Длина окружности частиц размером 14 нм (дзета-потенциал 14±2 мВ при pH = 6,5), полученных в присутствии декстрана-40, соответствует длине цепи полисахарида с молярной массой 40 000 Да. В этом случае формируется наиболее стабильная коллоидная система и образуются частицы с минимальным размером [161, 186]. Эти результаты аналогичны нашему предыдущему исследованию, в котором наночастицы $CoFe_2O_4$ размером 15 нм также были получены в присутствии декстрана-40 [162].

3.4.3 Контроль структурных параметров феррита меди

Как известно, феррит меди может иметь две различные структуры: тетрагональную $I4_1/amd$ (t-$CuFe_2O_4$) и кубическую Fd3m (c-$CuFe_2O_4$). t-$CuFe_2O_4$ проявляет лучшую каталитическую активность, чем c-$CuFe_2O_4$, в то время как c-$CuFe_2O_4$ обладает большим магнитным моментом, чем тетрагональная, из-за повышенной концентрации Cu^{2+} в тетраэдрических положениях [17-20].

Тетрагональная модификация t-$CuFe_2O_4$ является равновесной, она стабильна при комнатной температуре и образуется в результате искажения кубической решетки. Неискаженная кубическая структура феррита меди устойчива при температурах выше 440 °C [12]. Необычное поведение феррита меди объясняется конфигурацией d^9 ионов Cu^{2+}, которая приводит к устранению вырождения орбиталей e_g (dz^2 и $d(x^2 - y^2)$) и проявлению кооперативного эффекта Яна–Теллера, снижающего общую симметрию системы [21].

Однако c-$CuFe_2O_4$ может существовать и при комнатной температуре. В литературе было предложено несколько объяснений этого явления. В некоторых работах [17-20] предполагается, что основным фактором стабильности кубической модификации феррита меди является размер частиц.

НЧ размером менее 15 нм способствуют стабилизации кубической фазы, в то время как более крупные субмикронные и микронные частицы характерны для тетрагонального феррита меди. Наши результаты показывают, что очевидной корреляции между размерами наночастиц и стабильностью кубической фазы нет. Из данных таблицы 1 видно, что, хотя размер частиц варьировался от 14 до 134 нм, содержание кубической фазы было довольно близким (от 22% до 33%). Эти результаты согласуются с полученными в работах [20,22], где также не наблюдалось корреляции между размерным эффектом и содержанием кубической фазы феррита меди**.** В дальнейших экспериментах мы сфокусировались на изучении влияния режима термообработки и состава прекурсора на стабильность c-$CuFe_2O_4$.

3.4.3.1 Влияние температуры термообработки прекурсора на стабильность c-$CuFe_2O_4$

Как показано в литературном обзоре, феррит меди представляет собой обратную шпинель, характеризующуюся наличием ионов меди только в октаэдрических положениях, а железа – как в тетраэдрических, так и в октаэдрических. Результирующее распределение Cu^{2+} и Fe^{3+} может быть представлено следующим образом:

$$(Cu_xFe_{1-x})^A[Cu_{1-x}Fe_{1+x}]^BO_4,$$

где x - параметр инверсии (если x = 0, то шпинель обратная, а если x = 1, то - нормальная.

Распределение атомов Cu между тетраэдрическими и октаэдрическими положениями контролируется термодиффузией и поэтому прежде всего зависит от температуры [15,21]. Высокая концентрация ионов Cu^{2+} на формульную единицу в октаэдрических положениях (1-x > 0,8) приводит к упомянутому выше тетрагональному искажению кубической оси из-за кооперативного эффекта Яна-Теллера. Однако в литературе нет единого мнения по вопросу влияния температуры на модификацию $CuFe_2O_4$. Авторы

[187-189] получали кубическую шпинель при более высокой температуре прокаливания. В [15,19,190], напротив, показано, что при повышении температуры отжига происходит структурное изменение c-$CuFe_2O_4$ → t-$CuFe_2O_4$. В [191] установили, что образование пленок c-$CuFe_2O_4$ не зависит от температуры их прокаливания. В наших экспериментах (таблица 8 и рисунок 14 в п. 3.3) было показано, что при увеличении температуры прокаливания до 900°C содержание кубической фазы увеличивалось в образцах, полученных с использованием декстрана-40, и не изменялось в образцах, синтезированных без полисахарида.

Более детальное исследование зависимости кристаллической структуры феррита меди от температуры проводили *in situ* с помощью высокотемпературной рентгеновской дифракции на дифрактометре X'Expert PRO (PANalytical), оснащенном высокотемпературной камерой HTK 1200N (Anton Paar). Нагревание проводили от 25 до 900 °C со скоростью 50 °C/мин. Рентгенограммы снимали через каждые 100 °C. После 10-минутной выдержки при температуре 900°C образец охлаждали до 25°C. На рисунке 19 показаны фрагменты рентгенограмм в угловом диапазоне 33-37° 2θ, соответствующие кристаллографическому направлению (311) c-$CuFe_2O_4$ с максимальной интенсивностью в интервале температур 400-900°C.

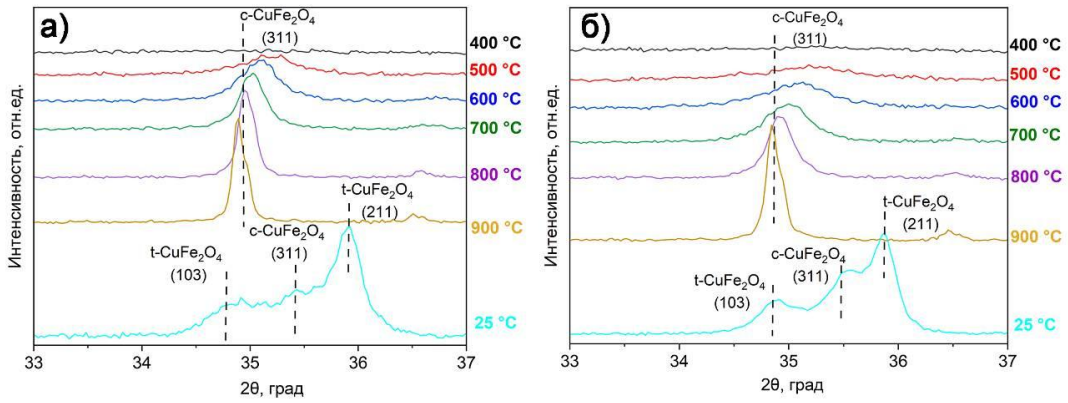


Рисунок 19 − Рентгенограммы образцов при 400-900°C в угловом интервале, соответствующему основному рефлексу кубической шпинели $CuFe_2O_4$; а) без использования полисахаридов б) с использованием декстрана-40

Тип изменения основного рефлекса, соответствующего кубическому ферриту меди с кристаллографическим направлением (311), для обоих образцов совпадает: оба образца демонстрируют низкую степень кристалличности до 500-600 °С и формирование кубической структуры при дальнейшем повышении температуры. Однако кристаллизация образца, полученного с использованием декстрана-40, происходит при более высокой температуре, что вероятно связано с дополнительным «разрыхлением» структуры выделяющимися при разложении полисахаридов газами. При температуре 900 °С в обоих образцах представлена только кубическая фаза феррита меди. При дальнейшем охлаждении часть кубического феррита меди переходит в тетрагональную модификацию, однако около 47 % кубической фазы остается в обоих образцах (таблица 10, рисунок 20). Результаты показывают, что добавление полисахарида, а также размер частиц существенно не влияют на стабильность фазы кубического феррита мед

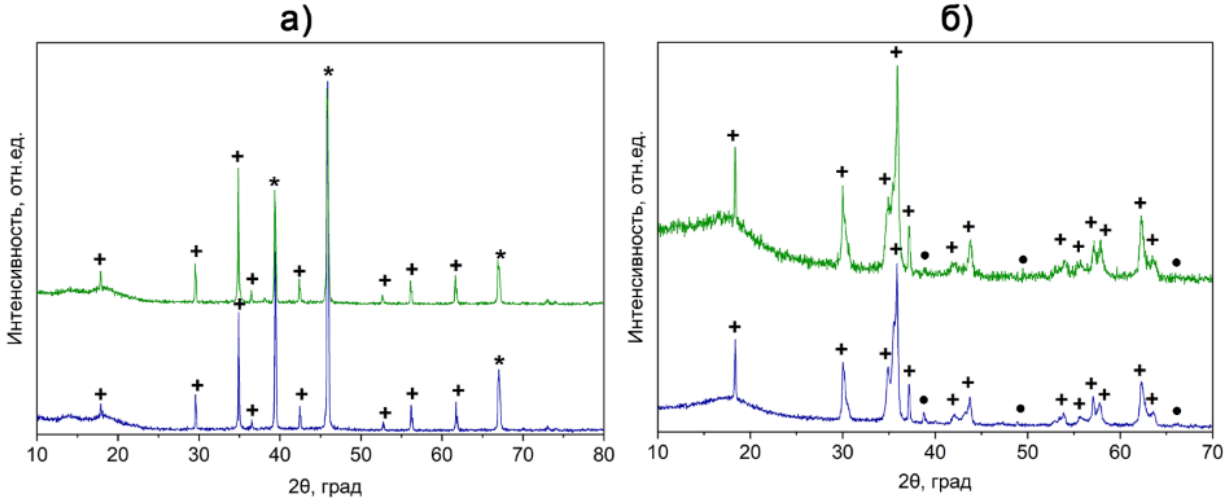


Рисунок 20 − Рентгенограммы образцов, полученных без использования полисахарида(верхняя кривая) и с использованием декстрана-40 (нижняя кривая), при 900 °С (а), после охлаждения (б) с 900 °С до 25 °С со скоростью ~30 °С/мин. + - кубический $CuFe_2O_4$ (Fd-3m); * - Pt (платина) • - CuO

Таблица 10. Фазовый состав образцов 1 и 2 (таблица 8) после высокотемпературных рентгеновских измерений при 900°C и охлаждении до 25 °C

Полисахарид	Температура (°C)	$CuFe_2O_4$ ($I4_1/amd$)			$CuFe_2O_4$ (Fd-3m)		CuO
		a	c	ω, wt%	a	ω, wt%	ω, wt%
-	900	-	-	-	8,476± 0,001	100	-
	25	5,852± 0,001	8,612± 0,001	54±3	8,396± 0,001	45±3	1,0± 0,2
Декстран-40	900	-	-	-	8,484± 0,001	100	-
	25	5,861± 0,001	8,601± 0,001	51±2	8,394± 0,001	47±2	2,0± 0,2

3.4.3.2 Влияние режима охлаждения на структуру феррита меди

Неравновесное распределение атомов меди, характерное для высокотемпературной модификации c-$CuFe_2O_4$, может сохраняться при комнатной температуре в результате быстрого охлаждения образца, что было продемонстрировано в предыдущем разделе. Высокотемпературная рентгеновская дифракционная камера охлаждалась водой со скоростью приблизительно 30 °C/мин. Дополнительные эксперименты с быстрым и медленным охлаждением образца, полученного без полисахарида, представлены в таблице 11. После нагревания до 900 °C в течение 30 мин и 60 минутной выдержки при данной температуре один образец (обозначенный как M, от слова муфель), оставался в печи в течение 7 ч, пока не остыл до 25 °C, а второй образец (обозначенный как З, от слова «закалка») сразу же вынимался из печи и охлаждался на воздухе, достигая комнатной температуры за 7 мин. Изменения температуры образцов представлены на рисунке (рисунок 21). Максимальная скорость охлаждения для образцов З и M составляла 23,3 и 0,1 °C/c соответственно.

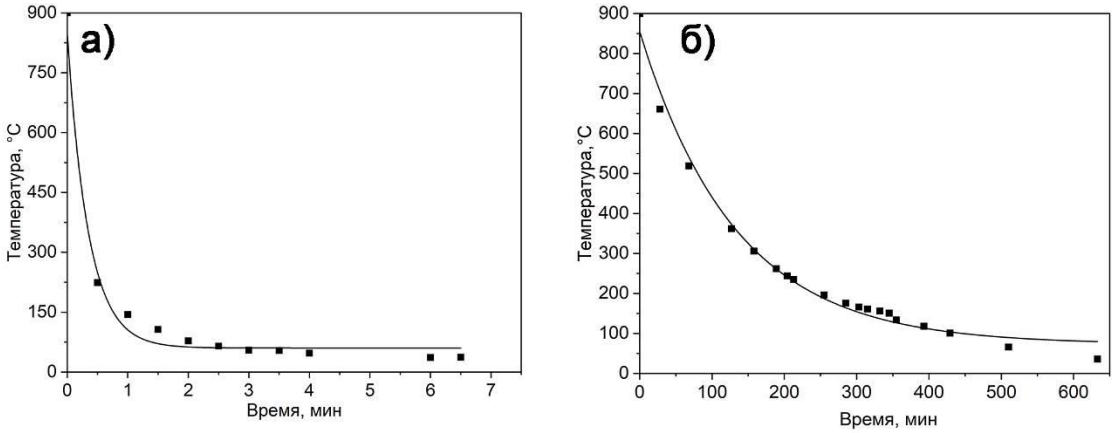


Рисунок 21 − Температура образцов в зависимости от времени:
а – закалка; б – охлаждение в печи

Закалка образцов приводит к значительному увеличению относительного содержания c-$CuFe_2O_4$ (таблица 11, рисунок 22), что согласуется с литературными данными [20,187,188]. Это происходит вследствие стабилизации неравновесного высокотемпературного состояния, при котором катионы меди с равной вероятностью распределяются между тетраэдрическими и октаэдрическими положениями решетки.

Таблица 11 − Количественный фазовый состав, уточненный при помощи метода Ритвельда, для образов различного состава, полученных после прокаливания при 900 °С в течение 1 ч с различным режимом охлаждения

Образец	n(Cu)/n(Fe)	Скорость охлаждения, °С/с	ω (t-$CuFe_2O_4$), %	ω (c-$CuFe_2O_4$), %	ω(CuO), %
М	0,5	0,1	81±2	16±2	3,0±0,2
З	0,5	23,3	67±1	29±1	4,0±0,3
См	0,6	0,1	79 ±2	14±2	7,0±0,4
Сз	0,6	23,3	68±1	23±1	9,0±0,4
Fм	0,4	0,1	84±2	16 ±1	-
Fз	0,4	23,3	55±1	44 ±1	1,0±0,3

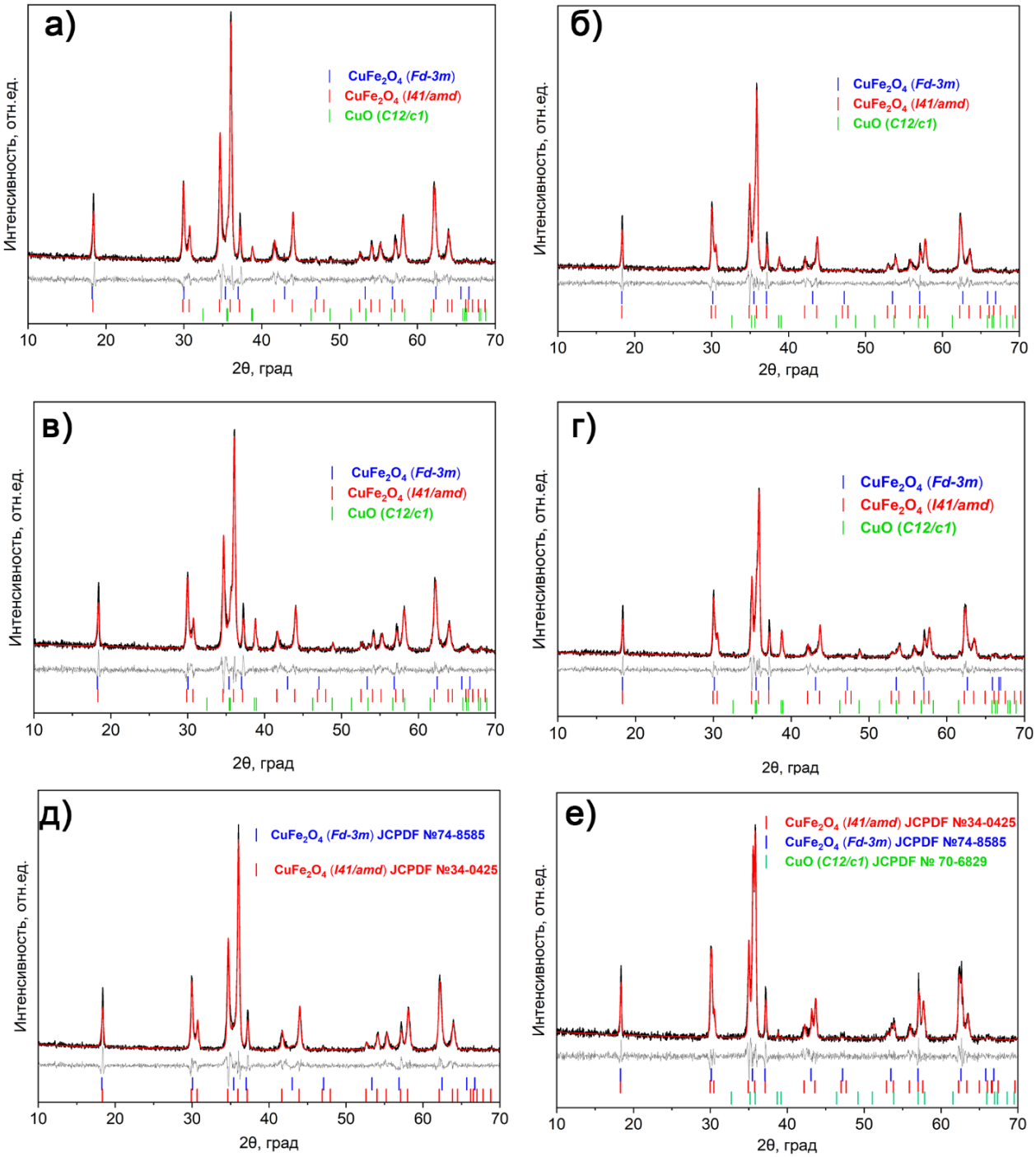


Рисунок 22 − Рентгенограммы образцов (таблица 11): М(а), З(б), См(в), Сз(г), Fм (д), Fз(е), а также результаты уточнения профиля по методу Ритвельда (красная линия) и разностная кривая (светло-серая линия). Вертикальные отметки указывают на Брэгговские пики

Поскольку охлаждение в муфеле происходит достаточно медленно, то этого времени хватает для установления равновесного распределения меди,

что и приводит к тетрагональному искажению [192]. Исходя из проведённого исследования, можно предложить схему промышленного получения наночастиц $CuFe_2O_4$ (см. приложение Б), которая разработана на основе существующего патента [193].

3.4.3.3 Влияние количественного состава на структуру феррита меди

Как показано выше (п. 3.3.1), увеличение температуры прокаливания феррита меди до 900 °C приводит к частичному разрушению его структуры с образованием CuO. В [13] отмечают, что формирование кубической модификации феррита меди часто сопровождается образованием фазы оксида меди (II), что связано с нестехиометричностью c-$CuFe_2O_4$. В данном разделе описано исследование влияния состава прекурсора на формирование структуры феррита меди. Мы синтезировали образцы с нестехиометрическим молярным отношением Cu к Fe: они содержали либо 15%-ный избыток Cu (Cм и Cз), либо 15% избыток Fe (Fм и Fз) (таблиц 11, рисунок 22). Нагрев и охлаждение нестехиометрических образцов проводили, как описано выше: образцы Cз и Fз закаливали, Cм и Fм медленно охлаждали.

Как видно из данных таблицы 11, для всех нестехиометрических образцов получены высокие содержания кубической фазы. Любопытно, что независимо от n(Cu)/n(Fe) образцы содержат моноклинный CuO в качестве дополнительной фазы, в то время как фазы оксида железа не обнаружено даже в случае 15%-ного избытка железа в прекурсоре (образец Fз). Количество CuO коррелирует с относительным содержанием кубического феррита меди, что хорошо согласуется с известными результатами [22,194,195].

В разделе 3.3.3.2 в ходе высокотемпературных рентгеноструктурных измерений было показано, что c-$CuFe_2O_4$ является единственной фазой, наблюдаемой при высоких температурах. Однако при его охлаждении кубические пики уменьшаются и появляется дублет, соответствующий

тетрагональной фазе, и максимумы, характерные для CuO. В работах [196-198] подчеркивают, что для кубического феррита меди характерен дефицит кислорода $CuFe_2O_{4-\delta}$, образующийся в результате его потери при высокотемпературной термообработке исходных материалов. Дальнейший нагрев в диапазоне температур 900-1100°C приводит к его термическому разложению по реакции:

$$CuFe_2O_{4-\delta} = 4\delta Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4 + (1-5\delta)CuFe_2O_4 + 3\delta CuO. \quad (13)$$

Величина δ изменяется в зависимости от парциального давления кислорода и температуры нагрева [188, 197], причем потеря кислорода сопровождается частичным восстановлением Cu^{2+} до Cu^{+} [199]. По мере остывания феррита вторичное окисление приводит к выделению тенорита CuO и образованию феррита меди с дефицитом меди и избытком железа - $Cu_{1-\eta}Fe_{2+\eta}O_4$, где η изменяется в широком диапазоне от 0,04 до 0,5.

Мы предполагаем, что образование феррита меди с избытком железа является причиной отсутствия отдельной фазы оксида железа в образцах Fм и Fз. Эти изменения состава во время отжига инициируют переход Cu^{2+} из октаэдрического в тетраэдрическое положение. Таким образом, стабилизация кубической фазы вызвана не только миграцией Cu^{2+}, но и изменением содержания кислорода. Диффузия кислорода зависит от продолжительности высокотемпературной обработки феррита меди, что не учитывается в большинстве работ, и может быть необратимой, если образцы подвергнуть закалке, или обратимой при низкой скорости охлаждения. Таким образом, закалка не только стабилизирует Cu^{2+} в тетраэдрических положениях, но и способствует увеличению количества кислородных вакансий. Все это является причиной устойчивости нестехиометричного кубического феррита меди при комнатной температуре. В этом же направлении действует и избыток ионов железа в прекурсоре. Синергизм действия указанных факторов иллюстрируется образцом Fз (таблица 11), для которого наблюдается максимальное содержание c-$CuFe_2O_4$.

3.5 Получение и исследование феррита меди (II), замещенного кобальтом

3.5.1 Синтез наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$

Наночастицы феррита меди, замещенного кобальтом $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$, получали при температуре 60 °С по методике, представленной в п. 2.4.2, при значениях x = 0,4; 0,7; 1,0. Как показано на рисунке (рисунок 23), анионообменное осаждение хлоридов железа, кобальта и меди при температуре 60 °С в присутствии декстрана-40 протекает с высокой скоростью: степень осаждения достигает 99 % уже за 15-20 минут, что позволяет получать стехиометрический прекурсор, смешанный на молекулярном уровне.

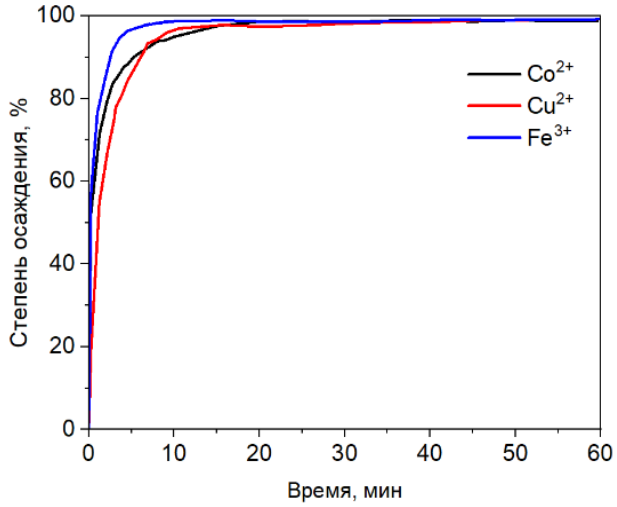


Рисунок 23 − Изменение степени анионообменного осаждения гидроксидов кобальта, железа и меди от времени при 60 ºС в присутствии декстрана-40

Согласно данным ДТА-ТГА (рисунок 24), адсорбированный полисахарид полностью удаляется при отжиге продуктов осаждения при температурах выше 300 °С, что подтверждают результаты спектроскопии отходящих газов (рисунок 24 в,г). Дальнейшую термообработку прекурсоров осуществляли, как было показано в п 3.3, при температуре выше 600 и 800 °С.

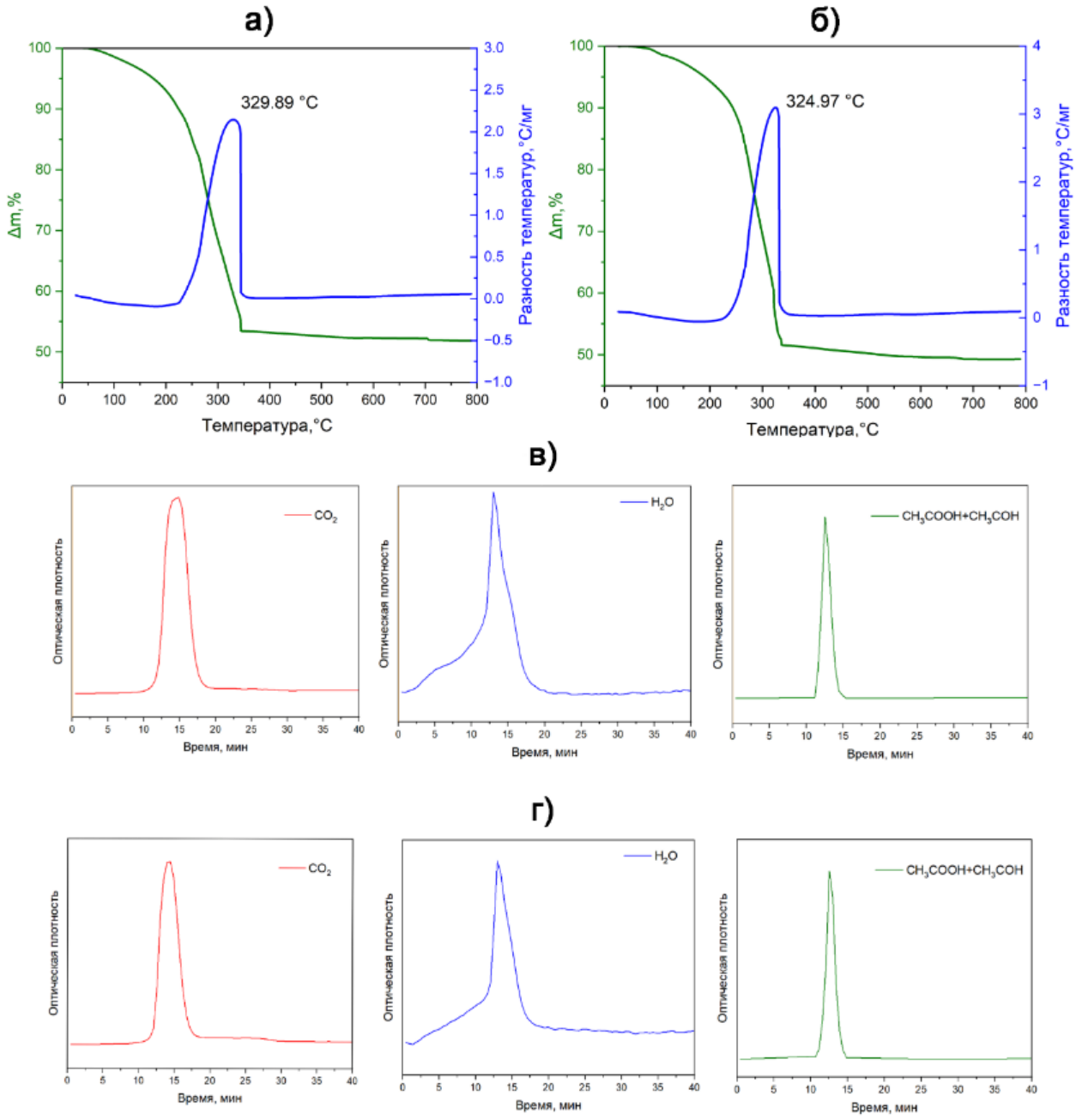


Рисунок 24 − Термограммы (кривые ТГА, ДТА) (а,б) и зависимости оптической плотности выделяющихся газов (в,г) от времени для прекурсоров $Co_{0,4}Cu_{0,6}Fe_2O_4$ (а,в) и $Co_{0,7}Cu_{0,3}Fe_2O_4$ (б,г)

Согласно данным РФА (рисунок 5, таблица 3), уже при 600 °С были получены монофазные образцы смешанных ферритов меди-кобальта состава $Co_{0,7}Cu_{0,3}Fe_2O_4$ (JCPDF №65-0374) и $Co_{0,4}Cu_{0,6}Fe_2O_4$ (JCPDF №65-0377) с кубической структурой (Fd3m). Дополнительных примесных рефлексов не

было обнаружено. Указанный состав ферритов хорошо согласуется с данными по исследованию прекурсоров методом ААС. Поскольку ионные радиусы $Cu^{2+}_{окт.}$ (0,73 Å) и $Co^{2+}_{окт.}$ (0,74 Å) довольно близки, замещение Cu^{2+} ионами Co^{2+} в кристаллической решетке происходит без существенного изменения структуры. Более того, добавление Co^{2+} в структуру феррита меди снижает температуру ферритообразования до 600 °C, а также ингибирует переход c-$CuFe_2O_4$→ t-$CuFe_2O_4$, стабилизируя высокотемпературную кубическую фазу (таблица 12, рисунок 25).

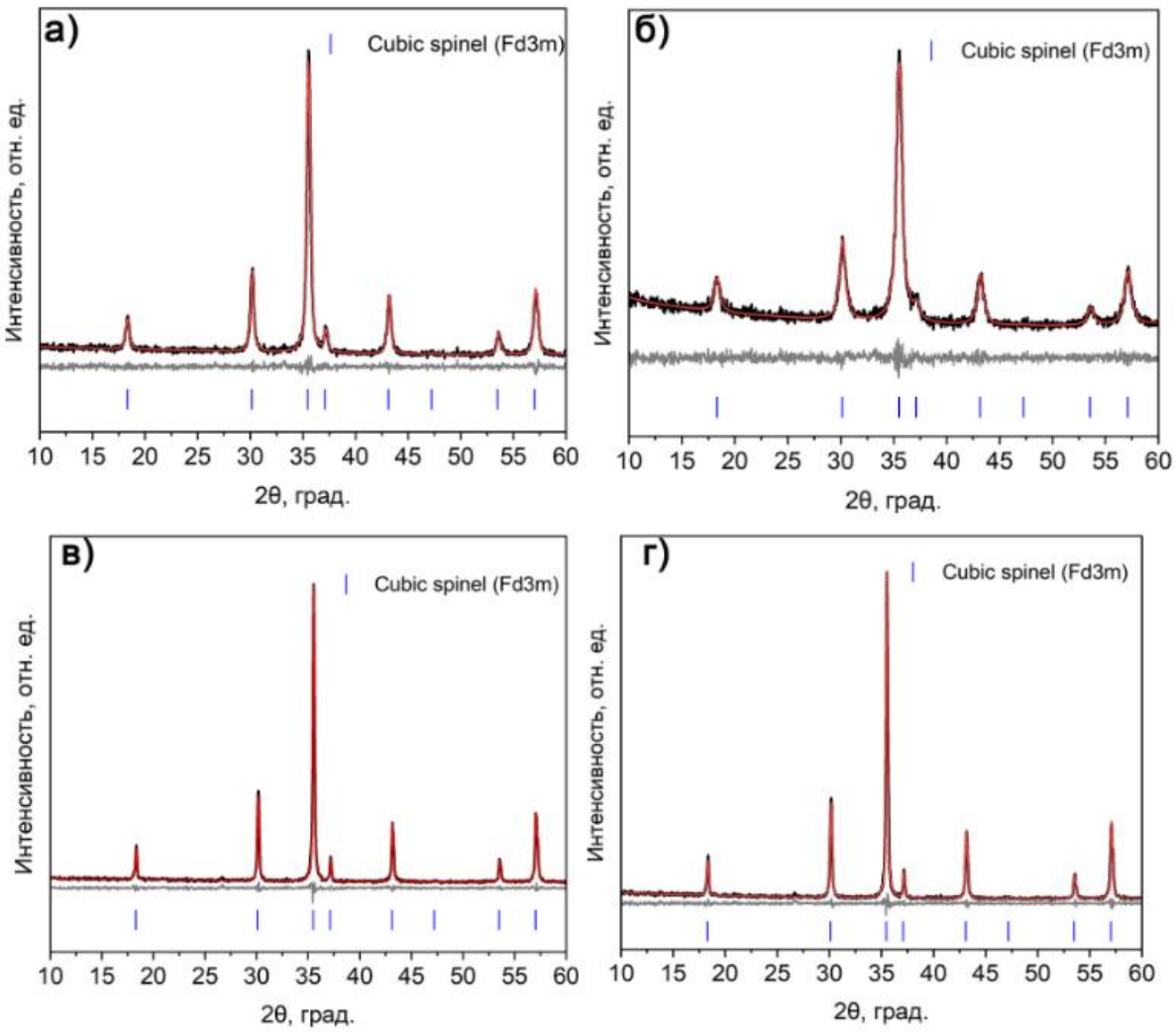


Рисунок 25 − Рентгенограммы образцов $Co_{0,4}Cu_{0,6}Fe_2O_4$ (а,в) и $Co_{0,7}Cu_{0,3}Fe_2O_4$ (б,г), полученных после прокаливания прекурсоров при 600 °C (а,б) и 800 °C (в,г), а также результаты уточнения профиля по методу Ритвельда (красная линия) и разностная кривая (светло-серая линия).

Таблица 12 − Параметры ячейки и количественный фазовый состав, уточненный при помощи метода Ритвельда, для образов, полученных после прокаливания при 600 и 800°C в течение 1 часа

Температура прокаливания прекурсора, °C	x (по данным ААС)	Состав (по данным РФА)	a, Å	V, Å^3	Размер области когерентного рассеяния, нм
600	0.4	$Co_{0,4}Cu_{0,6}Fe_2O_4$	8,382± 0,001	588,9±0,1	30±5
	0.7	$Co_{0,7}Cu_{0,3}Fe_2O_4$	8,378± 0,002	587,9±0,1	25±5
800	0.4	$Co_{0,4}Cu_{0,6}Fe_2O_4$	8,385± 0,001	589,6±0,1	93±10
	0.7	$Co_{0,7}Cu_{0,3}Fe_2O_4$	8,381± 0,001	588,6±0,1	93±11

На рисунке 26 показаны тренд изменения объема кристаллической решетки и сдвиг положения максимума (311) в зависимости от содержания Co^{2+}.

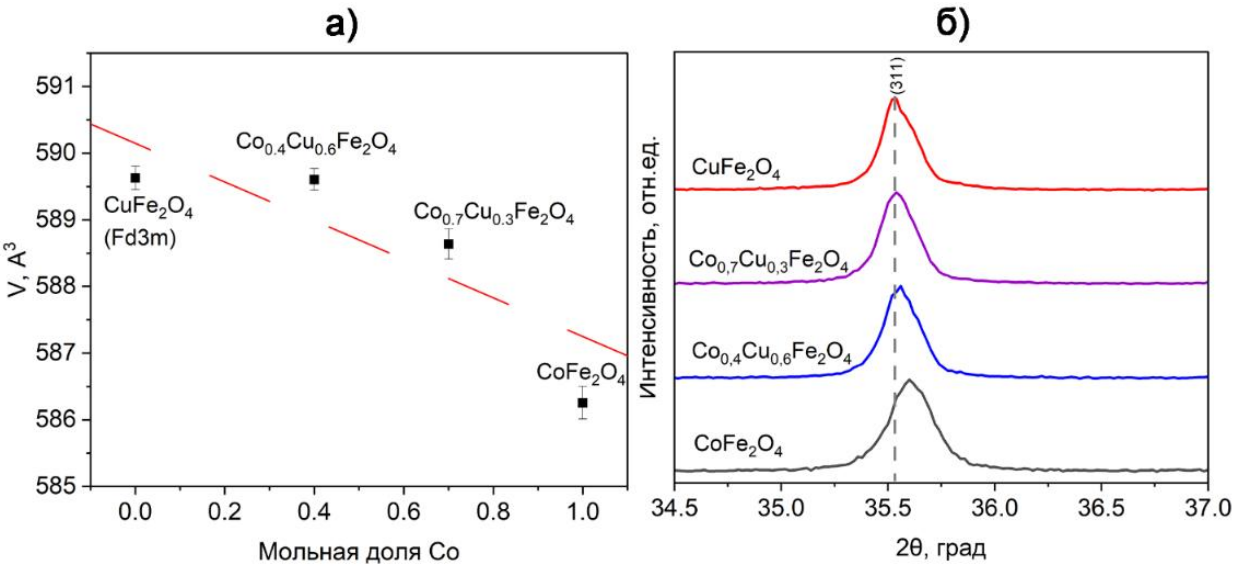


Рисунок 26 − Изменение объема кристаллической решетки (а) для образцов $CuFe_2O_4$, $Co_{0,4}Cu_{0,6}Fe_2O_4$, $Co_{0,7}Cu_{0,3}Fe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, полученных при 800 °C, а также свдиг максимума (311), соответствующего основному рефлексу кубической шпинели

Наблюдающееся отклонение от закона Вегарда связано, вероятно, с неравновесным распределением катионов между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями в структуре феррит-шпинели, а также небольшой разницей в радиусах ионов Cu^{2+} и Co^{2+}. Можно предположить, что ионы кобальта в отличие от ионов меди занимают в решетке феррита, прежде всего, октаэдрические позиции, что вследствие более низких значений радиусов ионов в тетраэдрическом окружении ($Cu^{2+}_{тетр.}$ (0,57 Å); $Co^{2+}_{тетр.}$ (0,58 Å)) приводит к наблюдаемому снижению постоянной решетки с ростом содержания кобальта. Данное предположение доказывает и факт промотирования образования и стабилизации кубической шпинели, наблюдающийся уже при x=0,4: присутствие ионов кобальта в тетраэдрической подрешетке подавляет кооперативный эффект Яна-Теллера, ответственный, как показано выше, за переход $c\text{-}CuFe_2O_4 \rightarrow t\text{-}CuFe_2O_4$. Подобные отклонения от закона Вегарда наблюдались и в литературе, например, при исследовании феррита состава $Co_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) [45, 200].

На ИК-Фурье спектрах полученных образцов (рисунок 27) наблюдаются две основные полосы, наблюдаемые при 600-575 $см^{-1}$ и 409 $см^{-1}$, которые могут быть отнесены к валентным колебаниями связи M-O (M= Fe, Co, Cu) в тетраэдрическом и октаэдрических положениях в структуре шпинели [201]. Наблюдаемый небольшой сдвиг п.п. M-O в сторону больших волновых чисел при увеличении степени замещения может быть объяснен небольшими различиями в электроотрицательности атомов меди и кобальта, а также изменением их координации в ходе замещения. Остальные полосы поглощения аналогичны описанным выше в п. 3.3. Согласно данным ПЭМ (рисунок 28), все полученные после прокаливания при 600 °C образцы состоят из частиц кубической шпинели близкого размера ≈ 14-18 нм, а энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия подтверждает наличие Co, Cu и Fe в данных образцах (рисунок 28 в,е).

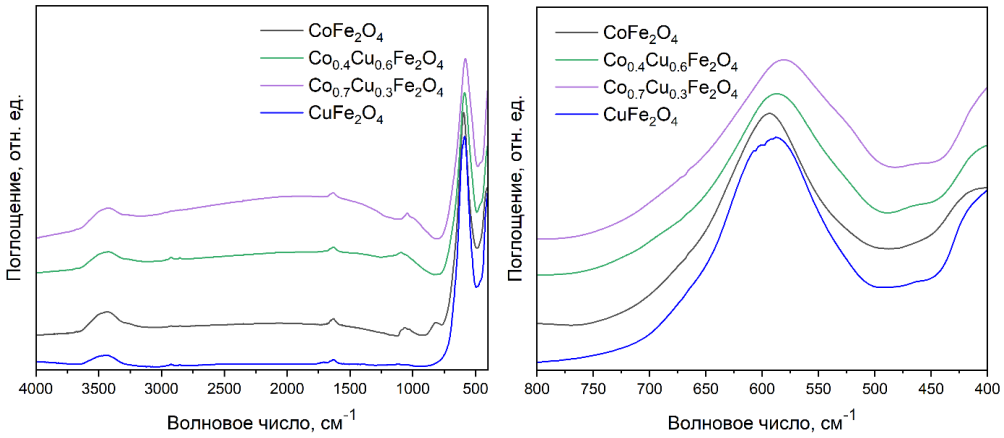


Рисунок 27 − ИК-Фурье спектры для образцов состава $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0; 0,4; 0,7; 1), полученных после прокаливания прекурсора при 800 °C

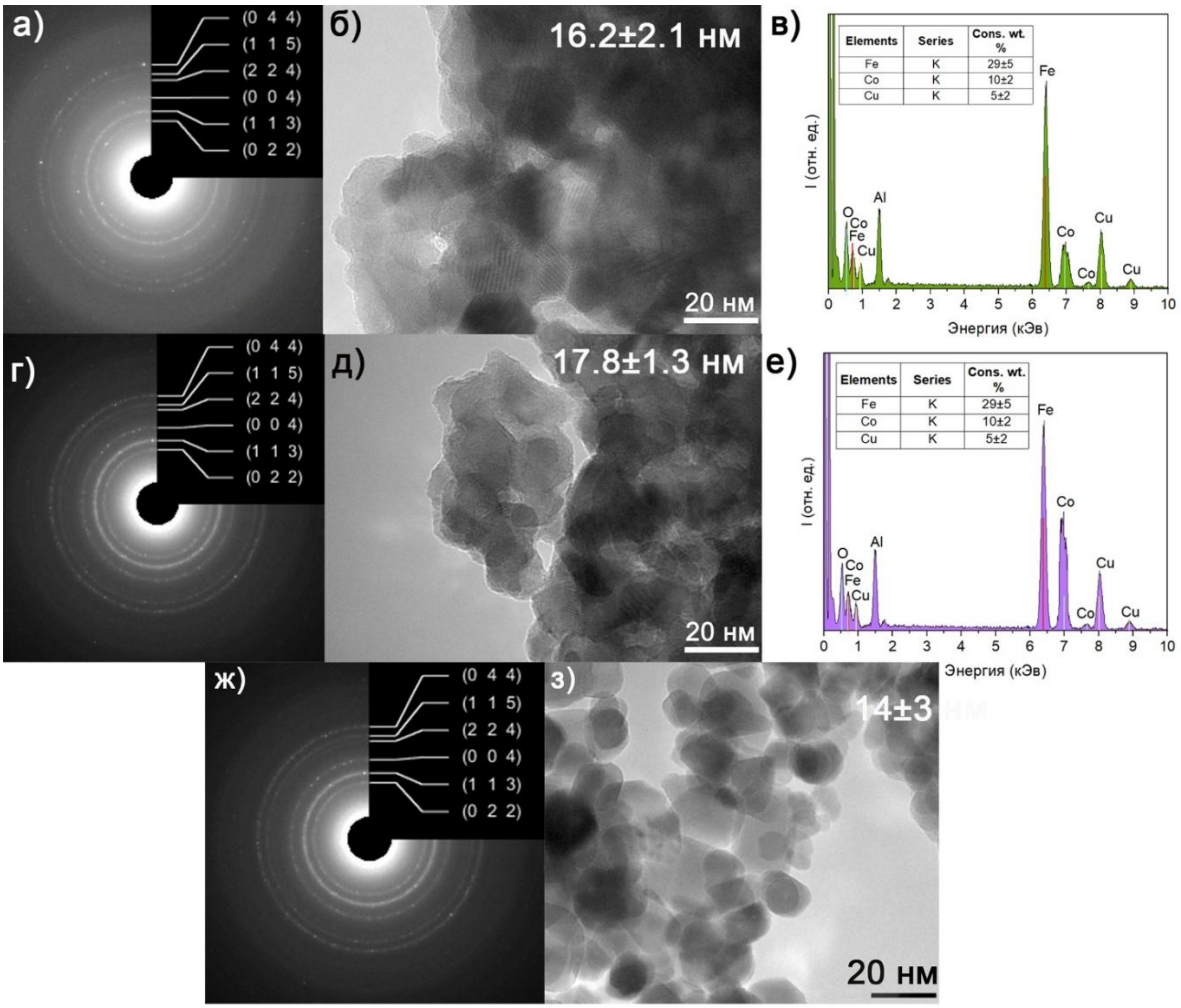


Рисунок 28 − Картины электронной микродифракции (а,г,ж) и микрофотографии (ПЭМ) (б,д,з), а также энергодисперсионный рентгеновский спектр (в,е) для образцов: $Co_{0,4}Cu_{0,6}Fe_2O_4$(а,б,в), $Co_{0,7}Cu_{0,3}Fe_2O_4$(г,д,е), $CuFe_2O_4$ (ж,з, образец 2, таблица 9)

3.5.2 Изучение магнитных свойств наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$

На рисунке 29 показаны зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля H = ±15 кЭ (298 K) наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$, отличающихся составом и содержанием (масс. %) кубической фазы. Величину удельного остаточного намагничивания (Mr) определяли по пересечению падающей части кривой намагничивания с осью y, а значения коэрцитивной силы (Hc) - путем измерения ширины петли гистерезиса. Основные магнитные параметры приведены в таблице 13.

Все образцы демонстрируют типичные ферримагнитные свойства, однако их магнитные параметры заметно различаются. Намагниченность насыщения (Ms) образца 2 немного выше, чем у образца 1 (чистофазные ферриты меди(II)) из-за большего содержания в нем кубической фазы. Поскольку магнитные моменты ионов d-металлов и железа (III) сильно различаются, суммарный магнитный момент (μ) ферримагнетиков зависит от распределения катионов в октаэдрическом (A) и тетраэдрическом (B) положениях и для $(Cu_xFe_{1-x})^A[Cu_{1-x}Fe_{1+x}]^BO_4$ может быть рассчитан по формуле [202]:

$$\mu = \mu Cu + 2x(\mu Fe - \mu Cu), \quad (14)$$

где μFe и μCu - магнитные моменты Fe^{3+} и Cu^{2+}.

Из формулы (14) следует, что суммарный магнитный момент зависит от степени инверсности (x) и увеличивается при увеличении количества ионов меди в тетраэдрических положениях, что, как показано выше (п. 3.4.3.1), характерно для c-$CuFe_2O_4$.

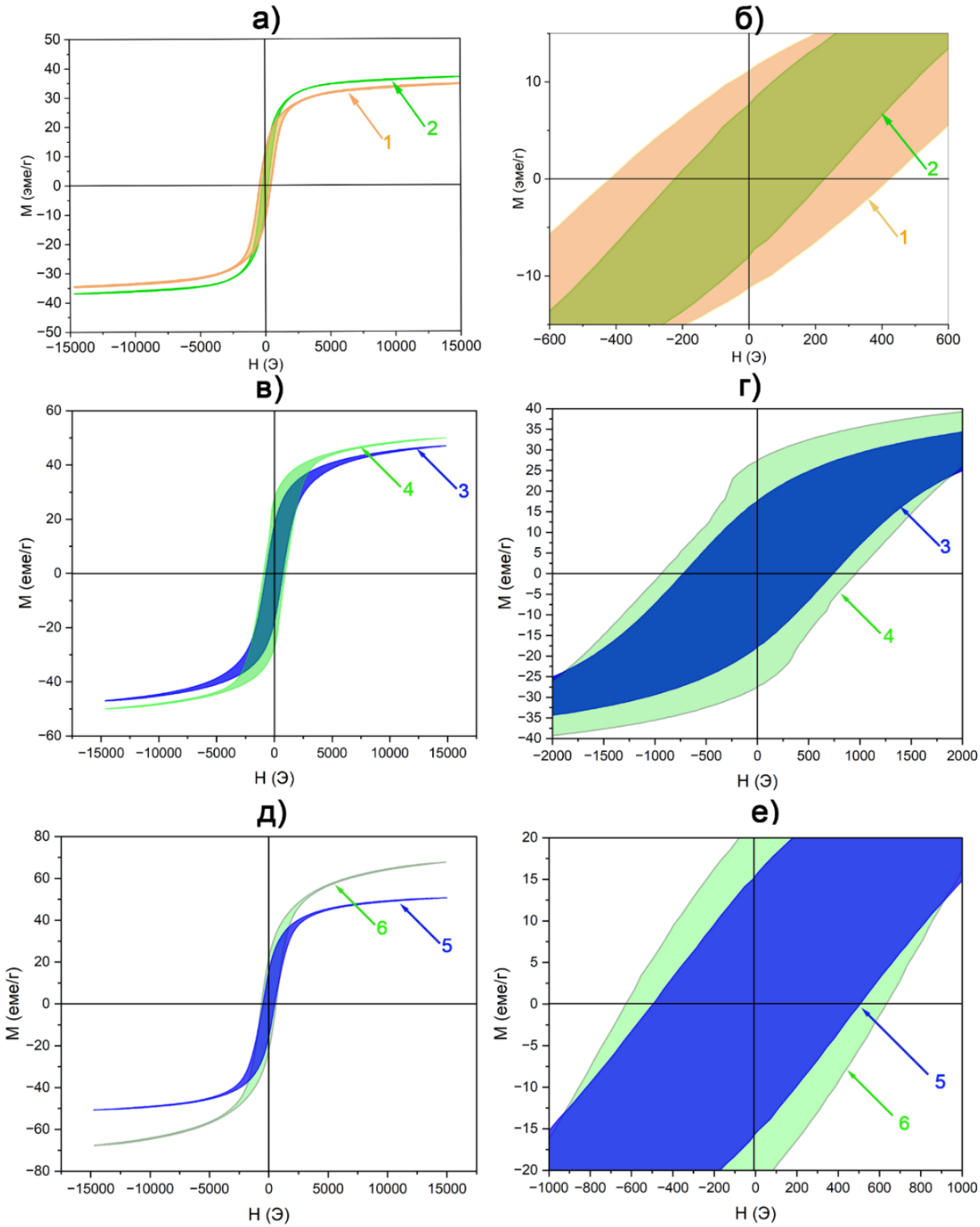


Рисунок 29 − Петли магнитного гистерезиса, измеренные в поле H = ±15 кОе при 298 K для образцов $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$: (а,б – образцы 1,2; в,г - образцы 3,4; д,е – образцы 5,6, таблица 13)

При расчете суммарного магнитного момента замещенного кобальтом феррита меди $(Cu_{x-y+z}Co_{y-z}Fe_{1-x})^{A}[Cu_{1-x-y+z}Co_{y+z}Fe_{1+x}]^{B}O_4$ следует также учитывать распределение кобальта (z) между тетраэдрическими и октаэдрическими положениями:

$$\mu = \mu_{Cu}(1-2x) + \mu_{Co}(2z) + \mu_{Fe}(2x), \quad (15)$$

при этом степень замещения (y) не входит в суммарное уравнение (15). Сравнивая формулы 14 и 15, можно заметить, что намагниченность насыщения замещенных ферритов меди выше, чем незамещенных, вследствие вклада большого магнитного момента Fe^{3+} (5,0 μB), что согласуется с нашими экспериментальными данными (образцы 3-6).

Таблица 13 - Магнитные параметры, полученные по результатам измерения петель магнитного гистерезиса наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$

Образец	Мольная доля Co x	ω (кубической шпинели) масс., %	Температура прокаливания прекурсора, °C	Ms, эме/г	Mr, эме/г	Hc, Э	Размер частиц (ПЭМ), нм
1	0	30	800	34.6	10.6	417.0	134±23
2	0	60		36.9	6.8	220.0	14±3
3	0.4	100	600	47.1	21.3	730.0	16±2
4	0.7	100		50.1	27.5	977.0	17±2
5	0.4	100	800	50.6	15.5	501.0	93±10*
6	0.7	100		67.8	22.2	631.0	93±10*
7	1	100	600	33.2	7.5	510.0	12 ± 3

* - размер области когерентного рассеяния (ОКР)

Как известно, магнитные свойства наночастиц сильно зависят от их размера. Наблюдаемые Ms всех образцов ниже, чем значения для объемных ферритов меди (74,1 еме/г) [203,204] и кобальта (80,8 эме/г) [205]. Такое поведение нанокристаллических образцов связывают с большой площадью

поверхности наночастиц, что приводит к значительной адсорбции атомов примесей на поверхности и структурному беспорядку поверхностных атомов и возникновению «мертвого» слоя, имеющего разупорядоченное направление спинов [18]. Поскольку размер частиц образца 2 значительно меньше (14±3 нм), чем у образца 1 (134±23 нм), его намагниченность по насыщению должна быть значительно ниже. Однако по мере уменьшения размера частиц доля кубической фазы увеличивается, что приводит к увеличению суммарного значения намагниченности насыщения. Таким образом, эффект размера и эффект катионного разупорядочения действуют в противоположных направлениях, что приводит к относительно сходным значениям Ms для обоих образцов. Намагниченность насыщения образцов возрастала с увеличением температуры прокаливания, что связано, по всей видимости, с возрастанием размера частиц [44].

Значения коэрцитивной силы образцов 1 и 2 существенно различаются. Как правило, коэрцитивная сила магнитных наноматериалов очень чувствительна к изменению размера и уменьшается до нуля с уменьшением размера частиц, когда магнитное многодоменное состояние меняется на однодоменное и частица переходит в суперпарамагнитный режим [206]. Переход от ферромагнитного состояния к суперпарамагнитному в наночастицах $CuFe_2O_4$ обусловлен не только эффектом размера. Коэрцитивная сила возрастает при структурном преобразовании c-$CuFe_2O_4$→t-$CuFe_2O_4$ из-за большой анизотропии, возникающей в результате тетраэдрического искажения [207].

Значение Hc замещенных образцов (образцы 3-6) выше, чем для исходных ферритов меди (образцы 1,2) и кобальта (образец 7). Как правило, Hc магнитных наночастиц контролируется несколькими факторами, такими как анизотропия формы, размер частиц, морфология и магнитокристаллическая анизотропия [208, 209].

Таким образом, магнитные свойства полученных наночастиц могут регулироваться путем изменения состава образцов (путем замещения меди (II) ионами кобальта(II), замедляющими кооперативный эффект Яна-Теллера) и, в меньшей степени, контролем параметров синтеза (молярного соотношения реагентов, температуры и времени процесса термообработки, скорости охлаждения и т.д.).

3.5.3 Изучение оптических свойств наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$

Оптические спектры поглощения гидрозолей наночастиц (образцы 2,3,4 таблица 13), полученных по методике п. 2.4.7, приведены на рисунках 30а-в. Рассчитанные из графиков Таука (рисунки 30г-е) значения ширины запрещенной зоны (E_g) (для прямого перехода) увеличиваются при замещении ионов меди: для $CuFe_2O_4$ E_g составила 2,37 эВ, а для $Co_{0,4}Cu_{0,6}Fe_2O_4$ и $Co_{0,7}Cu_{0,3}Fe_2O_4$ 2,89 и 2,92 эВ соответственно. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными [210-213].

На рисунке 31 представлены спектры фотолюминисценции (длина волны накачки 340 нм) гидрозолей наночастиц кубической и тетрагональной модификаций феррита меди, а также образца $Co_{0,7}Cu_{0,3}Fe_2O_4$, имеющие схожую форму с максимумом излучения около 404 нм. Расчетные энергии запрещенной зоны находятся в районе 3 эВ, что в целом хорошо согласуется с расчетом по методу Таука. Подходящая ширина запрещенной зоны и невысокая интенсивность люминиценции позволяет использовать полученные наночастицы в качестве фотокатализиторов как в моноварианте, так и в составе гибридных наноматериалов.

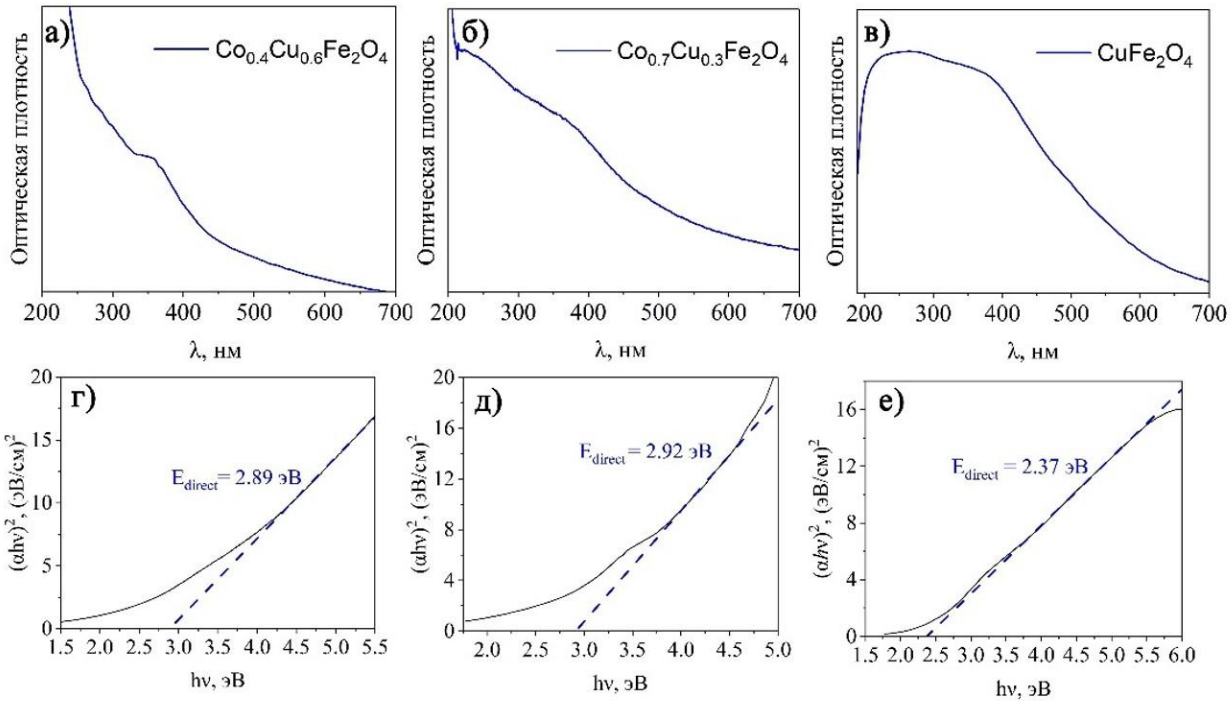


Рисунок 29 − Оптические спектры поглощения (а-в) гидрозолей наночастиц и графики Таука (г-е) для определения ширины запрещенной зоны (прямого перехода) $Co_{0,4}Cu_{0,6}Fe_2O_4$ (а,г), $Co_{0,7}Cu_{0,3}Fe_2O_4$ (б,д), $CuFe_2O_4$(в,е)

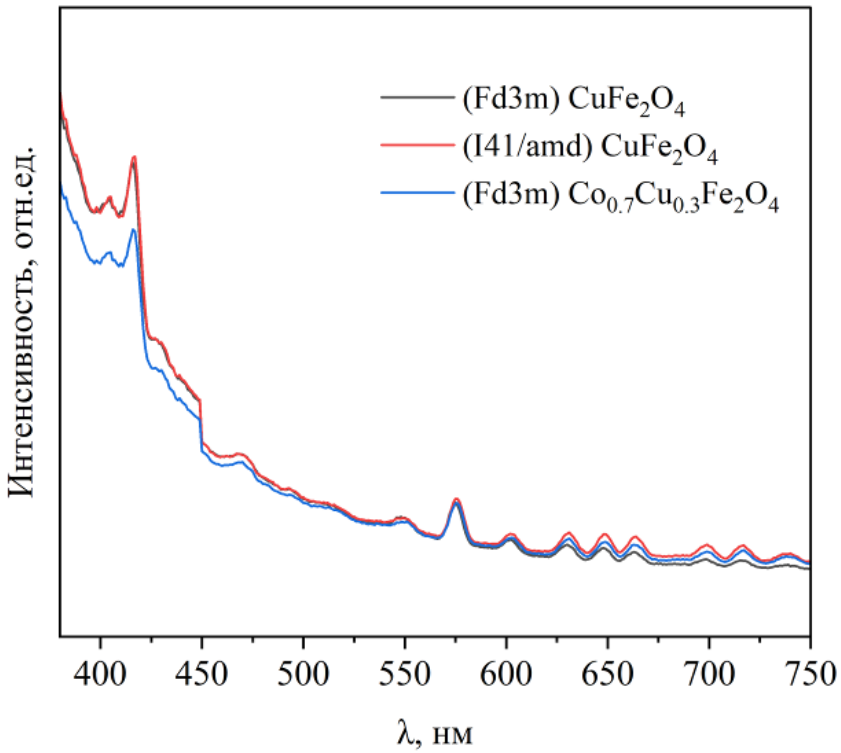


Рисунок 31 − Спектр фотолюмюминесценции для наночастиц $Co_{0,7}Cu_{0,3}Fe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ (Fd3m) и $CuFe_2O_4$ ($I4_1/amd$)

3.6. Изучение фотокаталитической активности наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$

3.6.1 Подбор условий реакции фотодеградации индигокармина

Как известно, использование ферритов d-металлов как фотокатализаторов сдерживается присущей им быстрой электронно-дырочной рекомбинацией [214, 215]. С целью увеличения времени жизни фотогенерированной электронно-дырочной пары – экситона – используют композитные материалы, добавляя к ферритам наночастицы благородных металлов [216], другие полупроводники (например, феррит магния [217] или цинка [218], сульфид цинка [219], кремний [220] или его оксид [221]), а также проводя катионное легирование [222]. Такой подход позволяет ускорить процессы межфазного переноса заряда (гетеропереходы) [217] и способствует более эффективному разделению фотогенерируемых электронов (e^-) и дырок (h^+) в результате электрохимического взаимодействия между фазами нанокомпозита. Однако композиты зачастую нестабильны в условиях фотореакции, разрушаются и быстро теряют свою каталитическую активность.

Другой подход, приводящий к повышению эффективности разделения фотогенерированных зарядов, продемонстрированный в работах [223, 224], заключается в использовании доноров электронов – жертвенных агентов. Данные соединения (сульфид натрия, аскорбиновая кислота, триэтаноламин, метанол и др.) обычно добавляют в раствор, где они сорбируются на поверхности катализатора и необратимо реагируют с фотогенерированными дырками, что приводит к окислению жертвенного агента и высвобождению электронов, участвующих в восстановлении целевого соединения, например, водорода из воды [225]. Помимо доноров электронов применяют и их акцепторы (Ag^+, Fe^{3+} и др.) [226–228]. В этом случае фотогенерированные электроны реагируют с жертвой, а дырки окисляют целевое соединение.

Фотокаталитическую активность наночастиц $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ исследовали на примере фотодеградации красителя индигокармина (динатриевой соли индиго-5,5'-дисульфокислоты $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$) в присутствии различных жертвенных агентов: цитрата (Cit^{3-}), карбоната и гидрокарбоната натрия по методике, приведенной в п. 2.4.4. Условия экспериментов по исследованию фотокаталитической активности $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ представлены в таблице 14.

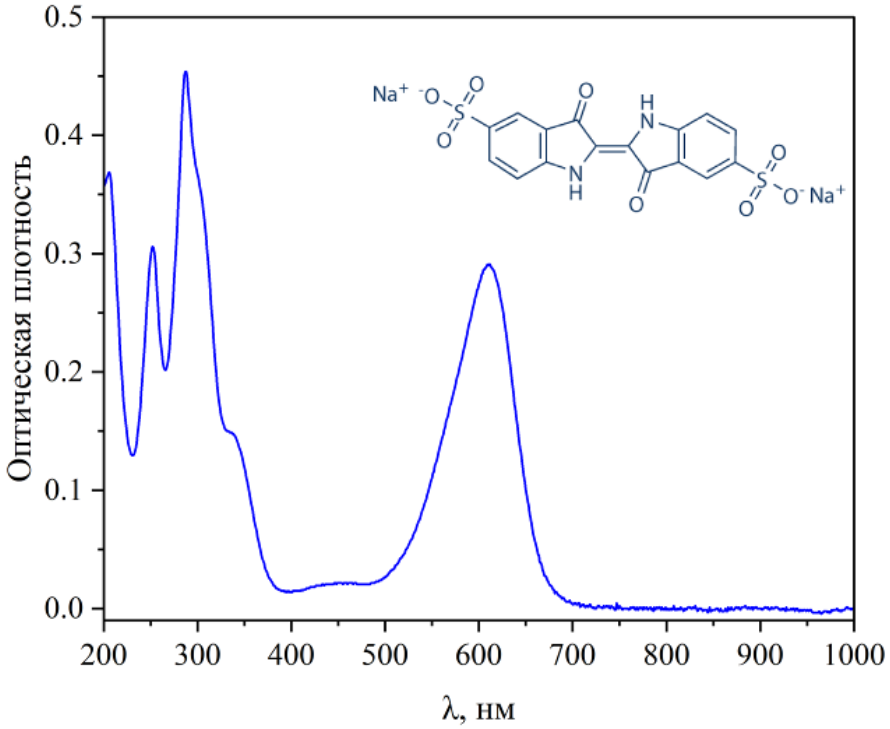


Рисунок 32 − Оптический спектр поглощения индигокармина ($5{,}5\times10^{-5}$ М)

Выбор красителя в нашем исследовании обусловлен, прежде всего, его широким применением в промышленности, изученностью ОВР-процессов с его участием и их продуктов [229,230], легкостью детектирования обычным спектрофотометром (оптический спектр приведен на рисунке 32), хорошей растворимостью в воде, незначительным собственным поглощением на длине волны, соответствующей интересующему нас оптическому переходу в ≈ 2,3-3 эВ (400-500 нм).

Таблица 14 – Условия экспериментов по исследованию фотокаталитической активности $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$

№ опыта	Жертвенный агент			
	C(Na_3cit), моль/л	C($NaHCO_3$), моль/л	C(H_2O_2) моль/л	C(Na_2CO_3) моль/л
1	-	0.095	-	-
2	0.022	-	-	-
3	-	-	-	-
4	0.022	0.095	-	-
5	0.022	-	0.022	-
6	0.022	-	-	0.095

С целью установления равновесия сорбция-десорбция и исключения влияния процессов сорбции красителя на поверхности наночастиц на результаты измерений, раствор красителя с наночастицами феррита меди (II) в присутствии цитрата и/или гидрокарбоната натрия предварительно выдерживали в темноте в течение 60 минут – так называемая темновая фаза. На рисунке 33 приведены оптические спектры поглощения, измеренные в ходе темновой фазы через 10 и 60 мин от начала опыта для различных составов исходного раствора (таблица 14), свидетельствующие об отсутствии заметной сорбции красителя твердой фазой. На спектре раствора в опыте 1 (таблица 14) (ИК+$NaHCO_3$+$CuFe_2O_4$) наблюдается небольшое плечо поглощения с максимумом около 720 нм, что связано, по всей видимости, с образованием комплекса индигокармина с ионами Cu^{2+} в результате частичного выщелачивания ионов меди из феррита [231,232]. Однако в отсутствии гидрокарбоната натрия, а также при добавлении раствора цитрата натрия комплекс ИК с Cu^{2+} не наблюдался (рисунок 33 б-г).

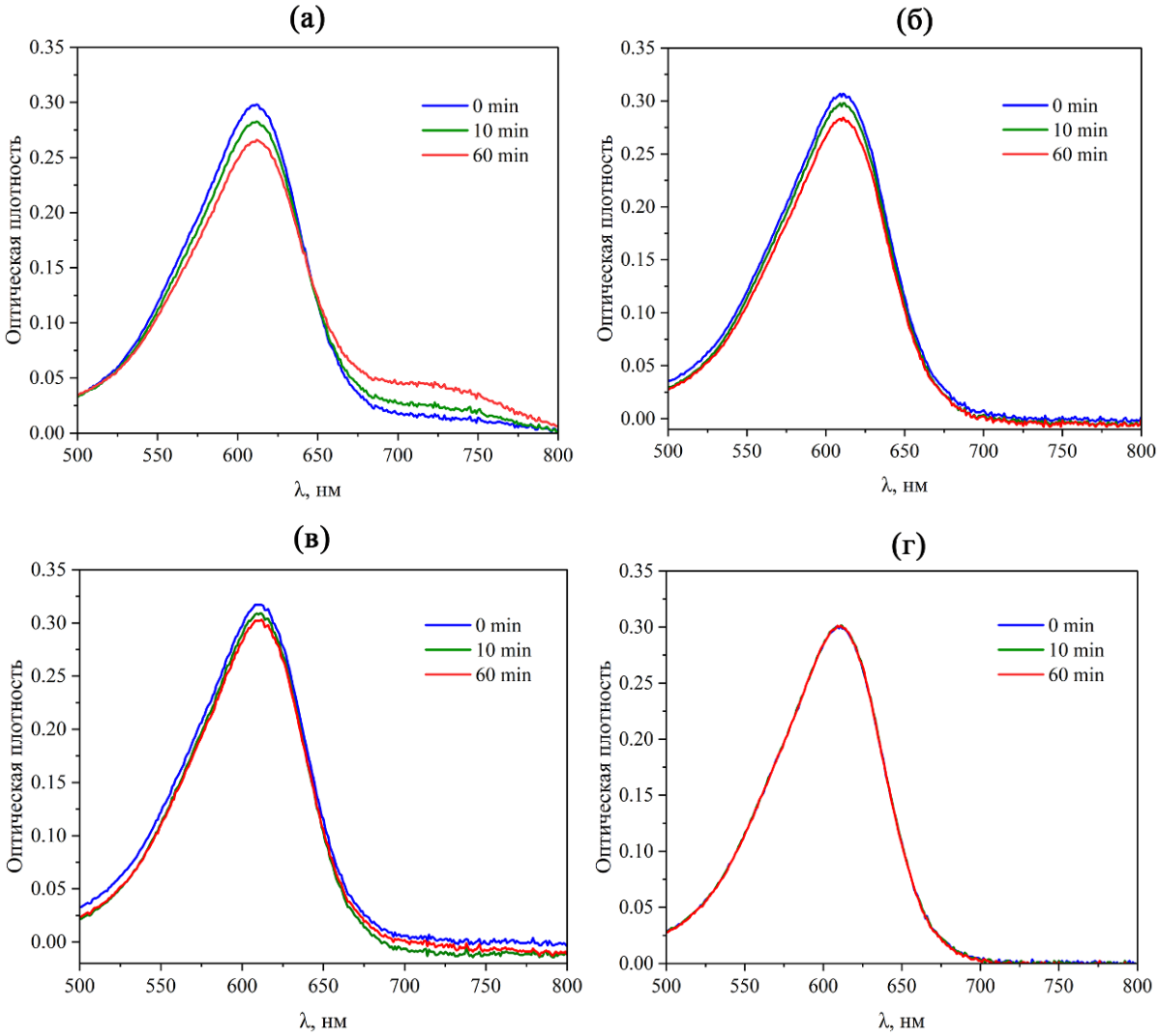


Рисунок 33 − Изменения оптических спектров поглощения индигокармина в темновой фазе для следующих систем: а) Индигокармин+$NaHCO_3$+$CuFe_2O_4$ (опыт 1), б) Индигокармин +Na_3Cit+$CuFe_2O_4$ (опыт 2), в) Индигокармин + $CuFe_2O_4$ (опыт 3) г) Индигокармин+$NaHCO_3$ + Na_3Cit + $CuFe_2O_4$ (опыт 4)

Мы предполагаем, что цитрат-ион, эффективно связывающийся с поверхностью наночастиц феррита меди (II) за счет образования устойчивых в широком диапазоне pH поверхностных комплексов с железом, препятствует выщелачиванию Cu^{2+} [233-236]. Отсутствие максимума при 720 нм при использовании воды вместо раствора гидрокарбоната натрия можно объяснить недостаточной устойчивостью указанных комплексов в слабокислой среде (pH раствора индигокармина равно 4,52).

На рисунке 34 приведены изменения оптических спектров поглощения индигокармина под действием ультрафиолетового излучения в присутствии гидрокарбоната или цитрата натрия, а также их смеси.

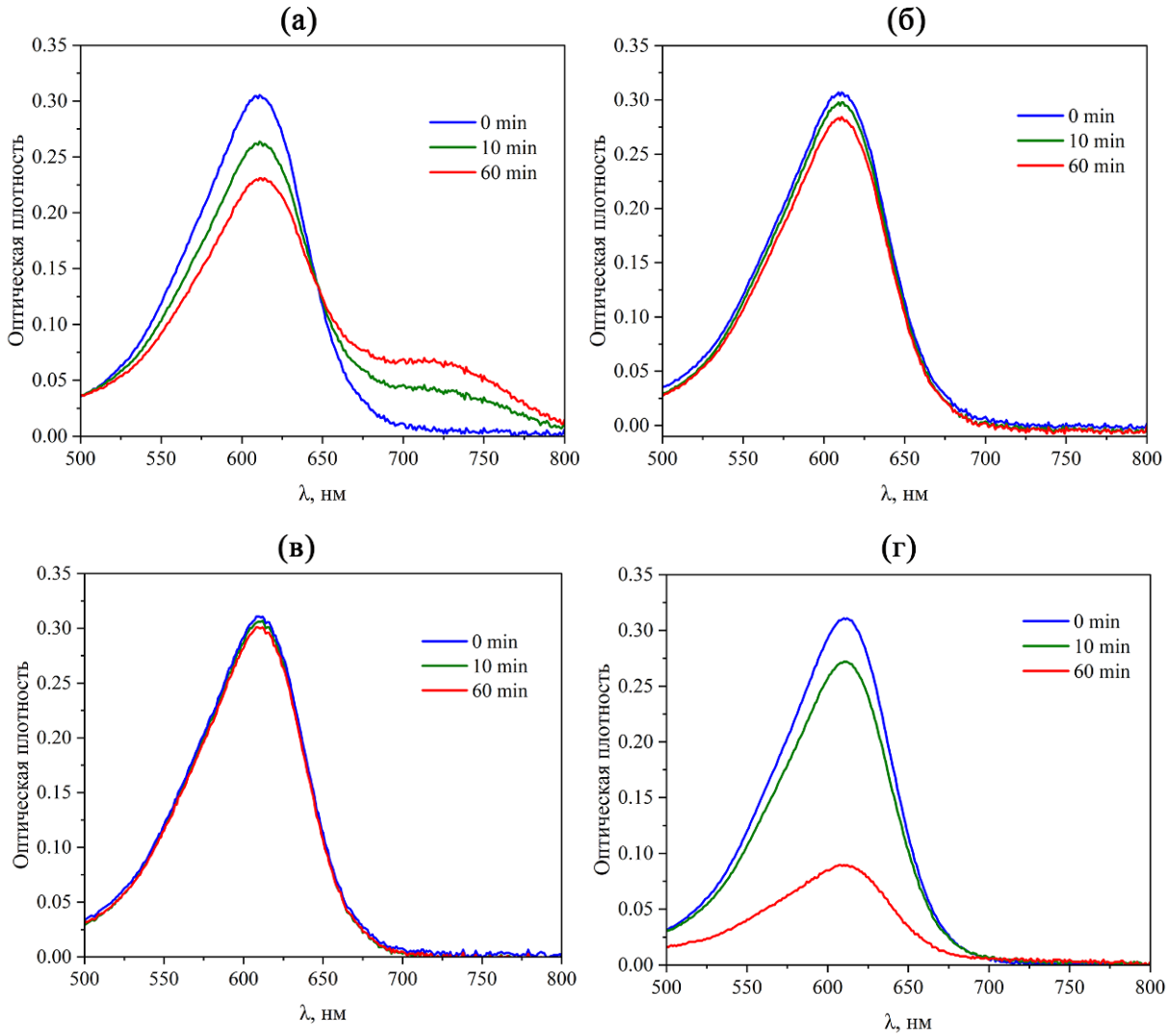


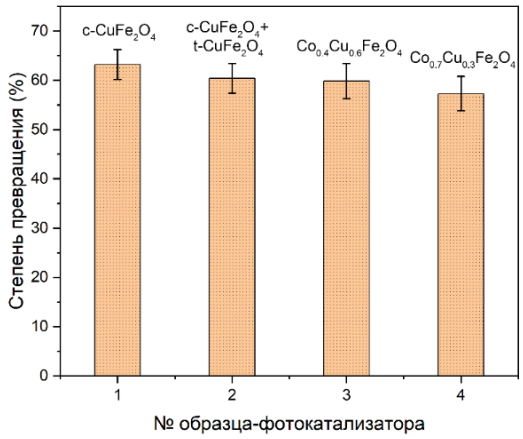
Рисунок 34 − Оптические спектры поглощения после проведения фотокаталитической реакции для следующих систем: а) Индигокармин+$NaHCO_3$+$CuFe_2O_4$ (опыт1) б) Индигокармин +Na_3Cit+$CuFe_2O_4$ (опыт 2) в) Индигокармин + $CuFe_2O_4$ (опыт 3) ; г) Индигокармин+$NaHCO_3$+$CuFe_2O_4$+ Na_3Cit (опыт 4)

Процесс фотодеградации красителя сильно зависит от состава используемого раствора. Видимые изменения в спектре наблюдались только в опытах 1 и 4 (таблица 14), т.е. в присутствии гидрокарбоната натрия. Наиболее

эффективно фотодеградация ИК (на 46 % за 60 мин) протекает при совместном присутствии гидрокарбоната и цитрата натрия, т.е. в условиях опыта 4 (таблица 14). Эти условия и были выбраны для дальнейшего исследования влияния количества, структуры и состава катализатора на скорость реакции разложения индигокармина.

3.6.2 Влияние состава, структуры и количества катализатора на фотодеградацию индигокармина

Для исследования влияния состава, структуры и количества катализатора на процесс фотодеградации индигокармина были использованы образцы 1-4 (таблица 13). В отсутствии «жертв» все изученные материалы не проявляли фотокаталитического действия. Однако в условиях опыта 4 (рисунок 35), они имели схожую активность: степень фотодеградации ~ 60% за 90 минут.



.

Рисунок 35 – Влияние состава и стурктуры фотокатализаторов на степень фотокаталитического разложения индигокармина за 90 минут

Масса феррита меди (II) (образец 2, таблица 13) в интервале 10-100 мг практически не влияет на скорость процесса (рисунок 36). Линейное снижение концентрации индигокармина со временем указывает на псевдонулевой порядок реакции ($k_{каж.}$ = 3,6·10^{-7} (моль/(л×мин)), $T_{1/2}$ = 75,8±2,3 мин), что характерно для фотохимических реакций [214, 237]. Согласно расчетным

данным, для достижения 90 % минерализации красителя достаточно 120 мин. Стоит отметить, что после проведения фотокаталитической реакции катализатор не разрушается, что подтверждают результаты рентгенофазового анализа (рисунок 37).

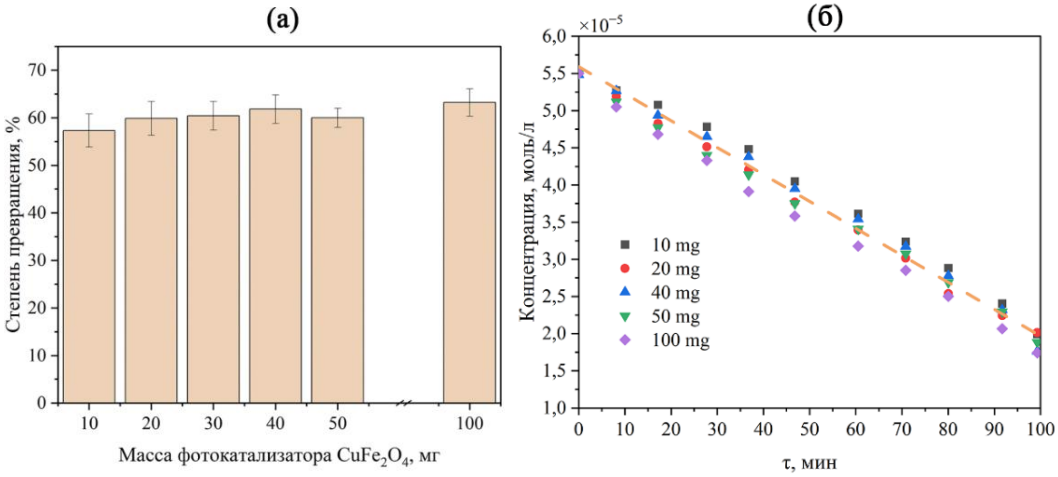


Рисунок 36 − Влияние массы фотокатализатора на степень фотокаталитического разложения индигокармина на феррите меди (II) (а). Изменение концентрации индигокармина (б) в зависимости от использованной массы феррита меди (II) и времени фотокаталитической реакции разложения индигокармина.

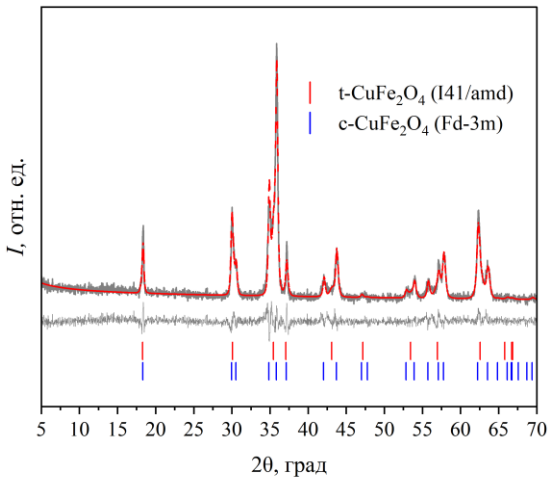


Рисунок 37 − Рентгенограмма фотокатализатора (наночастиц $CuFe_2O_4$) после проведения фотокаталитичекой деградации индигокармина, а также результаты уточнения профиля по методу Ритвельда (красная линия) и разностная кривая (светло-серая линия)

3.6.3 Обсуждение механизма фотокаталитического разложения индигокармина

Основываясь на работе [236], можно записать следующие уравнения, описывающие механизм фотокаталического действия наночастиц феррита меди (II):

$$CuFe_2O_4 + hv \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+ \quad (16)$$

$$h_{vb}^+ + HO^- (H_2O) \rightarrow HO^{\bullet} (+H^+) \quad (17)$$

$$e_{cb}^- + O_2 \rightarrow O_2^{-}\bullet (HO_2\bullet) \quad (18)$$

$$2HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (19)$$

$$HO_2\bullet + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + HO \quad (20)$$

$$H_2O_2 + e_{cb}^- \rightarrow HO\bullet + HO^- \quad (21)$$

$$2\ HO\bullet \rightarrow H_2O_2 \quad (22)$$

$$ИК + h_{vb}^+/O_2^-/\bullet OH\ /H_2O_2 \rightarrow \text{Промежуточные продукты} \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (23)$$

Фотон с энергией, равной или превышающей ширину запрещенной зоны феррита меди (II), поглощается полупроводником, электрон возбуждается и переходит из валентной в зону проводимости e_{cb}^-, образуя в валентной зоне положительную дырку h_{vb}^+. Возбужденный электрон и дырка могут рекомбинировать, выделяя энергию, полученную при возбуждении электрона, что снижает эффективность фотокатализатора. Однако образовавшиеся дырки могут прореагировать с адсорбированной на феррите водой, образуя гидроксильные радикалы (реакция (17)), а фотогенерированные электроны могут вступить во взаимодействие с растворенным кислородом с образованием радикалов $O_2^-\bullet$ и $HO_2\bullet$ (реакция (18)). Образовавшиеся активные частицы способны «жить» в растворе достаточное время, чтобы вступить в реакцию с индигокармином напрямую или через образование пероксида водорода (реакции 19-22). К сожалению, вероятность протекания процессов 17-22 недостаточно высока.

В присутствии жертвенных агентов эффективность фотохимических процессов возрастает, что связывают с образованием довольно устойчивых в водных растворах радикалов [223-225]:

$$RCO_2^- + h+ \rightarrow R\bullet + CO_2 \quad (24)$$

$$RCO_2H + \bullet OH \rightarrow R\bullet + CO_2 + H_2O \quad (25)$$

$$Cit^{3-} + h+/ \bullet OH \rightarrow Cit^{2-}\bullet + OH^- \quad (26)$$

$$CO_3^{2-} + HO\bullet \rightarrow CO_3^-\bullet + OH- \quad (27)$$

$$HCO_3^- + HO\bullet \rightarrow CO_3^-\bullet + H_2O. \quad (28)$$

Образовавшиеся радикалы обладают высокими окислительными свойствами ($E^0(CO_3^-\bullet)$ = 1.78 В при pH=7 [237]) и способны эффективно окислять индигокармин:

$$ИК + Cit^{2-}\bullet / CO_3^-\bullet \rightarrow \text{Промежуточные продукты} \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (29)$$

С целью подтверждения влияния радикалов (HO•, $Cit^{2-}\bullet$, $CO_3^-\bullet$) на протекание фотодеградации индигокармина были проведены дополнительные эксперименты с использованием H_2O_2, цитрата и карбоната натрия (опыты 5-6, таблица 2; рисунок 38). В присутствии H_2O_2 и цитрата натрия наблюдается значительное снижение концентрации красителя (на 80 %) уже за 10 минут облучения, что подтверждает важную роль OH• радикалов в этом процессе [238,239]. Использование карбоната натрия менее эффективно, чем гидрокарбоната. Возможно, это связано с более щелочной средой (9,56), снижающей скорость процесса окисления ИК. Полученные нами данные указывают на то, что гидроксил-, цитрат- и карбонат-радикалы, образующиеся в растворе под действием фотогенерированных на поверхности феррита меди (II) дырок, оказывают значительное влияние на реакцию фотодеградации индигокармина [240-242].

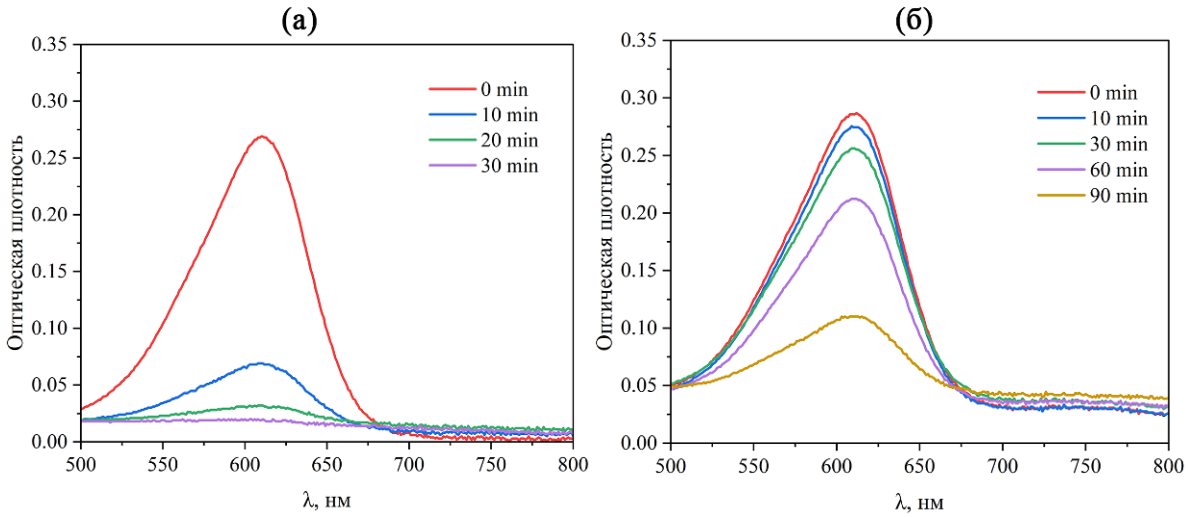


Рисунок 38 − Оптические спектры поглощения после проведения фотокаталитической реакции для следующих систем: а)ИК+H_2O_2+Na_3Cit+$CuFe_2O_4$ (n(H_2O_2)=n(Na_3cit) (опыт 5); б)ИК+Na_2CO_3+ Na_3Cit +$CuFe_2O_4$ (опыт 6)

3.6.4 Изучение продуктов фотокаталитического разложения индигокармина

С целью определения промежуточных продуктов фотодеградации индигокармина провели ЯМР исследование раствора до и после осуществления фотокаталитического процесса. В ^{1}H ЯМР спектре индигокармина (рисунок 39а) наблюдаются 3 сигнала в области слабого поля 7,92; 7,64; и 6,77 м.д., относящиеся к протонам ароматических колец, и уширенный сигнал при 9,97 м.д., соответствующий аминогруппе. В спектре ^{13}C (рисунок 39б) представлены 8 сигналов, 6 из которых соответствуют ядрам углерода ароматических колец (118,54; 121,73; 135,40; 133,79; 113,14; 153,41 м.д.). Сильно дезэкранированный сигнал при 188,80 м.д. относится к кето-группе C=O, а при 122,59 м.д. – к C=C связи.

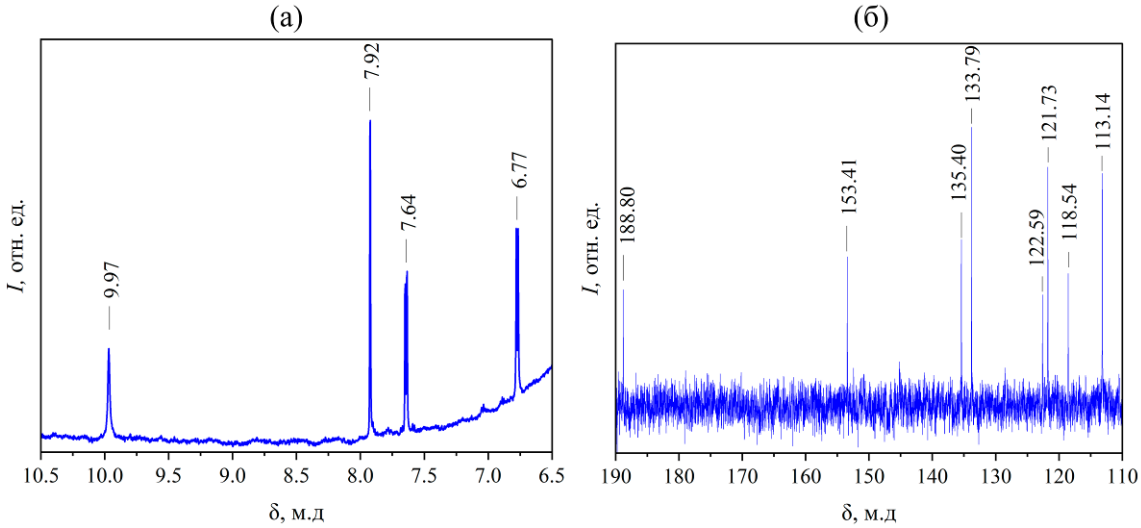


Рисунок 39 – ^{1}H-NMR (а) и ^{13}C-NMR (б) спектры индигокармина до проведения фотокаталитической реакции

В ЯМР спектре раствора после проведения фотокаталитической реакции в условиях опыта 4 (таблица 2) представлены группы сигналов, относящиеся как к исходным веществам (индигокармину, цитрату натрия), так и к продуктам. В ^{1}H и ^{13}C спектрах отчётливо видны сигналы цитрат-ионов. Группа ^{1}H сигналов 7,83 (дублет), 7,61 (дублет дублетов), 6,85 (дублет), 8,36 (синглет) относится к исходному индигокармину (рисунок 40а). Смещение химических сдвигов относительно исходного раствора связано с изменением магнитной восприимчивости среды при добавлении цитрата натрия. Вторая группа сигналов при 8,00 (дублет), 7,50 (дублет дублетов), 6,78 (дублет) соответствует 5-изатинсульфонату натрия [243]. Соотношение исходного индигокармина и 5-изатинсульфоновой кислоты примерно составляет 1:1. В ^{1}H ЯМР спектре (рисунок 38б) видны также сигналы дублетов при 2,57 и 2,43 м.д. с $J_{H\text{-}H}$ = 15.2 Гц, на которых проявляется «эффект крыши», что позволяет характеризовать эти сигналы как сильно связанную спиновую систему AB, относящуюся к метиленовой группе CH_2 цитрата. Кроме того, в ^{1}H ЯМР спектре проявляются сигналы CH_2 ацетондикарбоновой кислоты, но ввиду её небольшого количества в системе, в спектре видны только по 1 компоненте мультиплетов при 3,36 и 3,43 м.д. ^{13}C спектр (рисунок 40в) содержит сигналы

цитрат-ионов (182,07; 179,40; 75,43; 45,97 м.д.) и продукта их окисления – ацетондикарбоновой кислоты, которой соответствуют сигналы 210,36; 174,76; 164,04; 53,10 м.д.

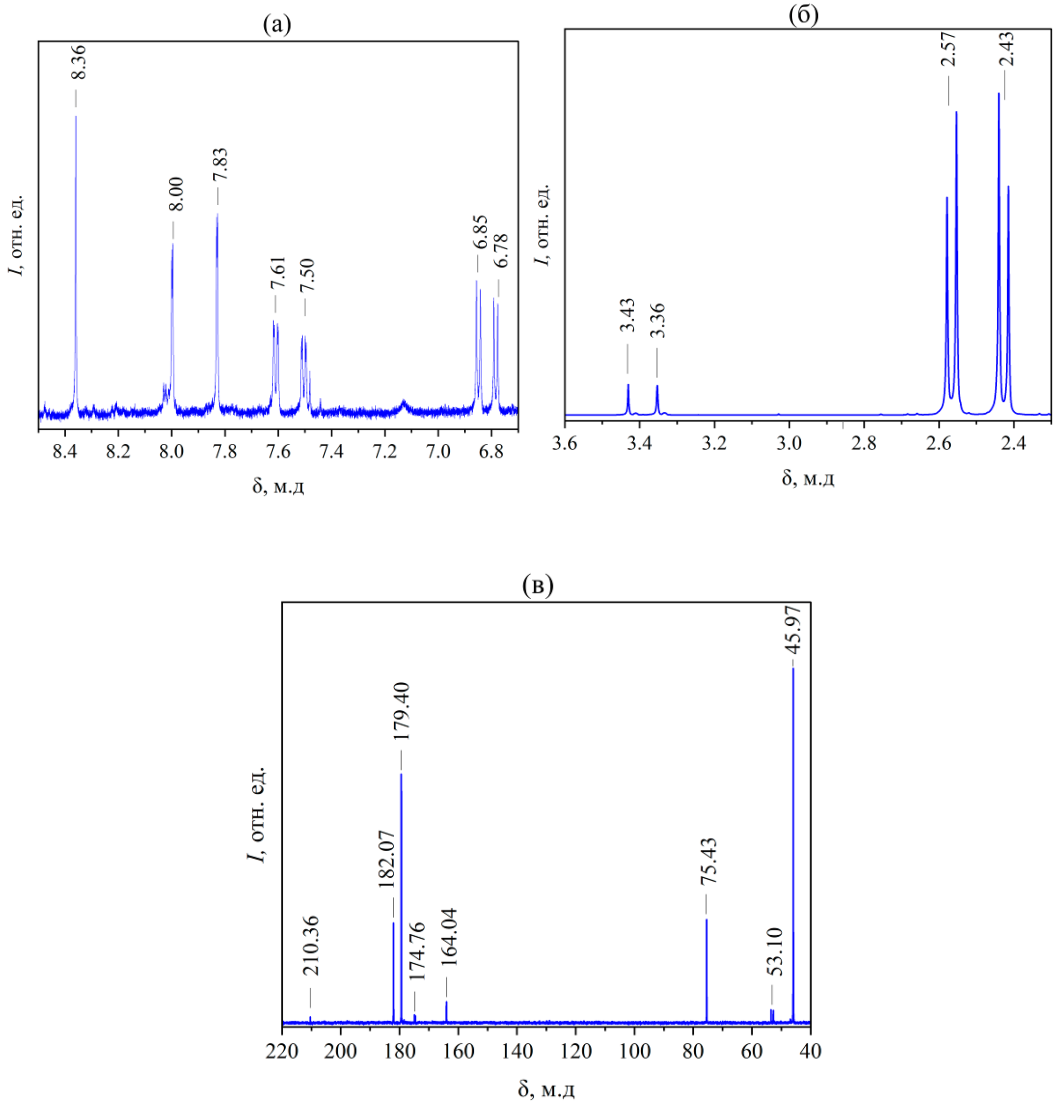


Рисунок 40 – ^{1}H-NMR (а,б) и ^{13}C-NMR (в) спектры после проведения фотокаталитической деградации индигокармина

Таким образом, в соответствии с данными ЯМР, промежуточным продуктом фотодеградации индигокармина является 5-изатинсульфоновая кислота, что наблюдалось и в работах [244,245]. В дальнейшем она претерпевает деструкцию до изатина [246] и через ряд промежуточных продуктов (бензойной, щавелевой, нитробензойной, дигидроксифумаровой, яблочной кислот) минерализуется до углекислого газа и воды [247,248].

Присутствие ацетондикарбоновой кислоты в растворе после протекания фотокаталитической реакции свидетельствует об окислении цитрат-ионов в ходе процесса фотогенерированными дырками. Не исключено, что этот продукт образуется из радикала Cit^{2-}• [249].

3.7 Получение и исследование свойств гибридных наночастиц $CuFe_2O_4$/Au и CuO/Au

3.7.1 Синтез гибридных наночастиц действием серусодержащих аминокислот

В последнее время отмечается рост интереса к использованию гибридных наночастиц (НЧ), обладающих суперпарамагнитными и ферримагнитными свойствами, в медицине и, прежде всего, в тераностике (объединение терапевтических и диагностических функций в одном нанообъекте) [250-253]. При помощи внешнего магнитного поля такие частицы могут быть легко направлены в определенные органы и ткани вместе с закрепленными на их поверхности молекулами лекарственного препарата [254-257].

Значительный интерес для биомедицины представляют также гибридные наночастицы с ядром из CuO и золотой оболочкой. Они рассматриваются как перспективный материал для создания, например, высокочувствительных неферментативных средств определения глюкозы [28,29], поскольку обладают отличными электрохимическими свойствами, высокой светочувствительностью и физико-химической стабильностью.

Существуют два основных подхода к синтезу золотосодержащих нанокомпозитов. В соответствии с первым, сначала путем восстановления золотохлористоводородной кислоты, например, борогидридом [108] или цитратом натрия [258], получают нанокластеры золота, которые при смешении с золем поверхностно модифицированных ядер формируют частицы типа "ядро-сателлит". Для модификации ядер используют, в

частности, полиэтиленимин (PEI) [110,111], соединения меркаптанов или кремнезем с привитыми аминогруппами (APTMS) [112,113].

В другом подходе восстановление золота происходит непосредственно на поверхности наночастиц, модифицированных бифункциональными лигандами – цитратом [114], дитиоянтарной кислотой [115], метионином [116], обладающими сродством как к поверхности ядра, так и золота (якорь). Восстановителем при таком подходе может выступать как само соединение - якорь, вводимое в избытке, так и другие вещества (аскорбиновая кислота [117], гидроксиламин [242]). Однако зачастую золото восстанавливается не на поверхности НЧ, а в объеме раствора с образованием отдельных крупных (50-80 нм) частиц. Для предотвращения такого «паразитного» восстановления требуется тщательный подбор восстановителя, модификатора и стабилизатора.

Этот подход, успешно примененный нами ранее для синтеза гибридных частиц $CoFe_2O_4$/Au и $NiFe_2O_4$/Au [161,259,260], использован и в данной работе. В качестве якоря, стабилизатора и восстановителя золота использовали одно и то же вещество - серусодержащую аминокислоту: L-цистеин, L-цистин или L-метионин (рисунок 41). Процесс осуществляли в течение 4 ч по методике, описанной в п. 2.4.6. Полученные результаты представлены на рисунках 42-44.

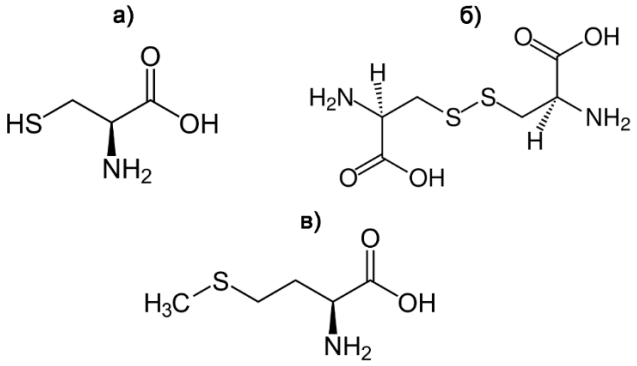


Рисунок 41 – Структурные формулы L-цистеина(а), L-цистина(б) и метионина (в)

Все используемые серусодержащие аминокислоты восстанавливали $AuCl_4^-$ на поверхности CuO и $CuFe_2O_4$: на микрофотографиях ПЭМ (рисунки 43 г-е, 44 г-е) хорошо заметны имеющие более высокий контраст нанокластеры золота. Это подтверждается также данными РФЭС (рисунок 42), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рисунок 43 ж-и, 44и), STEM-анализа (рисунок 44ж). На изображениях электронной микродифракции всех образцов видны дифракционные кольца, характерные как для исходного оксидного ядра (CuO - рисунок 43 а–в; $CuFe_2O_4$ - рисунок 44 а–в), так и для золота (рисунок 44 в). Это позволяет сделать вывод, что восстановление золота на поверхности не изменяет структуру и стехиометрию исходного материала. В некоторых случаях из-за малого содержания золота и низкой кристалличности золотых нанокластеров, на картине микродифракции электронов отсутствуют рефлексы золота.

РФЭ-Спектр S 2p наночастиц $CuFe_2O_4$/Au, полученных с использованием цистеина (рисунок 42ж), представлен дублетом с энергиями связи S $2p_{3/2}$ 163,2 эВ и S $2p_{1/2}$ 164,4 эВ, который можно отнести к тиольной группе SH исходной аминокислоты [272]. При восстановлении цистином (рисунок 42з) наблюдается дублет с энергией связи S $2p_{3/2}$ 161,9 эВ и S $2p_{1/2}$ 163,1 эВ, который также может быть отнесен к S^{2-}-группам самой аминокислоты [272]. В случае метионина (рисунок 42и) наблюдаемые значения энергии связи (S $2p_{3/2}$ 162,6 эВ и S $2p_{1/2}$ 164,1 эВ) тоже характерны для тиоэфирной группы C-S-C исходного метионина [273]. Таким образом, во всех случаях в спектрах присутствуют максимумы, характерные для исходных аминокислот, адсорбированных на поверхности наночастиц. Продукты окисления аминокислот золотом в спектрах не наблюдаются, вероятно, вследствие их низкой концентрации или десорбции с поверхности в ходе пробоподготовки.

РФЭ-Спектр Au 4f (рисунок 42к) можно разложить с использованием трех компонент: первый дублет с энергиями связи Au $4f_{7/2}$ 84,0 эВ и Au $4f_{5/2}$

87,7 эВ, соответствует металлическому Au (22,7 %); второй (Au $4f_{7/2}$ 84,9 эВ и Au $4f_{5/2}$ 88,7 эВ) - обусловлен наличием на поверхности Au^{+} (61,4 %); третий дублет (Au $4f_{7/2}$ 85,6 эВ и Au $4f_{5/2}$ 89,6 эВ) может быть отнесен к Au^{3+} (15,9 %).

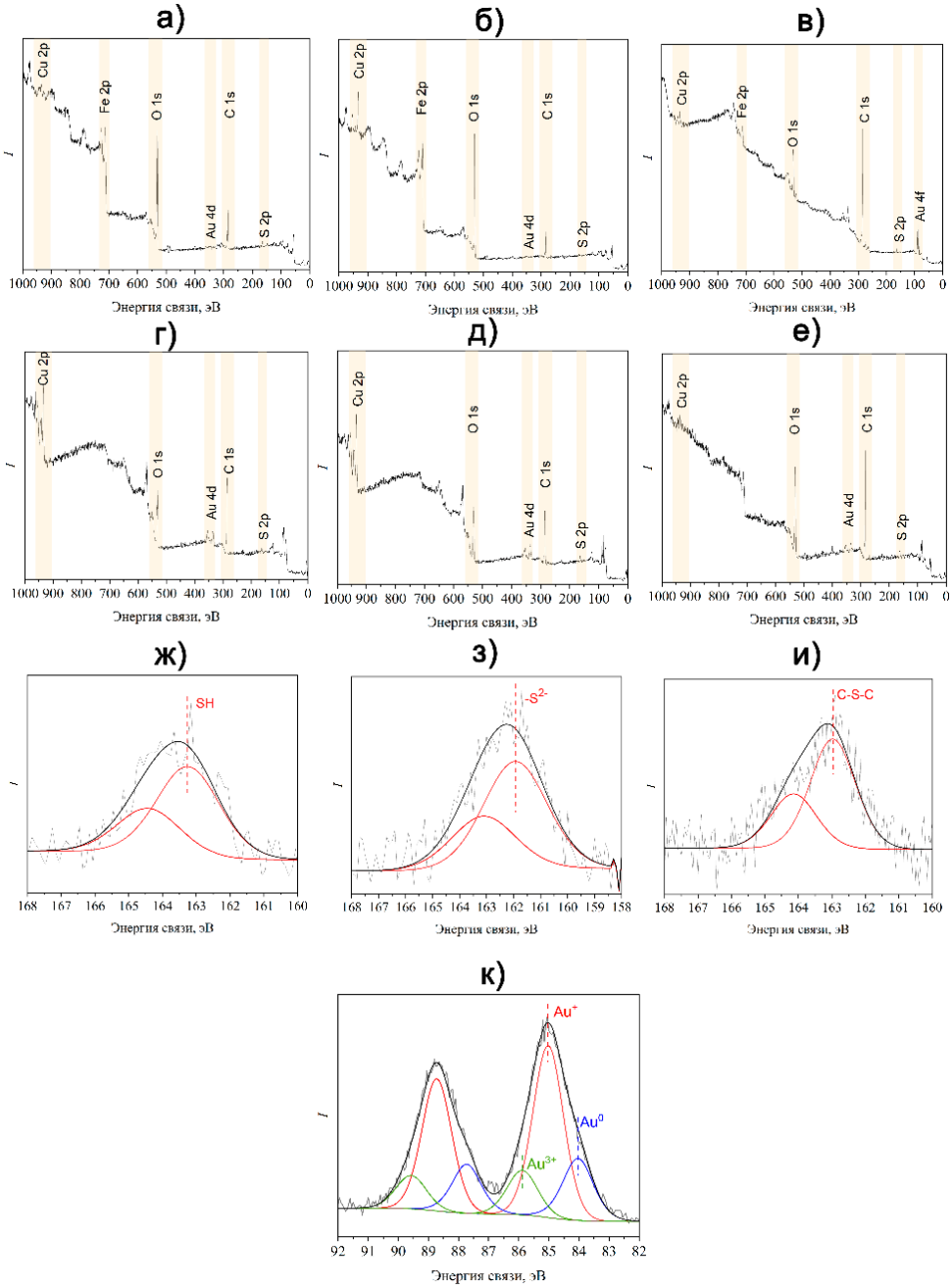


Рисунок 42 – Обзорные РФЭ-спектры наночастиц $CuFe_2O_4$/Au (а-в) и CuO/Au (г-е), полученных с использованием цистеина(а,г), цистина (б,д), метионина(в,е); РФЭ-спектры S 2p (ж-и) наночастиц $CuFe_2O_4$/Au, полученных с использованием цистеина(ж), цистина (з), метионина(и); РФЭ-спектр Au 4f наночастиц $CuFe_2O_4$/Au, полученных с использованием метионина(к);

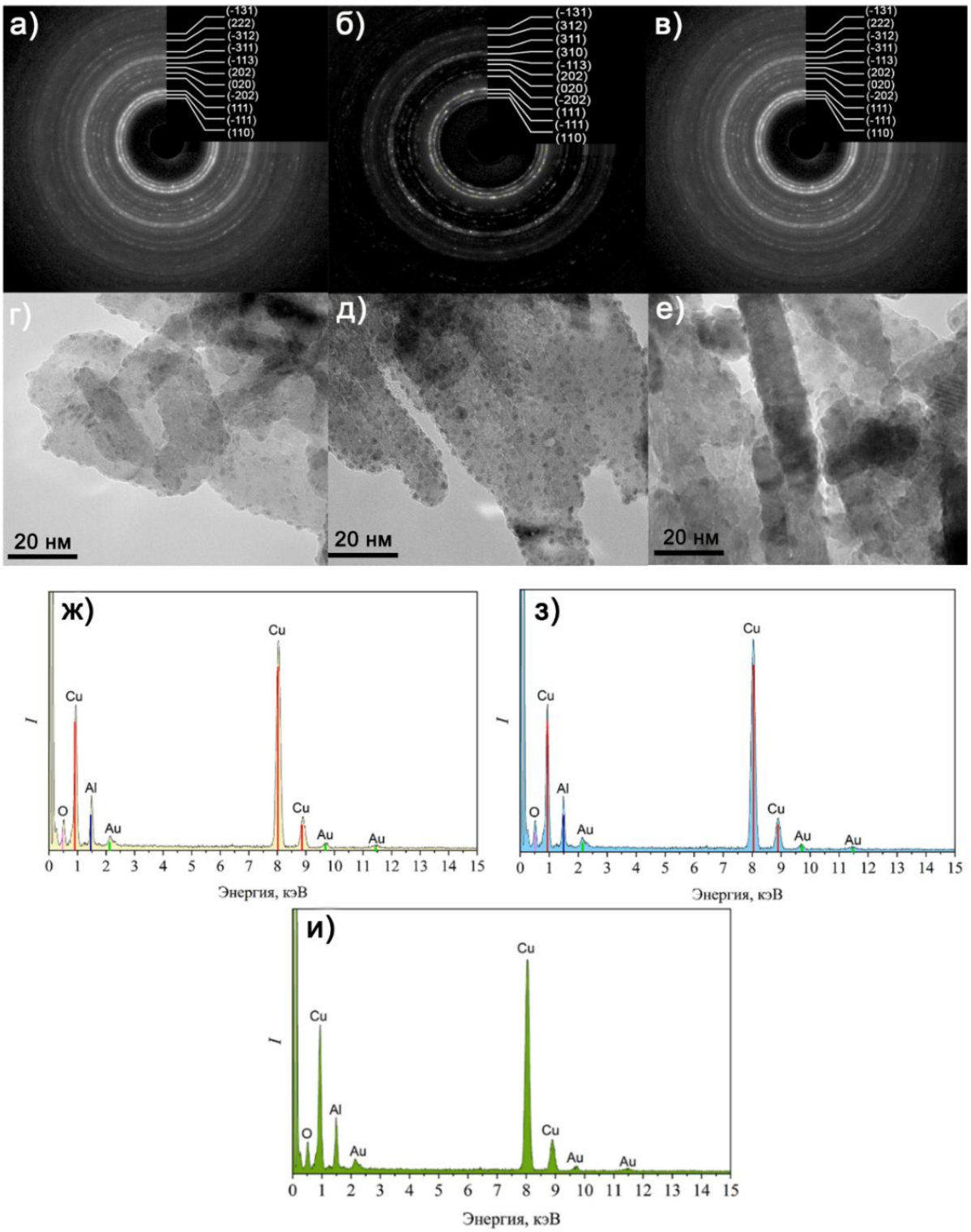


Рисунок 43 – Картины микродифракции электронов (а, б, в), микрофотографии (ПЭМ) (г,д,е) и энергодисперсионные рентгеновские спектры (ж,з,и) наночастиц CuO/Au, полученных с использованием L-цистеина (а, г,ж), L-цистина (б,д,з), L-метионина (в,е,и)

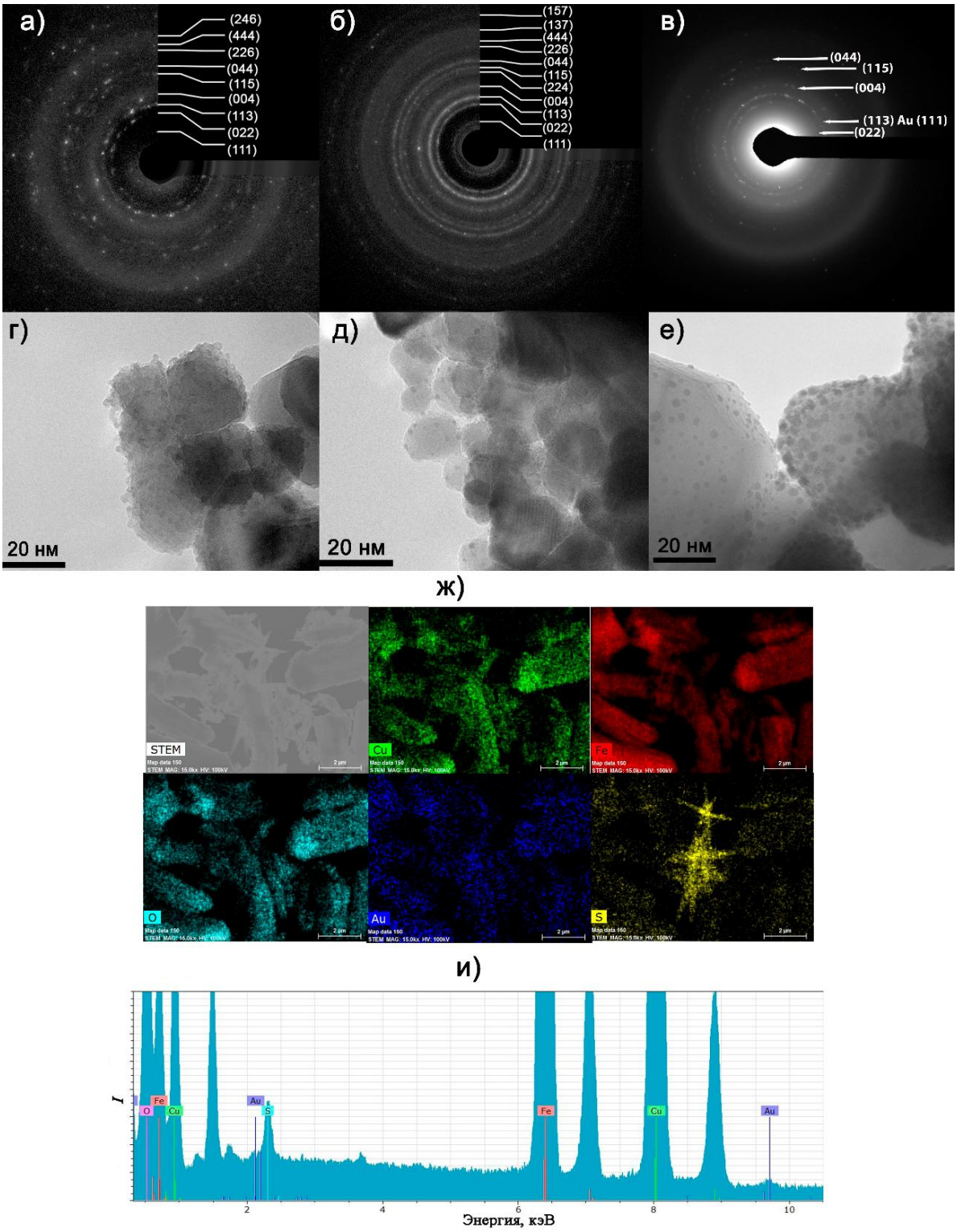


Рисунок 44 – Картины микродифракции электронов (а, б, в), микрофотографии (ПЭМ) (г,д,е), STEM- изображения (ж) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (и) наночастиц $CuFe_2O_4$/Au, полученных с использованием L-цистеина (а, г, ж), L-цистина (б,д, и), L-метионина (в,е)

Можно заметить, что размер нанокластеров Au^0 и плотность покрытия ими поверхности CuO (μ) (таблица 15) в среднем выше из-за присутствия большого количества ОН-групп, удаляемых в ходе прокаливания $CuFe_2O_4$. Размер золотых кластеров мало зависит от природы используемой аминокислоты, а их поверхностная плотность максимальна при восстановлении цистеином несмотря на его менее отрицательную величину электродного потенциала E^0 = - 0,22 В (метионин E^0 = - 1,48 В, цистин E^0 = - 1,30 В [264-265, 270]). По всей видимости, цистеин, содержащий концевую меркаптогруппу, лучше закрепляется на поверхности наночастиц.

Таблица 15 – Размер нанокластеров золота (d_{Au}), и плотность покрытия (по данным ПЭМ) ими наночастиц $CoFe_2O_4$ и CuO после восстановления золота серусодержащими аминокислотами

Образец	Восстановитель	d_{Au}, нм	μ (количество кластеров на 400 $нм^2$)
CuO/Au	L-цистеин	1,9±0,1	35±4
	L-цистин	2,1±0,1	27±2
	L-метионин	2,4±0,3	15±2
$CuFe_2O_4$/Au	L-цистеин	1,5±0,2	30±5
	L-цистин	1,4±0,2	10±2
	L-метионин	1,9±0,2	17±3

Механизм восстановления золотохлористоводородной кислоты серусодержащими аминокислотами сложен и может протекать в несколько стадий [261-264]. Так, например, в случае восстановления метионином на первой стадии происходит быстрое образование комплекса $[AuCl_2(Met)]^+$, в котором метионин является бидентатным S- и N-донорным лигандом. Далее золото восстанавливается до Au(I) второй молекулой аминокислоты, которая

окисляется до сульфоксида метионина $S(O)CH_2CH_2C(NH_2)COOH$. На последней стадии $[AuCl_2]^-$ быстро диспропорционирует, образуя $[AuCl_4]^-$ и металлическое золото:

$$3[AuCl_2]^- = 2Au^0 + [AuCl_4]^- + 2Cl^-. \quad (30)$$

При использовании цистеина, как указано в [265], сначала золото (III) восстанавливается аминокислотой до $[AuCl_2]^-$, а далее образуется устойчивый малорастворимый комплекс $Au(HCys)_{тв}$ (lgK = 12,2):

$$AuCl_2^- + H_2Cys^0 = Au(HCys)_{тв} + 2\ Cl^- + H^+, \quad (31)$$

который при избытке цистеина способен растворяться:

$$Au(HCys)_{тв} + HCys^- = Au(HCys)_2^-. \quad (32)$$

и дальнейшего восстановления золота (I) до Au^0 не происходит ($E^0_{Au(HCys)тв/Au(0)}$ = – 0,05 В) [266]. Однако, как показано в исследованиях [267,268], для восстановления золота(III) до золота(0) цистеином без образования осадка $AuHCys_s$ необходимы нейтральные или щелочные условия, а также избыток цистеина

Следует отметить, что продукт окисления цистеина – цистин – является более сильным восстановителем и способен даже в слабокислой среде восстанавливать Au(III) до Au(0) за одну стадию с образованием цистеиновой кислоты $C_3H_7NO_5S$ [269-271]:

$$10[AuCl_4]^- + 3Cys\text{-}Cys + 18H_2O = 6\ C_3H_7NO_5S + 10Au + 40Cl^- + 30H^+. \quad (33)$$

В работе [274] также получали гибридный материал CuO/Au обработкой гидрозоля наночастиц золота исходных наночастиц CuO. Однако плотность покрытия поверхности золотом была очень низкой (~ 1 частица на 10 000 нм^2), а размер наночастиц золота варьировался в широком диапазоне от 7 до 20 нм. Достигнутая нами высокая плотность покрытия ядер нанокластерами золота, по всей видимости, объясняется высокой поверхностной активностью оксидных ядер, полученных анионообменным осаждением, что обеспечивает высокую степень адсорбции отрицательно заряженных анионов $AuCl_4^-$ и соли

аминокислоты (pH=12) на их поверхности и способствует последующему удерживанию кластеров золота (0).

Полученными наноматериалами можно легко управлять с помощью внешнего магнитного поля. Они обладают значительной удельной поверхностью и низкой стоимостью вследствие небольших размеров поверхностных наночастиц Au^0 (~2 нм), что делает их привлекательными для каталитических и биомедицинских применений.

Кроме того, увеличивая число стадий восстановления золота, можно повысить количество и размер поверхностных нанокластеров вплоть до формирования сплошной золотой оболочки на наночастицах феррита или оксида меди.

3.7.2 Биотестирование гибридных наночастиц $CuFe_2O_4$/Au и CuO/Au

В связи с возможностью потенциального применения полученных гибридных материалов в биологии и медицине важным вопросом остается проблема их биосовместимости. Размер получаемых наночастиц является существенным фактором, влияющим на токсичность наноматериалов [275]. Частицы меньшего размера обладают большей площадью поверхности, более высокой поверхностной активностью, что может привести к их большей токсичности [276]. Токсичность наночастиц может возрастать с увеличением поверхностного положительного заряда вследствие усиления электростатического взаимодействия с клеткой [277].

В качестве тест-систем в наших экспериментах были использованы микроорганизмы - *E.coli* и *B.subtilis*. Биосовместимость полученных наночастиц исследовали методом агаровых лунок, снижая концентрацию наночастиц от лунки к лунке в диапазоне 100–12,5 мг/мл.

Результаты диффузионного теста (рисунок 45,46) показали, что наночастицы оксида меди (II) без золота на поверхности проявляют заметный

токсический эффект, что связано с их большой площадью поверхности и высокой реакционной способностью.

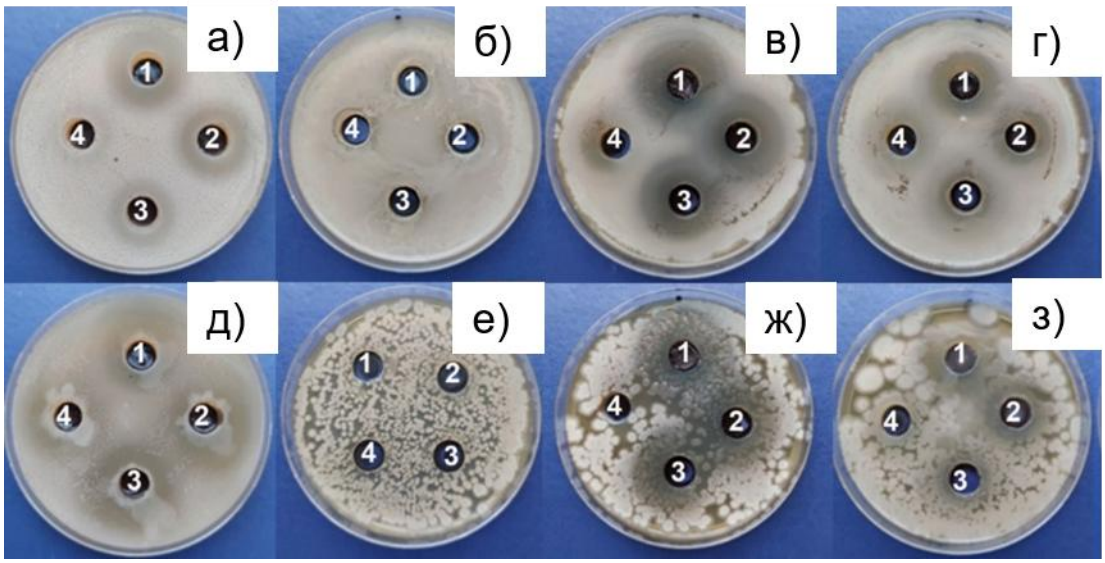


Рисунок 45 - Зоны ингибирования роста тест-культур *B. Subtilis* (а-д) и *E.coli* (е-к) наночастицами $CuFe_2O_4$ (а,е), $CuFe_2O_4$/Au(б,ж) CuO (в,з) CuO/Au(г,и)
1 – 100 мг/мл, 2 – 50 мг/мл, 3 – 25 мг/мл, 4 – 12.5 мг/мл

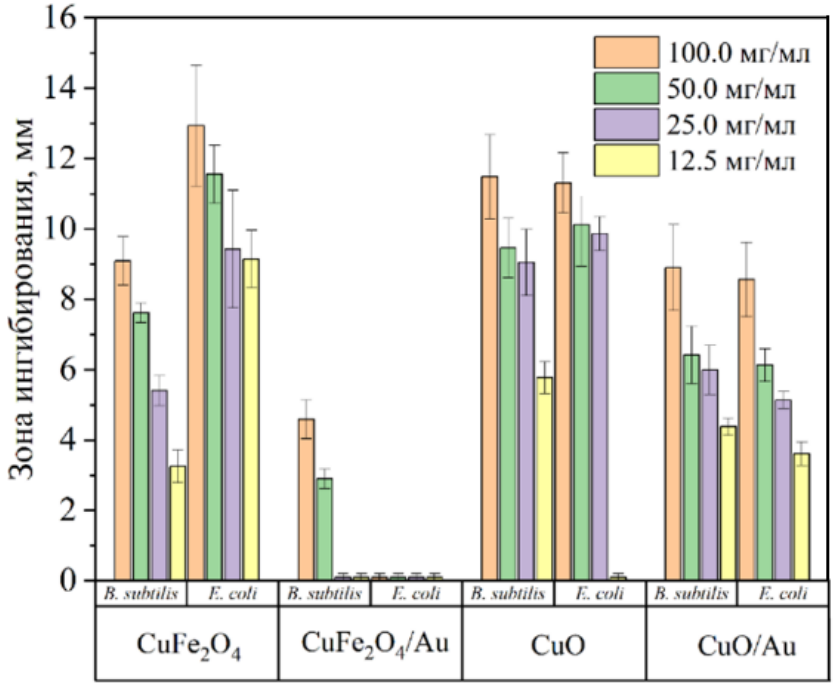


Рисунок 46 - Антибактериальная активность наночастиц $CuFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$/Au, CuO, CuO/Au и CuO (после прокаливания) на тест-культурах *B. subtilis* и *E.coli*

Исходные наночастицы $CuFe_2O_4$ также продемонстриовали ингибирующий эффект как на *E.coli,* так и на *B.subtilis*, что позволяет потенциально использовать наночастицы $CuFe_2O_4$ в качестве магнитного антибактериального агента.

Наличие золота на поверхности всех гибридных наночастиц повышает их биосовместимость, на что указывает меньшая зона ингибирования, измеренная после 24 ч инкубации. Это позволяет сделать вывод о потенциальной применимости таких материалов в биомедицине.

Выводы

1. Установлены закономерности и разработан новый метод получения медной и медно-кобальтовой феррошпинелей с использованием анионообменного осаждения хлоридов, нитратов и сульфатов меди и/или кобальта в присутствии анионита АВ-17-8 в ОН-форме. Определены константы равновесия процесса, доказывающие его термодинамическую обусловленность. Подобраны условия, обеспечивающие высокий выход продуктов (до 98 %) и низкое содержание металлов в фазе анионита (до 2 %).

2. Показано, что несмотря на мягкие условия осуществления (pH 6-7, < 60 °C) анионообменное осаждение гидроксида меди (II) сопровождается его полной дегидратацией с образованием кристаллического CuO вследствие высокого локального значения щелочности вблизи поверхности зерна анионита. Установлено, что добавление полисахарида (декстрана-40) ингибирует процесс дегидратации вследствие образования им поверхностных комплексов с продуктами осаждения, при этом состав и структура продукта определяется природой аниона исходной соли: $Cu_2Cl(OH)_3$ (паратакамит), $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ (брошантит) или $Cu(OH)_2$ (спертиниит) из нитрата меди (II).

3. Определено, что природа полисахарида и его молекулярная масса существенно влияют на размер получаемых частиц CuFe2O4: при использовании декстрана-40 образуются наночастицы 14±3 нм, инулина — 63±14 нм, декстрана-70 — 87±24 нм. Найдено, что в случае декстрана-40 наблюдается соответствие между средними значениями длины окружности наночастиц и полимерной цепи полисахарида, что способствует формированию стабильной коллоидной системы и приводит к образованию частиц с минимальным размером.

4. Показано, что метастабильная высокотемпературная кубическая модификация феррита меди может быть стабилизирована при комнатной температуре путем быстрого охлаждения образцов сверхстехиометричных по ионам Fe^{3+}. Впервые установлено, что добавление Co^{2+} в ходе

анионообменного осаждения Cu^{2+} и Fe^{3+} значительно снижает температуру (до 600 °C) образования замещенной феррошпинели и стабилизует кубическую модификацию вследствие подавления кооперативного эффекта Яна-Теллера.

5. Показано, что эффективность фотокаталитической деградации красителя индигокармина в присутствии феррита меди(II) не зависит от степени легирования катализатора ионами кобальта, а определяется составом используемого раствора. Наиболее эффективно (на 60 % за 90 мин) процесс протекает в присутствии доноров электронов гидрокарбоната и цитрата натрия, «захватывающих» фотогенерированную «дырку» с образованием в растворе довольно устойчивых радикалов, окисляющих краситель. Найдено, что скорость процесса в используемых условиях описывается уравнением псевдонулевого порядка ($k_{каж} = 3{,}6 \times 10^{-7}$ (моль/(л/мин)), $T_{1/2} = 75{,}8 \pm 2{,}3$ мин).

6. Впервые показана возможность получения гибридных наноматериалов $CuFe_2O_4$/Au и CuO/Au действием серусодержащих аминокислот (L-цистеина, L-цистина, L-метионина), выступающих в роли стабилизатора, модификатора поверхности и восстановителя золота. Установлено, что размер золотых кластеров на поверхности наночастиц феррита в полученных материалах не зависит от природы используемой аминокислоты, а их поверхностная плотность максимальна при восстановлении цистеином. На тест-культурах B. subtilis и E.coli показано, что наличие золота на поверхности НЧ CuO/Au и $CuFe_2O_4$/Au значительно повышает их биосовместимость.

Список литературы

1. Журавлев, Г. И. Химия и технология ферритов / Г. И. Журавлев.- Л.: «Химия», 1970. - 192 с
2. Е. В. Гортер // Успехи химических наук. – 1995. – Т 57, №2. – С. 279-346.
3. Боков В. А. Физика магнетиков: Учебное пособие - СПб.: Издательство Политехнического университета, 2002. – 256 с
4. Лысенко, Е. Н. Получение и формирование свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях: Дис. … доктора технических наук: 01.04.07 / Елена Николаевна Лысенко. – Томск, 2019 – 316 с
5. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data //Applied Crystallography. – 2011. – Т. 44. – №. 6. – С. 1272-1276.
6. Narang S. B., Pubby K. Nickel spinel ferrites: a review //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Т. 519. – С. 167163.
7. Néel L. Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme //Annales de physique. – 1948. – Т. 12. – №. 3. – С. 137—198
8. Osaka T. Electrodeposition of highly functional thin films for magnetic recording devices of the next century //Electrochimica Acta. – 2000. – Т. 45. – №. 20. – С. 3311-3321.
9. Jahanara K., Farhadi S. A magnetically separable plate-like cadmium titanate–copper ferrite nanocomposite with enhanced visible-light photocatalytic degradation performance for organic contaminants //RSC advances. – 2019. – Т. 9. – №. 27. – С. 15615-15628.
10. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка. – Москва: Мир, 1976. – 353 с.
11. Балагуров А. М. и др. Структурный фазовый переход в шпинели $CuFe_2O_4$ //Кристаллография. – 2013. – Т. 58. – №. 5. – С. 696.

12. Balagurov A. M. et al. Interplay between structural and magnetic phase transitions in copper ferrite studied with high-resolution neutron diffraction //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Т. 374. – С. 591-599.
13. Nikolić V. N., Vasić M. M., Kisić D. Observation of c-$CuFe_2O_4$ nanoparticles of the same crystallite size in different nanocomposite materials: The influence of Fe^{3+} cations //Journal of Solid State Chemistry. – 2019. – Т. 275. – С. 187-196.
14. Ponhan W., Maensiri S. Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite ($CuFe_2O_4$) nanofibers //Solid State Sciences. – 2009. – Т. 11. – №. 2. – С. 479-484.
15. Xiao Z. et al. Preparation, structure and catalytic properties of magnetically separable Cu–Fe catalysts for glycerol hydrogenolysis //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Т. 22. – №. 32. – С. 16598-16605.
16. Teraoka Y., Kagawa S. Simultaneous catalytic removal of NOx and diesel soot particulates //Catalysis Surveys from Asia. – 1998. – Т. 2. – С. 155-164.
17. Chatterjee B. K. et al. Influence of spherical assembly of copper ferrite nanoparticles on magnetic properties: orientation of magnetic easy axis //Dalton transactions. – 2014. – Т. 43. – №. 21. – С. 7930-7944.
18. Roy S., Ghose J. Superparamagnetic nanocrystalline $CuFe_2O_4$ //Journal of applied physics. – 2000. – Т. 87. – №. 9. – С. 6226-6228.
19. Yokoyama M. et al. Jahn-Teller effect in ultrafine copper ferrite particles //Journal of the Magnetics Society of Japan. – 1998. – Т. 22. – №. S_1_ISFA_97. – С. S1_243-245.
20. Zhuravlev V. A. et al. Structural parameters and magnetic properties of copper ferrite nanopowders obtained by the sol-gel combustion //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 692. – С. 705-712.

21. Prabhu D. et al. Grain size effect on the phase transformation temperature of nanostructured $CuFe_2O_4$ //Journal of Applied Physics. – 2011. – Т. 109. – №. 1.
22. Calvo-de la Rosa J., Segarra Rubí M. Influence of the synthesis route in obtaining the cubic or tetragonal copper ferrite phases //Inorganic Chemistry. – 2020. – Т. 59. – №. 13. – С. 8775-8788.
23. Dhyani R. et al. Structural and elastic properties of tetragonal nano-structured copper ferrite //International Journal of Materials Research. – 2022. – Т. 113. – №. 10. – С. 884-892.
24. Gingasu D. et al. Tetragonal copper ferrite obtained by self-propagating combustion //Journal of alloys and compounds. – 2008. – Т. 460. – №. 1-2. – С. 627-631.
25. Berbenni V. et al. Solid state synthesis of $CuFe_2O_4$ from $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$–$4FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ mixtures: mechanism of reaction and thermal characterization of $CuFe_2O_4$//Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2010. – Т. 99. – №. 2. – С. 437-443.
26. Xing Z. et al. One-step solid state reaction to selectively fabricate cubic and tetragonal $CuFe_2O_4$ anode material for high power lithium ion batteries //Electrochimica Acta. – 2013. – Т. 102. – С. 51-57.
27. Zhang Y., Lin J., Wen D. Structure, infrared radiation properties and Mössbauer spectroscopic investigations of $Co_{0.6}Zn_{0.4}Ni_xFe_{2-x}O_4$ ceramics //Journal of Materials Science & Technology. – 2010. – Т. 26. – №. 8. – С. 687-692.
28. Abu-Elsaad N. I., Mazen S. A., Kumar E. R. Structural, vibrational and magnetic properties of heat treated $CuFe_2O_4$ nanoparticles prepared by two different synthesis routes //Ceramics International. – 2024. – Т. 50. – №. 2. – С. 3693-3700.
29. Jaén J. A. et al. Structural and electrochemical characterization of tetragonal copper ferrite nanoparticles //Interactions. – 2024. – Т. 245. – №. 1. – С. 4.

30. Cobos M. Á. et al. Ball milling and annealing effect in structural and magnetic properties of copper ferrite by ceramic synthesis //Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Т. 1006. – С. 176206.
31. Ahmad M. et al. Sol-gel synthesis of Mn-substituted copper ferrite nano particles as anode for lithium ion batteries //Journal of Materials and Physical Sciences. – 2023. – Т. 4. – №. 2. – С. 61-72.
32. Kogulakrishnan K. et al. Investigations on the structure, magnetism, electricity, and electrochemistry of copper-doped manganese ferrite: Sol-gel technique //Materials Science and Engineering: B. – 2025. – Т. 313. – С. 117999.
33. Ismael M., Wark M. A simple sol–gel method for the synthesis of Pt co-catalyzed spinel-type $CuFe_2O_4$ for hydrogen production; the role of crystallinity and band gap energy //Fuel. – 2024. – Т. 359. – С. 130429.
34. Subha A. et al. Role of surface defects and anisotropy variation on magnetic properties of copper ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation method //Materials Chemistry and Physics. – 2022. – Т. 286. – С. 126212.
35. Abu-Elsaad N. I., Abdel hameed R. E. Copper ferrite nanoparticles as nutritive supplement for cucumber plants grown under hydroponic system //Journal of plant nutrition. – 2019. – Т. 42. – №. 14. – С. 1645-1659.
36. Belhadj H. et al. A facile synthesis of metal ferrites (MFe_2O_4, M= Co, Ni, Zn, Cu) as effective electrocatalysts toward electrochemical hydrogen evolution reaction //International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Т. 47. – №. 46. – С. 20129-20137.
37. Иванова Н. М. и др. Электрохимическое получение Fe–Cu-композитов на основе феррита меди (II) и их электрокаталитические свойства //Электрохимия. – 2020. – Т. 56. – №. 7. – С. 579-590.
38. Govan J., Gun'ko Y. K. Recent advances in the application of magnetic nanoparticles as a support for homogeneous catalysts //Nanomaterials. – 2014. – Т. 4. – №. 2. – С. 222-241.

39. Rajenimbalkar R. S. et al. Effect of multivalent ion doping on magnetic, electrical, and dielectric properties of nickel ferrite nanoparticles //Scientific Reports. – 2024. – T. 14. – №. 1. – C. 29547.
40. Mazurenko J. et al. Magneto-structural properties of Mg-substituted copper ferrite nanoparticles //Materials Research Express. – 2024. – T. 11. – №. 12. – C. 125003.
41. Sang C. et al. Preparation of copper ferrite by sol–gel method and the synergistic catalytic for the thermal decomposition of ammonium perchlorate //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. – T. 98. – №. 3. – C. 559-567.
42. Touati H., Sahmi A., Trari M. Electrochemical Study of $CuFe_2O_4$ Synthetized by Sol–Gel and Electro-photo-oxidation of Rhodamine B Under Sunlight //Electrocatalysis. – 2024. – T. 15. – №. 5. – C. 363-373.
43. Wahba M. A. Unveiling significant changes in optical, magnetic, and visible-light photocatalytic performance of $CuFe_2O_4$ nanocompositions through chelating agent modulation //Ceramics International. – 2025. – T. 51. – №. 4. – C. 4329-4342.
44. Bhaskaran S., Al-Omari I. A., Gopalan E. V. On the enhanced coercive field and anisotropy observed in cobalt substituted copper ferrite nanoparticles prepared by a modified sol-gel method //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 884. – C. 161095.
45. Mazurenko J. et al. Structural and magnetic studies of Cobalt-Substituted copper ferrites for efficient photocatalytic dye degradation //Inorganic Chemistry Communications. – 2025. – T. 171. – C. 113648.
46. Soufi A. et al. Heterogeneous Fenton-like degradation of tartrazine using $CuFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by sol-gel combustion //Applied Surface Science Advances. – 2022. – T. 9. – C. 100251.
47. Elayakumar K. et al. Enhanced magnetic property and antibacterial biomedical activity of Ce^{3+} doped $CuFe_2O_4$ spinel nanoparticles synthesized

by sol-gel method // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – T. 478. – C. 140-147.

48. Mazurenko J. et al. Synthesis and Characterization of Copper Ferrite Nanoparticles for Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Dyes //Journal of Nanotechnology. – 2025. – T. 2025. – №. 1. – C. 8899491.
49. Samikannu K. et al. Sol–gel combustion synthesis and study the high frequency dielectric properties of copper ferrite nanoparticles //Journal of Cluster Science. – 2023. – T. 34. – №. 5. – C. 2633-2641.
50. Hamdi N., Belam W. Structural, Electrical and Magnetic Properties of Copper-Substituted $Co_{0.8-X}Ni_{0.2}$ Ferrites Synthesized by Sol–Gel Autocombustion Process //Journal of Electronic Materials. – 2023. – T. 52. – №. 9. – C. 5996-6008.
51. Naeem M. et al. Facile development of copper ferrite nanospheres for UV light-driven photocatalytic degradation of cloxacillin sodium //Materials Advances. – 2024. – T. 5. – №. 1. – C. 369-378.
52. Karimi M., Hassanzadeh-Tabrizi S. A., Saffar-Teluri A. In situ reverse co-precipitation synthesis and magnetic properties of $CuO/CuFe_2O_4$ nanocomposite //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2017. – T. 83. – C. 124-131.
53. Mahmoodi N. M. Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method //Desalination. – 2011. – T. 279. – №. 1-3. – C. 332-337.
54. Masunga N., Mamba B. B., Kefeni K. K. Improved magnetic, optical, electrochemical, and structural properties of copper ferrite through the optimized addition of samarium dopant using the co-precipitation method //Materials Science and Engineering: B. – 2023. – T. 296. – C. 116662.
55. Hamdan N. et al. Heterogeneous catalytic degradation of phenol by a Fenton-type reaction using copper ferrites ($CuFe_2O_4$) //Desalination and water treatment. – 2017. – T. 69. – C. 268-283.

56. Idrees A. et al. Influence of preparation method on copper ferrite characteristics for the efficient degradation of trichloroethylene in persulfate activated system //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – T. 9. – №. 5. – C. 106044.
57. Dave P. N. et al. Effect of copper ferrite ($CuFe_2O_4$) in the thermal decomposition of modified nitrotriazolone //Materials Advances. – 2022. – T. 3. – №. 12. – C. 5019-5026.
58. Lassoued A. et al. Synthesis, structural, optical, morphological and magnetic characterization of copper substituted nickel ferrite ($Cu_xNi_{1-x}Fe_2O_4$) through co-precipitation method //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – T. 28. – C. 18480-18488.
59. Martin Mark J. A. et al. Fabrication of bulk hetero-junction solar cell and photocatalytic wastewater treatment using Sn^{4+}-doped copper ferrite nanoparticles //Ionics. – 2025. – C. 1-18.
60. Özçelik S. Copper ferrite nanoparticles: structural, magnetic, optical, photocatalytic activity and blood compatibility properties //BioNanoScience. – 2023. – T. 13. – №. 3. – C. 958-972.
61. Abdel Maksoud M. I. A. et al. Insights on magnetic spinel ferrites for targeted drug delivery and hyperthermia applications //Nanotechnology Reviews. – 2022. – T. 11. – №. 1. – C. 372-413.
62. Avasthi A. et al. Magnetic nanoparticles as MRI contrast agents //Surface-modified nanobiomaterials for electrochemical and biomedicine applications. – 2020. – C. 49-91.
63. Nam J. H. et al. Preparation of NiZn-ferrite nanofibers by electrospinning for DNA separation //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – T. 321. – №. 10. – C. 1389-1392.
64. Raut S. D., Sangale S., Mane R. S. Ferrites in energy: limitations and perspectives //Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices. – Elsevier, 2020. – C. 173-187.

65. Huang W. et al. Strain induced magnetic anisotropy in highly epitaxial $CoFe_2O_4$ thin films //Applied physics letters. – 2006. – Т. 89. – №. 26.
66. Pardavi-Horvath M. Microwave applications of soft ferrites //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – Т. 215. – С. 171-183.
67. Carey M. J. et al. Spin valves using insulating cobalt ferrite exchange-spring pinning layers //Applied physics letters. – 2002. – Т. 81. – №. 6. – С. 1044.
68. Kubacka A., Fernandez-Garcia M., Colon G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications //Chemical reviews. – 2012. – Т. 112. – №. 3. – С. 1555-1614.
69. Shen Y. et al. Facile preparation of sphere-like copper ferrite nanostructures and their enhanced visible-light-induced photocatalytic conversion of benzene //Materials Research Bulletin. – 2013. – Т. 48. – №. 10. – С. 4216-4222.
70. Vosoughifar M. Preparation and application of copper ferrite nanoparticles for degradation of methyl orange //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – Т. 27. – С. 10449-10453.
71. S myrnioti M., Ioannides T. Dimethyl ether oxidation over copper ferrite catalysts //Catalysts. – 2022. – Т. 12. – №. 6. – С. 604.
72. Yang Y. et al. Charge-distribution modulation of copper ferrite spinel-type catalysts for highly efficient Hg0 oxidation //Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Т. 402. – С. 123576.
73. Hou C. et al. Covalent organic framework-functionalized magnetic $CuFe_2O_4$/Ag nanoparticles for the reduction of 4-nitrophenol //Nanomaterials. – 2020. – Т. 10. – №. 3. – С. 426.
74. Dom R. et al. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation //Solid State Communications. – 2011. – Т. 151. – №. 6. – С. 470-473.

75. Peymanfar R., Ramezanalizadeh H. Sol-gel assisted synthesis of $CuCr_2O_4$ nanoparticles: An efficient visible-light driven photocatalyst for the degradation of water pollutions //Optik. – 2018. – Т. 169. – С. 424-431.
76. Kumar D. et al. Sustainable high frequency applications of copper ferrite nanoparticles //Inorganic Chemistry Communications. – 2025. – С. 114018.
77. Poreddy R., Engelbrekt C., Riisager A. Copper oxide as efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of alcohols with air //Catalysis Science & Technology. – 2015. – Т. 5. – №. 4. – С. 2467-2477.
78. Aroob S. et al. Green synthesis and photocatalytic dye degradation activity of CuO nanoparticles //Catalysts. – 2023. – Т. 13. – №. 3. – С. 502.
79. Grigore M. E. et al. Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles //Pharmaceuticals. – 2016. – Т. 9. – №. 4. – С. 75.
80. Lim Y. F., Choi J. J., Hanrath T. Facile Synthesis of Colloidal CuO Nanocrystals for Light-Harvesting Applications //Journal of Nanomaterials. – 2012. – Т. 2012. – №. 1. – С. 393160.
81. Мокрушин А. С. и др. Синтез и газочувствительные хеморезистивные свойства нанокомпозита TiO_2:Cu //Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – №. 4. – С. 557-566.
82. Katowah D. F. et al. Network structure-based decorated CPA@ CuO hybrid nanocomposite for methyl orange environmental remediation //Scientific reports. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 5056.
83. Kulkarni R. et al. Hydrogen peroxide detection by super-porous hybrid CuO/Pt NP platform: Improved sensitivity and selectivity //Nanomaterials. – 2020. – Т. 10. – №. 10. – С. 2034.
84. Ghosh A. et al. Synthesis of freestanding 2D CuO nanosheets at room temperature through a simple surfactant free co-precipitation process and its application as electrode material in supercapacitors //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Т. 862. – С. 158549.

85. Kano E. et al. One-atom-thick 2D copper oxide clusters on graphene //Nanoscale. – 2017. – T. 9. – №. 11. – C. 3980-3985.
86. Coogan Á. et al. Two-Dimensional Chiroptically Active Copper Oxide Nanostructures //The Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – T. 126. – №. 44. – C. 18980-18987.
87. Kayani Z. N. et al. Characterization of copper oxide nanoparticles fabricated by the sol–gel method //Journal of Electronic Materials. – 2015. – T. 44. – C. 3704-3709.
88. Arunkumar B., Jeyakumar S. J., Jothibas M. A sol-gel approach to the synthesis of CuO nanoparticles using Lantana camara leaf extract and their photo catalytic activity //Optik. – 2019. – T. 183. – C. 698-705.
89. Wongpisutpaisan N. et al. Sonochemical synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles //Energy Procedia. – 2011. – T. 9. – C. 404-409.
90. Silva N. et al. Easy, quick, and reproducible sonochemical synthesis of CuO nanoparticles //Materials. – 2019. – T. 12. – №. 5. – C. 804.
91. Claros M. et al. Hydrothermal synthesis and annealing effect on the properties of gas-sensitive copper oxide nanowires //Chemosensors. – 2022. – T. 10. – №. 9. – C. 353.
92. Zhu J. et al. Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method //Materials Letters. – 2004. – T. 58. – №. 26. – C. 3324-3327.
93. Wu R. et al. Preparation and characterization of CuO nanoparticles with different morphology through a simple quick-precipitation method in DMAC–water mixed solvent //Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – T. 504. – №. 1. – C. 45-49.
94. Phiwdang K. et al. Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors //Energy procedia. – 2013. – T. 34. – C. 740-745.
95. Siddiqui H. et al. Utility of copper oxide nanoparticles (CuO-NPs) as efficient electron donor material in bulk-heterojunction solar cells with enhanced

power conversion efficiency //Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2020. – Т. 5. – №. 1. – С. 104-110.

96. Moradi H. et al. Fabrication of Fe-doped TiO_2 nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation //Ultrasonics sonochemistry. – 2016. – Т. 32. – С. 314-319.

97. El-Nahhal I. M. et al. The efficacy of surfactants in stabilizing coating of nano-structured CuO particles onto the surface of cotton fibers and their antimicrobial activity //Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Т. 215. – С. 221-228.

98. Iqbal Z. et al. Synthesis of copper (II) oxide nanoparticles by pulsed sonoelectrochemical method and its characterization //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2020. – Т. 2276. – №. 1.

99. Блинов А. В. и др. Синтез и исследование структуры наноразмерного оксида меди (II), стабилизированного полиэтиленгликолем //Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия «Естественные науки». – 2020. – №. 3 (90). – С. 56-70.

100. Aureen Albert A. et al. A facile one pot synthesis of highly stable PVA–CuO hybrid nanofluid for heat transfer application //Chemical Engineering Communications. – 2020. – Т. 207. – №. 3. – С. 319-330.

101. El Sayed A. M. et al. Effect of PVA and copper oxide nanoparticles on the structural, optical, and electrical properties of carboxymethyl cellulose films //Journal of Materials Science. – 2015. – Т. 50. – С. 4717-4728.

102. Казимирова К. О., Штыков С. Н. Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном //Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2018. – Т. 18. – №. 2. – С. 126-133.

103. Arena A., Scandurra G., Ciofi C. Copper oxide chitosan nanocomposite: Characterization and application in non-enzymatic hydrogen peroxide sensing //Sensors. – 2017. – Т. 17. – №. 10. – С. 2198.

104. Vasilescu C. et al. High concentration aqueous magnetic fluids: structure, colloidal stability, magnetic and flow properties //Soft Matter. – 2018. – Т. 14. – №. 32. – С. 6648-6666.

105. Kim M. R. et al. Semiconductor and metallic core–shell nanostructures: synthesis and applications in solar cells and catalysis //Chemistry–A European Journal. – 2014. – Т. 20. – №. 36. – С. 11256-11275.

106. Zhou Q., Wei Y. For better or worse, iron overload by superparamagnetic iron oxide nanoparticles as a MRI contrast agent for chronic liver diseases //Chemical research in toxicology. – 2017. – Т. 30. – №. 1. – С. 73-80.

107. Wu M., Huang S. Magnetic nanoparticles in cancer diagnosis, drug delivery and treatment //Molecular and clinical oncology. – 2017. – Т. 7. – №. 5. – С. 738-746.

108. Xie L. et al. A facile and green synthetic route for preparation of heterostructure Fe_3O_4@ Au nanocomposites //MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2017. – Т. 88. – С. 02001.

109. Li Z. H. et al. Facile synthesis of Au nanoparticle-coated Fe_3O_4 magnetic composite nanospheres and their application in SERS detection of malachite green //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – Т. 241. – С. 118532.

110. Liu X. et al. Fe_3O_4@Au SERS tags-based lateral flow assay for simultaneous detection of serum amyloid A and C-reactive protein in unprocessed blood sample //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2020. – Т. 320. – С. 128350.https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128350

111. Chen Y. et al. Enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol driven by Fe3O4-Au magnetic nanocomposite interface engineering: from facile preparation to recyclable application //Nanomaterials. – 2018. – Т. 8. – №. 5. – С. 353.

112. Kheradmand E., Poursalehi R., Delavari H. Optical and magnetic properties of iron-enriched Fe/Fe_xO_y@Au magnetoplasmonic nanostructures //Applied Nanoscience. – 2020. – Т. 10. – №. 4. – С. 1083-1094.

113. Huang W. C., Tsai P. J., Chen Y. C. Multifunctional Fe_3O_4@Au nanoeggs as photothermal agents for selective killing of nosocomial and antibiotic-resistant bacteria //Small. – 2009. – Т. 5. – №. 1. – С. 51-56.

114. Ghorbani M. et al. A novel polymeric micelle-decorated Fe_3O_4/Au core–shell nanoparticle for pH and reduction-responsive intracellular co-delivery of doxorubicin and 6-mercaptopurine //New Journal of Chemistry. – 2018. – Т. 42. – №. 22. – С. 18038-18049.

115. Silvestri A. et al. Synthesis of water dispersible and catalytically active gold-decorated cobalt ferrite nanoparticles //Langmuir. – 2016. – Т. 32. – №. 28. – С. 7117-7126.

116. Mikalauskaitė A. et al. Gold-coated cobalt ferrite nanoparticles via methionine-induced reduction //The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Т. 119. – №. 30. – С. 17398-17407.

117. Jagminas A. et al. Functionalization of cobalt ferrite nanoparticles by a vitamin C-assisted covering with gold //Nanomaterials and Nanotechnology. – 2014. – Т. 4. – С. 11

118. Zeng J. et al. Direct synthesis of water-dispersible magnetic/plasmonic heteronanostructures for multimodality biomedical imaging //Nano letters. – 2019. – Т. 19. – №. 5. – С. 3011-3018.

119. Rudakovskaya P. G. et al. Core–shell magnetite–gold nanoparticles: Preparing and functionalization by chymotrypsin //Nanotechnologies in Russia. – 2016. – Т. 11. – С. 144-152.

120. Silvestri A. et al. Synthesis of water dispersible and catalytically active gold-decorated cobalt ferrite nanoparticles //Langmuir. – 2016. – Т. 32. – №. 28. – С. 7117-7126.

121. Goon I. Y. et al. Fabrication and dispersion of gold-shell-protected

magnetite nanoparticles: systematic control using polyethyleneimine //Chemistry of Materials. – 2009. – Т. 21. – №. 4. – С. 673-681.

122. Lyon J. L. et al. Synthesis of Fe oxide core/Au shell nanoparticles by iterative hydroxylamine seeding //Nano letters. – 2004. – Т. 4. – №. 4. – С. 719-723.

123. Ghorbani M. et al. A novel polymeric micelle-decorated Fe_3O_4/Au core–shell nanoparticle for pH and reduction-responsive intracellular co-delivery of doxorubicin and 6-mercaptopurine //New Journal of Chemistry. – 2018. – Т. 42. – №. 22. – С. 18038-18049.

124. Lei J. et al. Au/CuO nanosheets composite for glucose sensor and CO oxidation //RSC Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 12. – С. 9130-9137.

125. Wang S. Z. et al. Flowerlike CuO/Au nanoparticle heterostructures for nonenzymatic glucose detection //ACS Applied Nano Materials. – 2021. – Т. 4. – №. 6. – С. 5808-5815.

126. Zhang J. et al. A series of NiM (M= Ru, Rh, and Pd) bimetallic catalysts for effective lignin hydrogenolysis in water //Acs Catalysis. – 2014. – Т. 4. – №. 5. – С. 1574-1583.

127. Вулих, А. И. Ионообменный синтез / А.И. Вулих. – М.: Химия, 1973. – 232 с.

128. Мархол, М. Ионообменники в аналитической химии / М. Мархол. – М.: Мир, 1985. – 530 с.

129. Гельферих, Ф. Иониты / Ф. Гельферих; под ред. С.М. Черноборова. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 492 с.

130. Лебедев, К. Иониты в цветной металлургии / К.Б. Лебедев. - М.: Металлург,1975. – 351 с.

131. Вертегел, А. А. Синтез высокодисперсных оксидов металлов с контролируемой фрактальной структурой : автореф. дис. … канд. хим.наук : 02.00.01 / Алексей Александрович Вертегел. М., 1996. 21 с

132. Сайкова С.В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и получения дисперсных материалов: Дис. ... д-ра. хим. наук: 05.17.01 / Сайкова Светлана Васильевна; Сибирский федеральный университет. - Красноярск, 2014. - 303 с.

133. Вулих, А. И. Промышленность химических реактивов. Вып. 1. / А. И. Вулих, В. А. Казьминская, Л. П. Жердиенко. - М. : Изд. ИРЕА, 1965. - С. 9.

134. Schüunzel H. et al. Dithiolen-Chelate; Ligandeneigenschaften ungesättigter äL/β-Bis-(thioglykolsäuren) //Zeitschrift für Chemie. – 1967. – Т. 7. – №. 12. – С. 464-465.

135. Ryznar J. W. Preparation and Purification of Hydrous Oxide Sols by Ion Exchangers //Industrial & Engineering Chemistry. – 1944. – Т. 36. – №. 9. – С. 821-823.

136. Daniele V. et al. Innovative One-Step Sustainable Process to Produce Simonkolleite Nanoparticles //Nanomaterials. – 2024. – Т. 14. – №. 24. – С. 2005.

137. Taglieri G. et al. New eco-friendly and low-energy synthesis to produce ZnO nanoparticles for real-world scale applications //Nanomaterials. – 2023. – Т. 13. – №. 17. – С. 2458.

138. Iafrate S. et al. New Perspectives for the Consolidation of Mural Paintings in Hypogea with an Innovative Aqueous Nanolime Dispersion, Characterized by Compatible, Sustainable, and Eco-Friendly Features //Nanomaterials. – 2023. – Т. 13. – №. 2. – С. 317.

139. Taglieri G. et al. Nano $Ca(OH)_2$ synthesis using a cost-effective and innovative method: Reactivity study //Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – Т. 100. – №. 12. – С. 5766-5778.

140. Бовина Е. А. и др. Синтез гидрозолей гидроксида иттрия //Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – №. 1. – С. 3-7.

141. Пашков Г. Л. и др. Синтез нанопорошка феррит-граната и изучение магнитооптических свойств композита на его основе //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – №. 8. – С. 77-81.

142. Сайкова С. В. и др. Влияние состава пигмента на основе $CoAl_2O_4$, полученного методом анионообменного осаждения, на его оптические свойства //Химическая технология. – 2020. – Т. 21. – №. 9. – С. 403-408.

143. Сайкова С. В. и др. Изучение влияния добавок полисахаридов на синтез наночастиц феррита кобальта методом анионообменного осаждения //Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – №. 3. – С. 287-295.

144. Evsevskaya N. et al. Effect of the deposition conditions on the anion resin exchange precipitation of indium (III) hydroxide //ACS omega. – 2020. – Т. 5. – №. 9. – С. 4542-4547.

145. Ivantsov R. et al. Synthesis and characterization of $Dy_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles fabricated with the anion resin exchange precipitation method //Materials Science and Engineering: B. – 2017. – Т. 226. – С. 171-176.

146. Пикурова Е. В. и др. Синтез гибридных органо-неорганических материалов на основе α-$Ni(OH)_2$ //Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2019. – Т. 12. – №. 1. – С. 31-41.

147. Saikova S. V. et al. Influence of Heat Treatment Conditions on the Production of Ultrafine Erbium Iron Garnet Powders Using Anion Exchange Resin Assisted Precipitation //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – С. 1-9.

148. Saikova S. et al. Copper ferrite nanoparticles synthesized using anion-exchange resin: influence of synthesis parameters on the cubic phase stability //Materials. – 2023. – Т. 16. – №. 6. – С. 2318.

149. Pavlikov A. Y. et al. Synthesis of Copper (II) Oxide Nanoparticles by Anion-Exchange Resin-Assisted Precipitation and Production of Their Stable Hydrosols //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – С. 1-12.

150. Kirshneva E. A. et al. Electronic structure and theoretical exfoliation of non-van der Waals carbonates into low-dimensional materials: A case of $Y_2(CO_3)_3$ //Computational Materials Science. – 2024. – Т. 245. – С. 113329.

151. Saikova S. V. et al. Production of gadolinium iron garnet by anion resin exchange precipitation //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – Т. 64. – С. 1191-1198.

152. Aphalo P. J., Albert A., Bjorn L. O., et al. Beyond the Visible: A Handbook of Best Practice in Plant UV Photobiology / P. J. Aphalo, A. Albert, L. O. Bjorn– Helsinki : University of Helsinki, Division of Plant Biology, 2012.

153. Пантелеева, М. В. Анионообменный синтез гидроксида кобальта (II): специальность 05.17.01 «Технология неорганических веществ»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Пантелеева Марина Васильевна. – Красноярск, 2007. – 126 с.

154. Пикурова, Е. В. Применение анионообменного синтеза для получения наноразмерных порошков $Y_3M'_5O_{12}$ и $M''Al_2O_4$ (M’ = Fe, Al; M” = Co, Ni), наночастиц кобальта и его оксидов : специальность 05.17.01 "Технология неорганических веществ" : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Пикурова Елена Витальевна, 2018. – 111 с

155. Маринский, Я. А. Ионный обмен / Я. А. Маринский, Л. С. Голдринг, Д. Райхенберг. М. : Мир, 1968. 566 с.

156. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – Рипол Классик, 2013.

157. Cudennec Y., Lecerf A. The transformation of $Cu(OH)_2$ into CuO, revisited //Solid state sciences. – 2003. – Т. 5. – №. 11-12. – С. 1471-1474.

158. Singh D. P., Ojha A. K., Srivastava O. N. Synthesis of different $Cu(OH)_2$ and CuO (nanowires, rectangles, seed-, belt-, and sheetlike) nanostructures by simple wet chemical route //The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Т. 113. – №. 9. – С. 3409-3418.

159. Vaseem M. et al. Copper oxide quantum dot ink for inkjet-driven digitally controlled high mobility field effect transistors //Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – Т. 1. – №. 11. – С. 2112-2120.

160. Сайкова С. В. и др. Анионообменный синтез оксалата никеля (II) с помощью анионита в C_2O_4-форме //Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2010. – Т. 3. – №. 1. – С. 27-35.

161. Сайкова С. В. и др. Изучение влияния добавок полисахаридов на синтез наночастиц феррита кобальта методом анионообменного осаждения //Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – №. 3. – С. 287-295.

162. Saikova S., Pavlikov A. et al. Hybrid nanoparticles based on cobalt ferrite and gold: preparation and characterization //Metals. – 2021. – Т. 11. – №. 5. – С. 705.

163. Васильев В. П. и др. Наиболее вероятные значения химических теплот, энергий и энтропий гидратации отдельных ионов при бесконечном разбавлении и 25 °С //Журнал физической химии. – 1960. – Т. 34. – №. 8. – С. 1762-1767.

164. Сайкова С. В. и др. Синтез соосажденных систем гидроксидов никеля-кобальта (II) с использованием сильноосновного анионита фирмы Purolite A300 в OH-форме и раствора NaOH //Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2011. – Т. 4. – №. 4. – С. 329-338.

165. Pashkov G. L. et al. Ion-exchange synthesis of α-modification of nickel hydroxide //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – Т. 48. – С. 671-676.

166. Saikova S. V. et al. Optimal conditions of ion-exchange synthesis of cobalt (II) hydroxide with AV-17-8 anion exchanger in the OH form //Russian journal of applied chemistry. – 2002. – Т. 75. – С. 1787-1790.

167. Saikova S. V. et al. Optimal conditions of ion-exchange synthesis of cobalt (II) hydroxide with AV-17-8 anion exchanger in the OH form //Russian journal of applied chemistry. – 2002. – Т. 75. – С. 1787-1790.

168. Livage J., Henry M., Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides //Progress in solid state chemistry. – 1988. – Т. 18. – №. 4. – С. 259-341.

169. Mudunkotuwa I. A., Grassian V. H. Citric acid adsorption on TiO_2 nanoparticles in aqueous suspensions at acidic and circumneutral pH: surface coverage, surface speciation, and its impact on nanoparticle− nanoparticle interactions //Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Т. 132. – №. 42. – С. 14986-14994.

170. Field T. B., McCourt J. L., McBryde W. A. E. Composition and stability of iron and copper citrate complexes in aqueous solution //Canadian Journal of Chemistry. – 1974. – Т. 52. – №. 17. – С. 3119-3124.

171. Shinohara S. et al. The Role of citric acid in the stabilization of nanoparticles and colloidal particles in the environment: measurement of surface forces between hafnium oxide surfaces in the presence of citric acid //Langmuir. – 2018. – Т. 34. – №. 8. – С. 2595-2605.

172. Karpov D. V. et al. Unraveling the Structure and Properties of High-Concentration Aqueous Iron Oxide Nanocolloids Free of Steric Stabilizers //Journal of the American Chemical Society. – 2025. – Т. 147. – №. 10. – С. 8467-8477.

173. Kosmulski M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr) oxides: 50 years after Parks' review //Advances in Colloid and Interface Science. – 2016. – Т. 238. – С. 1-61.

174. Parks G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems //Chemical Reviews. – 1965. – Т. 65. – №. 2. – С. 177-198.

175. Xie Y. et al. Metallic-like stoichiometric copper sulfide nanocrystals: phase-and shape-selective synthesis, near-infrared surface plasmon resonance properties, and their modeling //ACS nano. – 2013. – Т. 7. – №. 8. – С. 7352-7369.

176. Chen Z., Jaramillo T. F. The use of UV-visible spectroscopy to measure the band gap of a semiconductor //Department of Chemical Engineering, Stanford University Edited by Bruce Brunschwig. – 2017. – Т. 9. – С. 19.

177. Василевский А. М., Коноплев Г. А., Панов М. Ф. Оптико-физические методы исследований: методические указания к лабораторным работам //СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ. – 2011.

178. Rydosz A. et al. Optical diagnostics of the magnetron sputtering process of copper in an argon–oxygen atmosphere //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020. – Т. 31. – С. 11624-11636.

179. Hamad H. et al. The superior photocatalytic performance and DFT insights of S-scheme CuO@TiO_2 heterojunction composites for simultaneous degradation of organics //Scientific Reports. – 2022. – Т. 12. – №. 1. – С. 2217.

180. Ahmad F., Agusta M. K., Dipojono H. K. Electronic and optical properties of CuO based on DFT+ U and GW approximation //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – Т. 739. – №. 1. – С. 012040.

181. Jamal M., Nishat S. S., Sharif A. Effects of transition metal (Fe, Co & Ni) doping on structural, electronic and optical properties of CuO: DFT+ U study //Chemical Physics. – 2021. – Т. 545. – С. 111160.

182. Meinert M., Reiss G. Electronic structure and optical band gap determination of $NiFe_2O_4$ //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2014. – Т. 26. – №. 11. – С. 115503.

183. Sakib A. A. M. et al. Synthesis of CuO/ZnO nanocomposites and their application in photodegradation of toxic textile dye //Journal of Composites Science. – 2019. – Т. 3. – №. 3. – С. 91.

184. Zhang X. et al. Synthesis of high quality CuO nanoflakes and CuO–Au nanohybrids for superior visible light photocatalytic behavior //RSC advances. – 2016. – Т. 6. – №. 85. – С. 81607-81613.

185. Ahmad I. et al. Rational design of ZnO–CuO–Au S-scheme heterojunctions for photocatalytic hydrogen production under visible light //International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Т. 48. – №. 34. – С. 12683-12698.

186. Nikolic G. S., Cakic M. D. Physical investigation of the colloidal iron-inulin complex //Colloid journal. – 2007. – Т. 69. – С. 464-473.

187. Murthy K., Mahanty S., Ghose J. Phase-transition studies on copper ferrite //Materials research bulletin. – 1987. – Т. 22. – №. 12. – С. 1665-1675.

188. Tang X. X., Manthiram A., Goodenough J. B. Copper ferrite revisited //Journal of solid state chemistry. – 1989. – Т. 79. – №. 2. – С. 250-262.

189. Ohnishi H., Teranishi T. Crystal distortion in copper ferrite-chromite series //Journal of the Physical Society of Japan. – 1961. – Т. 16. – №. 1. – С. 35-43.

190. Tao S. et al. Preparation and gas-sensing properties of $CuFe_2O_4$ at reduced temperature //Materials Science and Engineering: B. – 2000. – Т. 77. – №. 2. – С. 172-176.

191. Desai M. et al. Cubic phase stabilization in sputter-deposited nanocrystalline copper ferrite thin films with large magnetization //IEEE transactions on magnetics. – 2002. – Т. 38. – №. 5. – С. 3012-3014.

192. Villette C., Tailhades P., Rousset A. Thermal behavior and magnetic properties of acicular copper-cobalt ferrite particles //Journal of solid state chemistry. – 1995. – Т. 117. – №. 1. – С. 64-72.

193. Патент № 2699891 C1 Российская Федерация, МПК B22F 9/24, B82Y 30/00, C01G 3/00. Способ получения наноразмерных порошков феррита меди (II) : № 2018138099 : заявл. 29.10.2018 : опубл. 11.09.2019 / Т. В. Трофимова, С. В. Сайкова, М. В. Пантелеева, А. Ю. Павликов ; заявитель Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук" (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН).

194. Caddeo F. et al. Evidence of a cubic iron sub-lattice in t-$CuFe_2O_4$ demonstrated by X-ray Absorption Fine Structure //Scientific Reports. – 2018. – Т. 8. – №. 1. – С. 797.

195. Kester E., Gillot B. Cation distribution, thermodynamic and kinetics considerations in nanoscaled copper ferrite spinels. New experimental approach by XPS and new results both in the bulk and on the grain boundary //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1998. – Т. 59. – №. 8. – С. 1259-1269.

196. Ohbayashi K., Iida S. Oxygen Content and Thermomagnetic Properties in $Cu_{1-\xi}Mg_{\xi}Fe_2O_4$ //Journal of the Physical Society of Japan. – 1967. – Т. 23. – №. 4. – С. 776-785.

197. O'Bryan Jr H. M., Levinstein H. J., Sherwood R. C. Effect of Chemical Stoichiometry on the Copper Ferrite Phase Transition //Journal of Applied Physics. – 1966. – Т. 37. – №. 3. – С. 1438-1439.

198. Bergstein A. To the structure and oxygen content of copper and copper-manganese ferrite //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1961. – Т. 18. – №. 2-3. – С. 264-265.

199. Yadav R. S. et al. Cation migration-induced crystal phase transformation in copper ferrite nanoparticles and their magnetic property //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2016. – T. 29. – C. 759-769.

200. Prasad B. V., Ramesh K. V., Srinivas A. $Co_{0.5-x}Cu_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nano crystalline ferrites: Structural, magnetic and electric properties //Solid State Sciences. – 2020. – T. 107. – C. 106325.

201. Fakhry F. et al. Elastic and magnetic characteristics of nano-spinel ferrite $Co_{0.5}Mg_xCu_{0.5-x}Fe_2O_4$//Scientific Reports. – 2024. – T. 14. – №. 1. – C. 29407.

202. Atacan K. $CuFe_2O_4$/reduced graphene oxide nanocomposite decorated with gold nanoparticles as a new electrochemical sensor material for L-cysteine detection //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – T. 791. – C. 391-401.

203. Phuruangrat A. et al. Microwave-assisted solvothermal synthesis of cubic ferrite (MFe_2O_4, M= Mn, Zn, Cu and Ni) nanocrystals and their magnetic properties //Dig. J. Nanomater. Biostruct. – 2018. – T. 13. – C. 563-568.

204. Gabal M. A. et al. Structural and magnetoelectrical properties of MFe_2O_4 (M= Co, Ni, Cu, Mg, and Zn) ferrospinels synthesized via an egg-white biotemplate //ACS omega. – 2021. – T. 6. – №. 34. – C. 22180-22187.

205. Stein C. R. et al. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation at increasing temperatures //AIP Advances. – 2018. – T. 8. – №. 5.

206. Sung Lee J. et al. Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity //Scientific reports. – 2015. – T. 5. – №. 1. – C. 12135.

207. Tailhades P. et al. Cation migration and coercivity in mixed copper–cobalt spinel ferrite powders //Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – Т. 141. – №. 1. – С. 56-63.

208. Balavijayalakshmi J., Suriyanarayanan N., Jayapraksah R. Influence of copper on the magnetic properties of cobalt ferrite nano particles //Materials Letters. – 2012. – Т. 81. – С. 52-54.

209. Farghali A. A., Khedr M. H., Khalek A. A. A. Catalytic decomposition of carbondioxide over freshly reduced activated $CuFe_2O_4$ nano-crystals //Journal of materials processing technology. – 2007. – Т. 181. – №. 1-3. – С. 81-87.

210. Zander J. et al. Selective optimisation of catalytic activity by tuning the structural composition in nanoparticulate $CuFe_2O_4$ //Sustainable Energy & Fuels. – 2024. – Т. 8. – №. 20. – С. 4848-4863.

211. Dave P., Thakkar R., Sirach R. Cobalt copper ferrite: burning rate modifier for composite solid propellants and its catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate //Research on Chemical Intermediates. – 2022. – С. 1-20.

212. Noreen S., Hussain A. Structural, optical, morphological and magnetic properties of $Cu_{0.25}M_{0.75}Fe_2O_4$ (M= Mn, Mg, Ni and co) ferrites for optoelectronic applications //Optical Materials. – 2023. – Т. 139. – С. 113797.

213. Barkat F. et al. Formation mechanism and lattice parameter investigation for copper-substituted cobalt ferrites from Zingiber officinale and Elettaria cardamom seed extracts using biogenic route //Materials. – 2022. – Т. 15. – №. 13. – С. 4374.

214. Nemkova D. I. et al. Optimization of Nickel Ferrite Production Conditions for the Preparation of Magnetic Composite Photocatalysts //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – С. 1-8.

215. Yusmar A., Armitasari L., Suharyadi E. Effect of Zn on dielectric properties of Mn-Zn spinel ferrite synthesized by coprecipitation //Materials Today: Proceedings. – 2018. – Т. 5. – №. 7. – С. 14955-14959.

216. Sangeetha M. et al. Photocatalytic activity of Ag doped $CuFe_2O_4$ nanoparticles supported on reduced graphene oxide for the degradation of organic dyes under visible light irradiation //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2024. – Т. 35. – №. 6. – С. 368.

217. Zhang Z. et al. Hollow $CuFe_2O_4/MgFe_2O_4$ heterojunction boost photocatalytic oxidation activity for organic pollutants //Catalysts. – 2022. – Т. 12. – №. 8. – С. 910.

218. Sonu et al. Type-II heterojunction-based magnetic $ZnFe_2O_4$@ $CuFe_2O_4$@SiO_2 photocatalyst for photodegradation of toxic dyes from wastewater //Applied Nanoscience. – 2023. – Т. 13. – №. 6. – С. 3693-3707.

219. Amuthan T. et al. A novel p-$CuFe_2O_4$/n-ZnS heterojunction photocatalyst: Co-precipitation synthesis, characterization and improved visible-light driven photocatalytic activity for removal of MB and CV dyes //Physica B: Condensed Matter. – 2022. – Т. 638. – С. 413842.

220. Li X. et al. Construction of Si nanowires/$ZnFe_2O_4$/Ag photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible light and magnetic field //Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Т. 946. – С. 169467.

221. Dutta V. et al. GCN/$CuFe_2O_4$/SiO_2 photocatalyst for photo-Fenton assisted degradation of organic dyes //Materials Research Bulletin. – 2023. – Т. 164. – С. 112238.

222. Keerthana S. P. et al. Pure and Ce-doped spinel $CuFe_2O_4$ photocatalysts for efficient rhodamine B degradation //Environmental Research. – 2021. – Т. 200. – С. 111528.

223. Kurenkova A. Y. et al. Sustainable hydrogen production from starch aqueous suspensions over a $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$-based photocatalyst //Catalysts. – 2021. – Т. 11. – №. 7. – С. 870.

224. Куренкова А.Ю. Фотокаталитическое получение водорода из водных растворов неорганических соединений и органических субстратов растительного происхождения под действием видимого света. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2021. 124 с.

225. Soto-Arreola A. et al. Comparative study of the photocatalytic activity for hydrogen evolution of MFe_2O_4 (M= Cu, Ni) prepared by three different methods //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2018. – Т. 357. – С. 20-29.

226. Sathiyan K. et al. The role of common alcoholic sacrificial agents in photocatalysis: is it always trivial? //Chemistry–A European Journal. – 2021. – Т. 27. – №. 64. – С. 15936-15943.

227. Ahmad H. et al. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – Т. 43. – С. 599-610.

228. Christoforidis K. C., Fornasiero P. Photocatalytic hydrogen production: a rift into the future energy supply //ChemCatChem. – 2017. – Т. 9. – №. 9. – С. 1523-1544.

229. Krieger W. et al. Arduino-based slider setup for gas–liquid mass transfer investigations: Experiments and CFD simulations //AIChE Journal. – 2020. – Т. 66. – №. 6. – С. e16953.

230. Manjunatha J. G. G. A novel poly (glycine) biosensor towards the detection of indigo carmine: A voltammetric study //Journal of food and drug analysis. – 2018. – Т. 26. – №. 1. – С. 292-299.

231. Braz S. et al. Indigo Carmine Binding to Cu (II) in Aqueous Solution and Solid State: Full Structural Characterization Using NMR, FTIR and UV/Vis Spectroscopies and DFT Calculations //Molecules. – 2024. – Т. 29. – №. 13. – С. 3223.

232. Tavallali H. et al. Indigo Carmine-Cu complex probe exhibiting dual colorimetric/fluorimetric sensing for selective determination of mono hydrogen phosphate ion and its logic behavior //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2017. – Т. 183. – С. 319-331.

233. Chouirfa H. et al. Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications //Acta biomaterialia. – 2019. – Т. 83. – С. 37-54.

234. Dheyab M. A. et al. Simple rapid stabilization method through citric acid modification for magnetite nanoparticles //Scientific reports. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 10793.

235. Goodarzi A. et al. Aqueous ferrofluid of citric acid coated magnetite particles //MRS Online Proceedings Library (OPL). – 2003. – Т. 789. – С. N6. 6.

236. Quici N. et al. Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO_2 heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe (III) and H2O2 //Applied Catalysis B: Environmental. – 2007. – Т. 71. – №. 3-4. – С. 117-124.

237. Liu Y. et al. Photochemical degradation of oxytetracycline: Influence of pH and role of carbonate radical //Chemical Engineering Journal. – 2015. – Т. 276. – С. 113-121.

238. Tomina E. V. et al. Nanocrystalline Ferrites with Spinel Structure for Various Functional Applications //Inorganic Materials. – 2023. – Т. 59. – №. 13. – С. 1363-1385.

239. Meichtry J. M. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of citric acid over TiO_2: II. Mechanism of citric acid degradation //Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Т. 102. – №. 3-4. – С. 555-562.

240. Haleem A. et al. In-depth photocatalytic degradation mechanism of the extensively used dyes malachite green, methylene blue, Congo red, and

rhodamine B via covalent organic framework-based photocatalysts //Water. – 2024. – Т. 16. – №. 11. – С. 1588.

241. Yang D. et al. The observation of photo-Kolbe reaction as a novel pathway to initiate photocatalytic polymerization over oxide semiconductor nanoparticles //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2008. – Т. 195. – №. 2-3. – С. 323-329.

242. Cano M. et al. Biotransformation of indigo carmine to isatin sulfonic acid by lyophilized mycelia from Trametes versicolor //African Journal of Biotechnology. – 2011. – Т. 10. – №. 57. – С. 12224-12231.

243. Ramos R. O. et al. Degradation of indigo carmine by photo-Fenton, Fenton, H_2O_2/UV-C and direct UV-C: Comparison of pathways, products and kinetics //Journal of Water Process Engineering. – 2020. – Т. 37. – С. 101535.

244. Hernández-Gordillo A. et al. Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs //Catalysis Today. – 2016. – Т. 266. – С. 27-35.

245. Crema A. P. S. et al. Degradation of indigo carmine in water induced by non-thermal plasma, ozone and hydrogen peroxide: A comparative study and by-product identification //Chemosphere. – 2020. – Т. 244. – С. 125502.

246. Terres J. et al. Decolorization and degradation of Indigo Carmine dye from aqueous solution catalyzed by horseradish peroxidase //Biocatalysis and Biotransformation. – 2014. – Т. 32. – №. 1. – С. 64-73.

247. Vautier M., Guillard C., Herrmann J. M. Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine //Journal of Catalysis. – 2001. – Т. 201. – №. 1. – С. 46-59.

248. Jefferson W. A. et al. New Insight into and Characterization of the Aqueous Metal-Enol (ate) Complexes of (Acetonedicarboxylato) copper //ACS omega. – 2017. – Т. 2. – №. 10. – С. 6728-6740.

249. Efremova M. V. et al. Size-selected Fe_3O_4–Au hybrid nanoparticles for improved magnetism-based theranostics //Beilstein journal of nanotechnology. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 2684-2699.

250. Yoo D. et al. Theranostic magnetic nanoparticles //Accounts of chemical research. – 2011. – Т. 44. – №. 10. – С. 863-874.

251. Reichel V. E. et al. Magnetite-arginine nanoparticles as a multifunctional biomedical tool //Nanomaterials. – 2020. – Т. 10. – №. 10. – С. 2014.

252. Mohapatra S. et al. Highly hydrophilic luminescent magnetic mesoporous carbon nanospheres for controlled release of anticancer drug and multimodal imaging //Langmuir. – 2016. – Т. 32. – №. 6. – С. 1611-1620.

253. Jat S. K. et al. A Self-Releasing Magnetic Nanomaterial for Sustained Release of Doxorubicin and Its Anticancer Cell Activity //ChemistrySelect. – 2018. – Т. 3. – №. 46. – С. 13123-13131.

254. Shima, Damodaran P. Mesoporous magnetite nanoclusters as efficient nanocarriers for paclitaxel delivery //ChemistrySelect. – 2020. – Т. 5. – №. 29. – С. 9261-9268.

255. Oh Y. et al. Magnetic hyperthermia and pH-responsive effective drug delivery to the sub-cellular level of human breast cancer cells by modified CoFe2O4 nanoparticles //Biochimie. – 2017. – Т. 133. – С. 7-19.

256. Mohapatra S. et al. Monodisperse mesoporous cobalt ferrite nanoparticles: synthesis and application in targeted delivery of antitumor drugs //Journal of materials chemistry. – 2011. – Т. 21. – №. 25. – С. 9185-9193.

257. Li Z. H. et al. Facile synthesis of Au nanoparticle-coated Fe_3O_4 magnetic composite nanospheres and their application in SERS detection of malachite green //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – Т. 241. – С. 118532.

258. Saikova S. V. et al. Anion-Exchange Resin Precipitation of Nickel Ferrite Nanopowders Modified by Plasmonic Particles //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – Т. 68. – №. 8. – С. 943-952.

259. Saykova D. et al. Synthesis and characterization of core–shell magnetic nanoparticles $NiFe_2O_4$@Au //Metals. – 2020. – Т. 10. – №. 8. – С. 1075.

260. Миронов И. В., Харламова В. Ю. Цистеинатные комплексы золота (I) в водных растворах //Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – №. 7. – С. 1008-1015.

261. Đurović M. D. et al. Substitution versus redox reactions of gold (III) complexes with L-cysteine, L-methionine and glutathione //Dalton Transactions. – 2014. – Т. 43. – №. 10. – С. 3911-3921.

262. Hameed M. K. et al. Efficient synthesis of amino acids capped gold nanoparticles from easily reducible aryldiazonium tetrachloroaurate (III) salts for cellular uptake study //Amino Acids. – 2020. – Т. 52. – С. 941-953.

263. Brunelle P., Rauk A. One-electron oxidation of methionine in peptide environments: The effect of three-electron bonding on the reduction potential of the radical cation //The Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – Т. 108. – №. 50. – С. 11032-11041.

264. Jocelyn P. C. The standard redox potential of cysteine-cystine from the thiol-disulphide exchange reaction with glutathione and lipoic acid //European journal of biochemistry. – 1967. – Т. 2. – №. 3. – С. 327-331.

265. Харламова, В. Ю. Высокоустойчивые комплексы золота (I) с серосодержащими лигандами в водном растворе : специальность 02.00.01 «Неорганическая химия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Харламова Виктория Юрьевна, 2018. – 101 с

266. Mironov I. V., Kharlamova V. Y., Hu J. Interaction of the Bipyridyl Gold (III) Complex with Anions of Thiol-Containing Acids in Aqueous

Solution //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – Т. 68. – №. 3. – С. 287-293.

267. Ungor D., Dékány I., Csapó E. Reduction of tetrachloroaurate (Iii) ions with bioligands: Role of the thiol and amine functional groups on the structure and optical features of gold nanohybrid systems //Nanomaterials. – 2019. – Т. 9. – №. 9. – С. 1229.

268. Glišić B. Đ., Rychlewska U., Djuran M. I. Reactions and structural characterization of gold (III) complexes with amino acids, peptides and proteins //Dalton Transactions. – 2012. – Т. 41. – №. 23. – С. 6887-6901.

269. Зиганшина С. А. Электрокатализ и амперометрическое детектирование серосодержащих соединений на модифицированных электродах : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / С. А. Зиганшина. - Казань, 2004. - 24 с.

270. Petrov A. I. et al. Interaction of Pt (II) and Au (III) with organic disulfides in hydrochloric aqueous solution //Journal of Coordination Chemistry. – 2019. – Т. 72. – №. 17. – С. 2916-2930.

271. Salles R. C. M. et al. Surface damage in cystine, an amino acid dimer, induced by keV ions //The Journal of Chemical Physics. – 2018. – Т. 148. – №. 4.

272. Kim G., Weiss S. J., Levine R. L. Methionine oxidation and reduction in proteins //Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects. – 2014. – Т. 1840. – №. 2. – С. 901-905.

273. Zhang X. et al. Synthesis of high quality CuO nanoflakes and CuO–Au nanohybrids for superior visible light photocatalytic behavior //RSC advances. – 2016. – Т. 6. – №. 85. – С. 81607-81613.

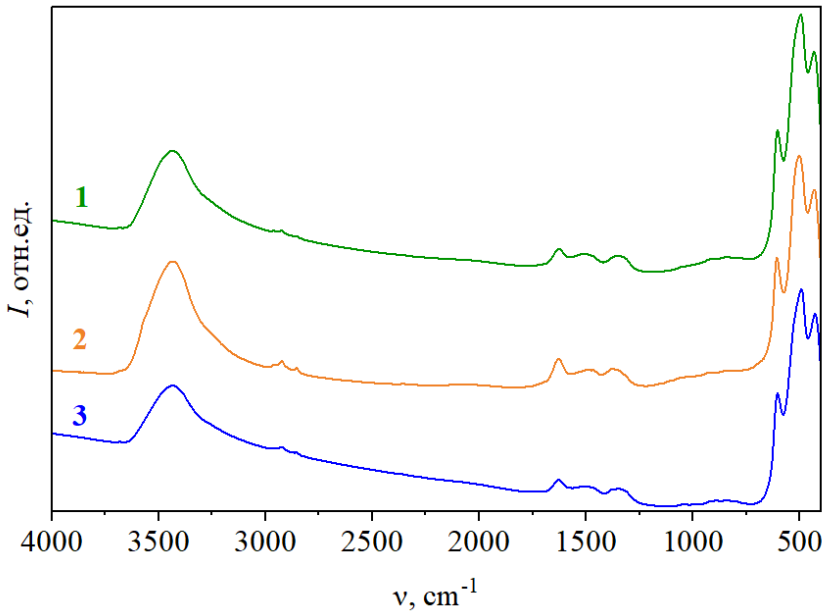
274. Miao C. et al. The size-dependent in vivo toxicity of amorphous silica nanoparticles: A systematic review //Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2024. – Т. 271. – С. 115910.

275. Dong X. et al. The size-dependent cytotoxicity of amorphous silica nanoparticles: a systematic review of in vitro studies //International Journal of Nanomedicine. – 2020. – С. 9089-9113.

276. Huang Y. W., Cambre M., Lee H. J. The toxicity of nanoparticles depends on multiple molecular and physicochemical mechanisms //International journal of molecular sciences. – 2017. – Т. 18. – №. 12. – С. 2702.

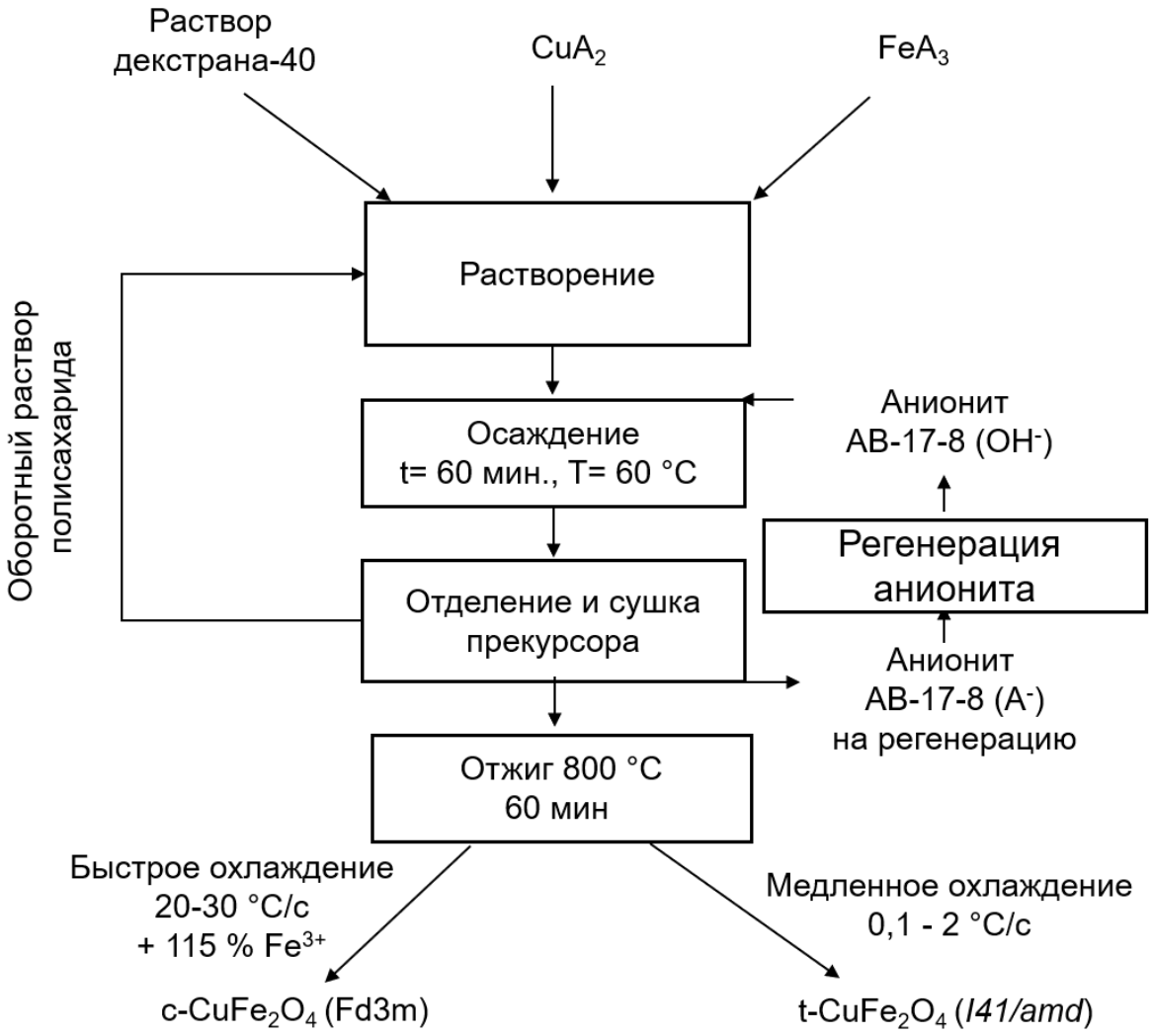
277. Baek M. et al. Factors influencing the cytotoxicity of zinc oxide nanoparticles: particle size and surface charge //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2011. – Т. 304. – №. 1. – С. 012044.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



ИК-Фурье-спектры образцов CuO, полученных в ходе анионообменного (образцы 1-3, таблица 2)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



Упрощенная схема анионообменного синтеза наночастиц $CuFe_2O_4$, где A – Cl^-, ½ SO_4^{2-}, NO_3^-