

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск - 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: **Сайкова Светлана Васильевна**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Сачков Виктор Иванович**
доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский государственный университет», заведующий лабораторией «Инновационно-технологический центр» Сибирского физико-технического института

Воронина Светлана Юрьевна
кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», старший научный сотрудник научной лаборатории «Высокомолекулярные соединения»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «16» декабря 2025 года в 10-00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, на сайтах ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН <http://icct.ru/about/dissovet/dissertatsii-i-obyavleniya-o-zashchite/>.

Автореферат разослан «____»

2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Наноразмерные оксидные соединения меди (II) (CuO , $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) 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 способствует формированию однородных по составу и морфологии продуктов, однако имеет свои особенности в виде загрязнения продуктов синтеза частицами осадителя и необходимости проведения длительной промывки прекурсоров.

Одним из альтернативных путей эффективного решения указанных проблем является использование ионообменных смол как реагентов, благодаря чему полученный продукт не содержит примесей исходных веществ, и, следовательно, не нуждается в многократных операциях промывки и очистки. Преимуществом этого метода является также обеспечение постоянства реакционных условий и осуществление 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 , $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) 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 концентрированных гидрозолей наночастиц CuO и исследовать их физико-химические свойства (размер, морфологию, значение дзета-потенциала, агрегативную и седиментационную устойчивость).

4. Изучить каталитическую активность наночастиц $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в процессе фотодеградации индигокармина и определить условия его осуществления.

5. Подобрать условия получения наноматериалов CuO/Au, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ с использованием серусодержащих аминокислот: L-цистеин, L-цистин, L-метионин.

6. Провести оценку токсичности наночастиц CuO, CuFe_2O_4 , CuO/Au, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ на тест-культурах *Escherichia coli* Castellani and Chalmers и *Bacillus subtilis* Cohn.

Научная новизна работы

Впервые исследованы особенности протекания анионообменного осаждения меди(II) анионитом АВ-17-8 в ОН-форме: определено время установления равновесия и найдены его константы для хлоридов, сульфатов, нитратов меди. Показано, что, несмотря на мягкие условия ($\text{pH } 6-7, \leq 60^\circ\text{C}$) анионообменное осаждение сопровождается полной дегидратацией гидроксида меди (II) с образованием кристаллического CuO вследствие высокого локального значения щелочности вблизи поверхности зерна анионита.

Установлено, что добавление декстрана-40 ингибирует процесс дегидратации вследствие его адсорбции на поверхности осадка и приводит к получению хорошо окристаллизованных монофазных продуктов, состав и структура которых зависит от природы аниона исходной соли: $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (паратакамит), $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (брошантит) или $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (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 стабилизирует при комнатной температуре ее высокотемпературную кубическую модификацию вследствие подавления кооперативного эффекта Яна-Теллера.

Впервые показана возможность получения гибридных нанокмполитов $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и CuO/Au действием серусодержащей аминокислоты (L-цистеина, L-цистина, L-метионина), выступающей одновременно в роли модификатора поверхности и восстановителя Au(III) из $[\text{AuCl}_4]^-$. Проведен сравнительный анализ влияния природы аминокислоты на морфологические свойства образующихся продуктов.

Практическая значимость работы

Разработаны теоретические основы нового метода получения наночастиц CuFe_2O_4 (патент RU 2699891 C1); меднокобальтовой феррошпинели; оксида и гидроксида меди (II), а также $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, основанного на анионообменном осаждении, который отличается высоким выходом продукта ($> 96\%$) и мягкими условиями осуществления (в случае CuO отсутствует стадия прокаливания). Показано, что в результате получения высокоактивного прекурсора стехиометрического состава температура ферритообразования снижается на $200-300^\circ\text{C}$ по сравнению с альтернативными методами синтеза.

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

Подобраны условия эффективной (более 80 % за 30 мин.) фотокаталитической деградации индигокармина, осуществляемой в относительно мягких условиях (длина волны 340 нм, мощность источника облучения 26 Вт), катализируемой наночастицами $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

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 CuO, CuFe_2O_4 , $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,4; 0,7$).

3. Результаты исследования процесса получения и стабилизации гидрозолей наночастиц CuO. Данные об их агрегативной и седиментационной устойчивости, зависимости дзета-потенциала и гидродинамического диаметра от pH.

4. Результаты изучения фотокаталитической активности наночастиц $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и оптимизации состава жидкой фазы для осуществления эффективной деградации индигокармина.

5. Результаты исследования процесса синтеза гибридных наночастиц CuO/Au и $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ с применением серусодержащих аминокислот (L-цистеина, L-метионина, L-цистина).

6. Результаты сравнительной оценки биосовместимости наночастиц оксида и феррита меди (II) и гибридных материалов CuO/Au и $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ на тест-культурах *Escherichia coli* Castellani and Chalmers и *Bacillus subtilis* 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 молодёжной 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), посвященной 75-летию ИХС РАН «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» (г. Санкт-Петербург, 2023 г); VIII Всероссийской молодежной 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).

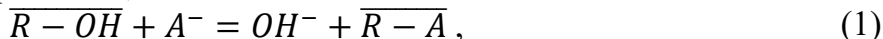
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** диссертации обобщены литературные данные по получению и применению наноразмерных оксидных соединений меди (II) (CuO , $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$), а также гибридных наночастиц CuO/Au и $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$. Показано, что они являются востребованными материалами, а создание научных основ их более экономичных и легко масштабируемых методов получения является актуальной задачей. Применение анионообменного осаждения для получения данных материалов имеет ряд преимуществ перед другими методами, поскольку позволяет значительно снизить температуру образования феррошпинели и получить чистый мелкодисперсный продукт с воспроизводимыми физико-химическими свойствами. На основании проведенного в обзоре анализа сформулированы конкретные цели и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** изложены методики получения исследуемых материалов, изучения их элементного состава, структуры, морфологии, определения фотокаталитических, оптических, электронных, магнитных и биотолерантных свойств. Описаны условия исследования образцов следующими методами: рентгенофазовый анализ (РФА) и высокотемпературная рентгенография, ИК-Фурье спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), фотонно-корреляционная спектроскопия (ФКС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ЯМР-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в комплексе с энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРС) и электронной микродифракцией, дифференциальный термический анализа

(ДТА) с возможностью анализа отходящей газовой фазы, вибрационная магнитометрия.

В третьей главе изложены основные результаты и приводится их обсуждение. Раздел 3.1 посвящен исследованию равновесия анионообменного осаждения гидроксидов меди(II), кобальта (II) и железа (III): определено время установления равновесия и проведен расчет констант процесса. Анионообменное осаждение включает две взаимосвязанные химические реакции. В ходе первой реакции анионы раствора замещаются ОН-ионами анионита:



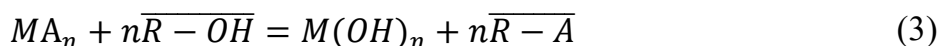
где А – анионы Cl^- , $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$, NO_3^- , $\overline{R - OH}$ и $\overline{R - A}$ – аниониты в исходной ОН-форме и А-форме (после обмена).

Второй процесс заключается в осаждении металлов в виде нерастворимых гидроксидов:



где $M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}$

Суммарно процесс анионообменного осаждения может быть записан как:



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, для её расчета использовали формулу Никольского, в которой активности анионов A^{n-} и OH^- в фазе анионита заменены на их равновесные концентрации:

$$K_{\text{обмена}} = \frac{a_{OH^-} \cdot [A^-]}{a_{A^{n-}} \cdot [OH^-]} \quad (4)$$

Тогда константа анионообменного осаждения ($K_{\text{анион.осажд.}}$) может быть представлена как:

$$K_{\text{анион.осажд.}}(Cu(OH)_2; Co(OH)_2) = \frac{[A^-]^2}{a_{M^{n+}} \cdot a_{A^{2-}} \cdot [OH^-]^2} = \frac{K_{\text{обмена}}^2}{PP} \quad (5)$$

$$K_{\text{анион.осажд.}}(Fe(OH)_3) = \frac{[A^-]^3}{a_{M^{n+}} \cdot a_{A^{3-}} \cdot [OH^-]^3} = \frac{K_{\text{обмена}}^3}{PP} \quad (6)$$

Таблица 1 – Значения $K_{\text{анион.осажд.}}$ гидроксидов меди(II), кобальта(II) и железа(III)

$K_{\text{обм}}$			$K_{\text{анион.осажд.}}$		
Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
43,0	35,2	58,2	$Fe(OH)_3$ (PP = $3,2 \cdot 10^{-38}$)		
			$2,5 \cdot 10^{42}$	$1,4 \cdot 10^{42}$	$6,2 \cdot 10^{42}$
			$Cu(OH)_2$ (PP = $2,2 \cdot 10^{-20}$)		
			$8,4 \cdot 10^{22}$	$5,6 \cdot 10^{22}$	$1,6 \cdot 10^{23}$
			$Co(OH)_2$ (PP = $1,3 \cdot 10^{-15}$)		
			$1,4 \cdot 10^{18}$	$9,5 \cdot 10^{17}$	$2,6 \cdot 10^{18}$

Высокие значения $K_{\text{анион.осажд.}}$ гидроксидов меди(II), кобальта(II) и железа(III), рассчитанные по формуле 5 (таблица 1), указывают на термодинамическую обусловленность процесса их анионообменного синтеза, причем для полного

осаждения металлов достаточно одностадийного взаимодействия раствора соли и анионита.

Раздел 3.2 посвящен определению влияния параметров процесса (температура, добавление полисахарида, природа аниона исходной соли) на полноту и скорость протекания анионообменного осаждения Cu^{2+} . Повышение температуры от 23 до 60 °С способствовало увеличению выхода продукта с 57 до 98 %, причем при 60 °С равновесие устанавливалось уже за 15 мин (рисунок 1а). Кроме того, если при 23 °С осаждался гидроксид меди, осаждение при 60 °С привело к образованию оксида меди (II) для всех используемых солей (рисунок 1б).

Показано, что при проведении процесса в присутствии декстрана-40 образовывался мелкодисперсный осадок, легко отслаивающийся от зерен анионита. Состав осадка при этом отличался от полученного в отсутствии полисахарида и зависел от природы аниона исходной соли. Согласно данным РФА (рисунок 1в), в случае осаждения из растворов хлорида и сульфата меди образуются хорошо окристаллизованные гидроксосоли $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (паратакамит, JCPDF № 87-679) и $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (брошантит, JCPDF № 87-454), а при осаждении из нитрата меди происходит формирование слабоокристаллизованной фазы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (спертиниит, JCPDF № 80-656).

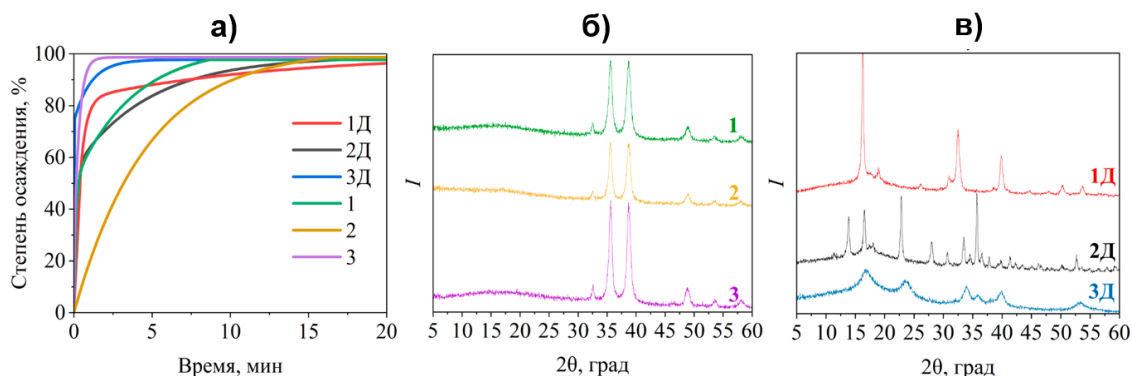


Рисунок 1 – Зависимость степени осаждения Cu^{2+} от времени (60°C) (а) при проведении процесса в отсутствии (1,2,3) и в присутствии декстрана-40 (1Д,2Д,3Д), дифрактограммы (б,в) продуктов, полученных из 1 – хлорида, 2 – сульфата и 3 – нитрата меди

Таким образом, определены оптимальные условия процесса анионообменного осаждения Cu^{2+} , в зависимости от которых 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.

В разделе 3.3 определены условия получения концентрированных стабильных гидрозолей, содержащих наночастицы CuO , и исследованы их оптические и электронные свойства. Показано, что даже в отсутствии стабилизаторов в ходе анионообменного осаждения образуются гидрозоли CuO с концентрацией 5 г/л, не содержащие примесных ионов и не теряющих своей стабильности в течение 1 мес. Устойчивость полученных гидрозолей можно объяснить электростатическим отталкиванием, обусловленным присутствием на поверхности CuO ОН-групп вследствие хемосорбции молекул воды, что подтверждается данными ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 2): широкая полоса поглощения в области 3000 - 3600 cm^{-1} .

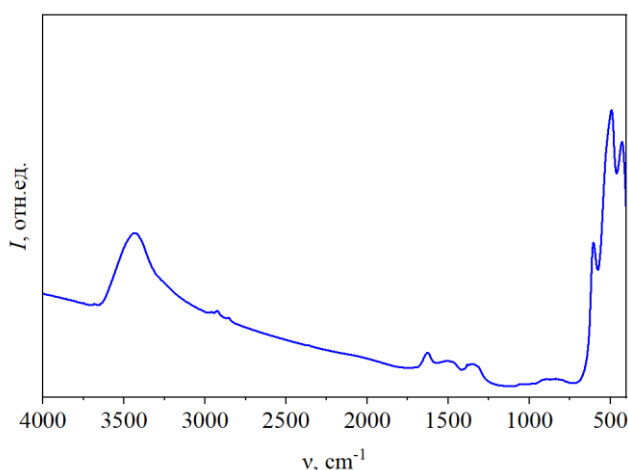


Рисунок 2 – ИК-Фурье-спектр CuO

Поскольку точка нулевого заряда оксида меди равна $\text{pH}=9,5$, а pH в ходе анионообменного осаждения не превышает 7, диссоциация поверхностных OH -групп протекает по основному типу, что приводит к наблюдаемому положительному значению дзета-потенциала (29,9 мВ). Однако при попытке концентрирования полученных гидрозолей путем нагревания при 100°C происходила их необратимая коагуляция. Для синтеза более концентрированных золей

использовали стабилизатор - монозамещённый цитрат натрия (NaH_2cit), являющийся эффективным комплексообразователем, способным к формированию устойчивых в широком диапазоне pH поверхностных комплексов. Добавка NaH_2cit (50 мкл; 1 М) привела к получению гидрозолей, с концентрацией 5 г/л, сохраняющий свою стабильность в широком диапазоне pH 5-11 более 3 мес. При этом произошло изменение знака ζ -потенциала (-31,1 мВ), что связано с эффективной адсорбцией цитрат-анионов на поверхности наночастиц (рисунок 3).

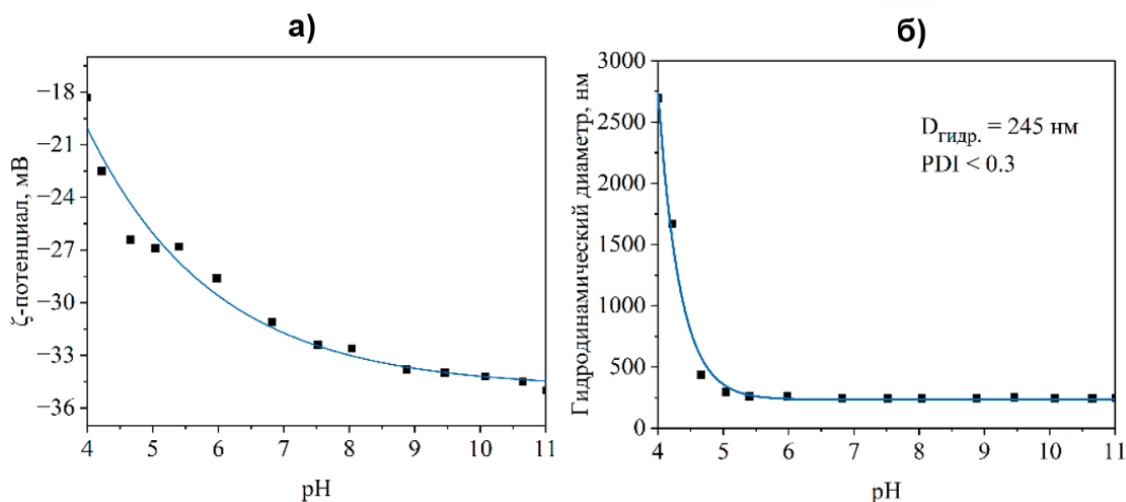


Рисунок 3 – Зависимости гидродинамического диаметра (а) и ζ -потенциала (б) наночастиц CuO , стабилизированных NaH_2cit , от величины

Высокое значение ζ -потенциала вкупе с адсорбцией крупных органических молекул способствуют агрегативной и седиментационной устойчивости полученных гидрозолей CuO . Согласно данным ПЭМ (рисунок 4), образец CuO , стабилизированный монозамещённым цитратом натрия, представляет собой субмикронные агломераты перьеобразной формы, которые, вероятно, состоят из частиц меньшего размера.

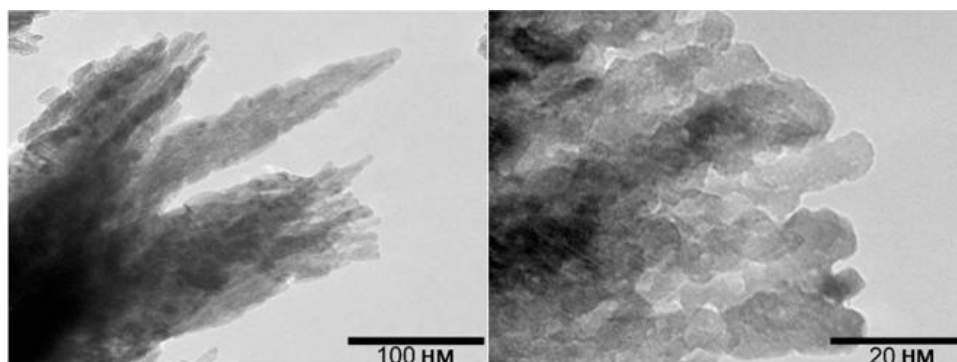


Рисунок 4 – Микрофотографии (ПЭМ) наночастиц CuO , стабилизированных NaH_2cit

На оптическом спектре полученного гидрозоля (рисунок 5а) наблюдается область поглощения от 300 до 600 нм, связанная с процессами диффузного рассеяния и экситонными переходами в полупроводниках. Ширина запрещенной зоны E_g , определенная путем обработки спектра поглощения 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 составила 2,80 эВ (для прямого перехода) и 1,44 эВ (для непрямого перехода) (рисунок 5 б,в), что в целом согласуется с литературными данными. Полученные данные позволяют предположить, что оксид меди (II) может представлять интерес для фотокатализа и создания оптоэлектронных устройств как в моноварианте, так и в составе различных гибридных систем.

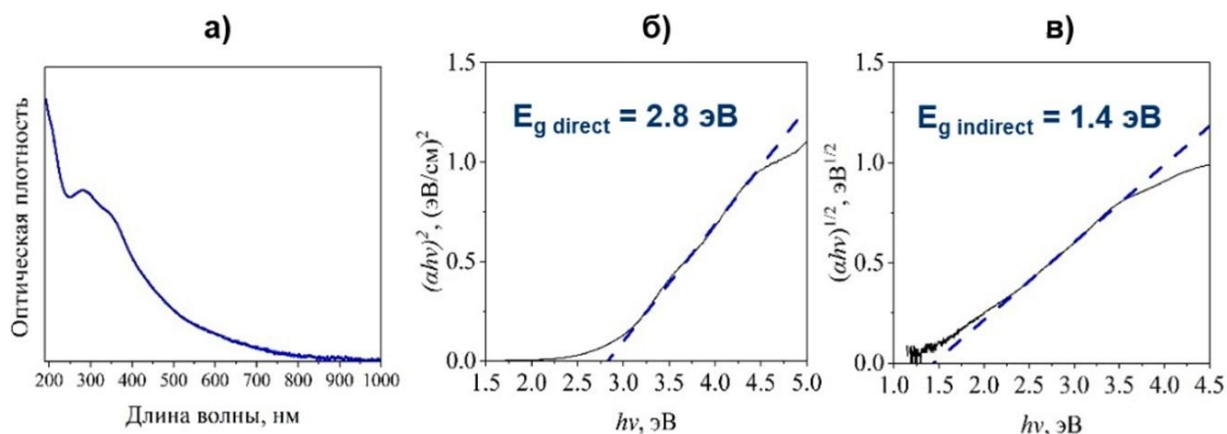


Рисунок 5 – ЭСП гидрозоля наночастиц CuO , стабилизированных NaH_2cit , (а) и графики Таука (б,в) для определения ширины запрещенной зоны

В разделе 3.4 приведены результаты изучения влияния реакционных параметров (природа и тип полисахарида, температура прокаливания и скорость охлаждения прекурсора, его элементный состав) на размер и структурные свойства наночастиц CuFe_2O_4 . Анионообменное осаждение проводили в присутствии полиглюканов или полифруктанов с молекулярными массами от 5000 до 70000 Да (инулин, декстран-40 и декстран-70). Показано, что эффективная адсорбция полисахаридов на поверхности продуктов осаждения предотвращает их агрегацию и агрегирование, что уменьшает размер полученных наночастиц феррита меди. Так, по данным ПЭМ (рисунок 6), без полисахаридов синтезированы

наночастицы размером 134 ± 23 нм, в присутствии декстрана-40 - 14 ± 3 нм, инулина - 63 ± 14 нм, декстрана-70 - 87 ± 24 нм.

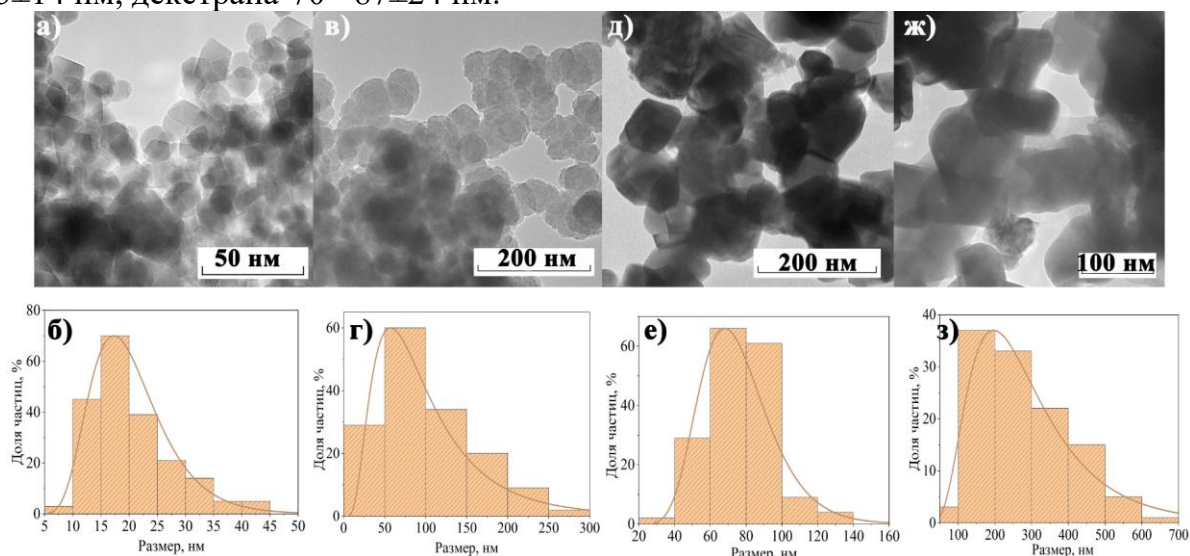


Рисунок 6 – Микрофотографии (ПЭМ) и диаграммы распределения частиц по размерам для образцов CuFe_2O_4 , прокаленных при 800°C : (а, б) – с использованием декстрана-40; (в, г) – с использованием инулина; (д, е) – декстрана-70; (ж, з) – без использования полисахаридов

В случае декстрана-40, имеющего молярную массу 40 000 Да, формируется наиболее стабильная коллоидная система, и образуются частицы с минимальным размером. Это объясняется совпадением в этом случае длины полисахаридной цепи с длиной окружности наночастицы.

Как известно, феррит меди представляет собой смешанную шпинель, характеризующуюся наличием ионов меди и железа как в тетраэдрических (А), так и в октаэдрических (В) положениях:



где x - параметр инверсии (если $x = 0$, то шпинель обратная, при $x = 1$ – нормальная; в случае $0 < x < 1$ – смешанная).

Он кристаллизуется в две различные структуры: тетрагональную $I41/amd$ ($t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$) и кубическую $Fd3m$ ($c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$), отличающиеся своими магнитными и каталитическими свойствами. Тетрагональная модификация является равновесной. Она стабильна при комнатной температуре и образуется в результате искажения кубической решетки вследствие кооперативного эффекта Яна–Теллера, демонстрируемого ионами Cu^{2+} с конфигурацией d^9 (устранение вырождения по энергии орбиталей dz^2 и $d(x^2 - y^2)$), чему способствует высокая концентрация ионов Cu^{2+} в октаэдрических положениях ($x < 0,2$). Неискаженная кубическая структура феррита меди термодинамически устойчива при температурах выше 440°C , однако может стабилизироваться и при комнатной температуре в определенных условиях.

Распределение атомов Cu между тетраэдрическими и октаэдрическими положениями контролируется термодиффузией и поэтому зависит от температуры синтеза. В диссертационной работе проведено детальное исследование зависимости кристаллической структуры феррита меди от температуры методом высокотемпературной рентгеновской дифракции *in situ* на дифрактометре X'Expert PRO (PANalytical), оснащенный камерой НТК 1200N (Anton Paar). Нагревание образцов, полученных без использования полисахаридов и с декстраном-40 (размер

частиц 134 и 14 нм соответственно), проводили со скоростью 50 °С/мин, записывая дифрактограммы в интервале 400-900 °С каждые 100 °С. На рисунке 7 представлена эволюция основного кристаллографического рефлекса (311) $c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ с температурой для обоих образцов.

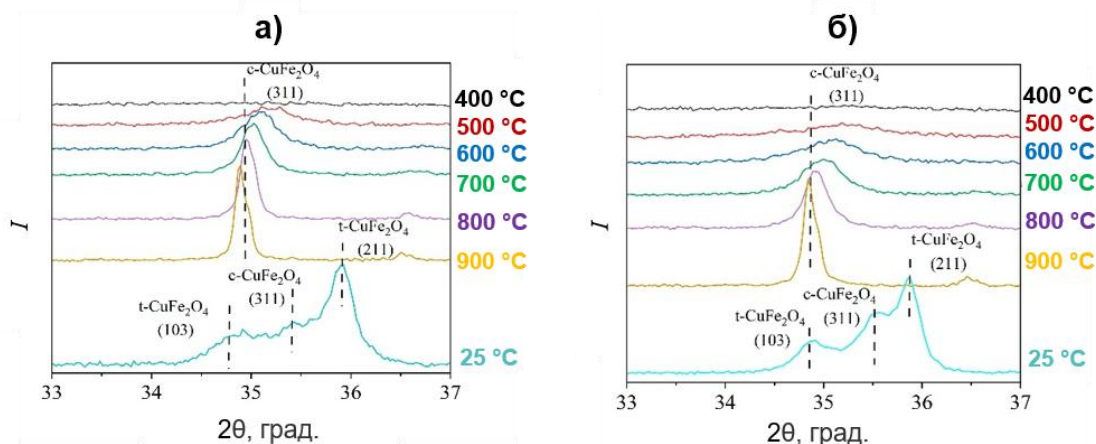


Рисунок 7 – Фрагменты дифрактограмм образцов CuFe_2O_4 , полученных без (а) и в присутствии декстрана-40 (б), записанные в интервале 400-900 °С

Образцы демонстрируют низкую степень кристалличности до 500-600 °С. При дальнейшем повышении температуры формируется кубическая структура, при этом кристаллизация образца, содержащего адсорбированный полисахарид, происходит при более высокой температуре, что, вероятно, связано с дополнительным «разрыхлением» его структуры выделяющимися при разложении декстрана газами. При температуре 900 °С оба образца являются кубической модификацией феррита меди, а при дальнейшем охлаждении около половины $c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ в обоих случаях переходит в тетрагональную модификацию.

С целью стабилизации при комнатной температуре неравновесного высокотемпературного распределения катионов меди, характерного для $c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$, проводили закалку (быстрое охлаждение) феррита, полученного в отсутствие полисахарида, после его прокаливания при 900 °С в течение 90 мин. Один образец (обозначенный в таблице 2 как З, от слова «закалка») сразу же вынимался из печи и охлаждался на воздухе, достигая комнатной температуры за 7 мин, а второй образец (обозначенный как М, от слова муфель), для сравнения оставался в печи в течение 7 ч, пока не остывал до 25 °С. Максимальная скорость охлаждения З и М составляла 23,3 и 0,1 °С/с соответственно.

Таблица 2 – Количественный фазовый состав образцов, отличающихся стехиометрией и режимом охлаждения

Образец	$n(\text{Cu})/n(\text{Fe})$	Скорость охлаждения, °С/с	$\omega(t\text{-CuFe}_2\text{O}_4)$, %	$\omega(c\text{-CuFe}_2\text{O}_4)$, %	$\omega(\text{CuO})$, %
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
FM	0.4	0.1	84 ± 2	16 ± 1	-
FЗ	0.4	23.3	55 ± 1	44 ± 1	1.0 ± 0.3

Закалка приводила к значительному увеличению содержания $c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ (таблица 2) вследствие стабилизации («замораживания») неравновесного высокотемпературного состояния. Напротив, медленное охлаждение в муфеле способствовало установлению равновесного распределения меди и, следовательно, приводило к тетрагональному искажению структуры феррита.

Кубическая модификация феррита меди характеризуется отклонениями от стехиометрии как по содержанию металлов, так и по кислороду, что объясняется потерей кислорода (δ) в ходе высокотемпературной термообработки и частичным восстановлением Cu^{2+} до Cu^+ :



Величина δ зависит от парциального давления кислорода и температуры нагрева. По мере охлаждения феррита вторичное окисление приводит к выделению CuO в качестве второй фазы и образованию феррита меди, содержащего дефицит атомов меди и избыток железа. С целью изучения влияния элементного состава прекурсора на стабильность кубической фазы были получены образцы с нестехиометрическим молярным отношением Cu к Fe ($n(\text{Cu})/n(\text{Fe})$), которые содержали либо 15%-ный избыток Cu (См и Сз), либо 15% избыток Fe (Fм и Fз) (таблица 2). Нагрев и охлаждение нестехиометрических образцов проводили аналогично стехиометрическим: образцы Сз и Fз закалывали, а См и Fм медленно охлаждали.

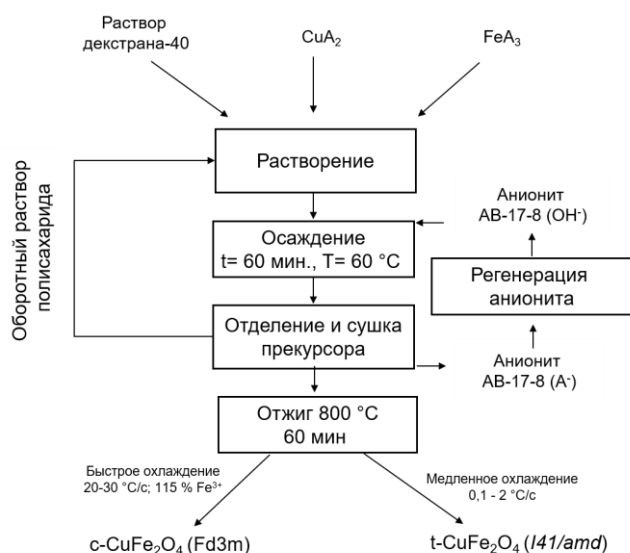


Рисунок 8 - Упрощенная схема анионообменного синтеза наночастиц CuFe_2O_4 , где $A - \text{Cl}^-, \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$

Независимо от $n(\text{Cu})/n(\text{Fe})$ образцы содержали в качестве дополнительной фазы CuO , в то время как образования фазы оксида железа не обнаружено даже в случае 15%-ного избытка железа в прекурсор (образец Fз). Количество CuO коррелирует с относительным содержанием кубического феррита меди, что хорошо согласуется с известными результатами.

Причиной отсутствия отдельной фазы оксида железа в образцах Fм и Fз , вероятно, является образование нестехиометрического феррита меди, содержащего избыток железа или растворение фазы оксида в решетке феррита.

Таким образом, стабилизация кубической фазы при комнатной температуре происходит не только

вследствие «замораживания» неравновесного распределения ионов Cu^{2+} при закалке, но и вследствие отклонения элементного состава феррита меди от стехиометрического. В результате проведенных исследований в работе предложена упрощенная схема получения наночастиц кубической или тетрагональной модификаций CuFe_2O_4 с использованием анионообменного осаждения (рисунок 8).

В разделе 3.5 обсуждается получение наночастиц частично замещенного кобальтом феррита меди $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,4; 0,7$) и изучение их магнитных,

оптических и фотокаталитических свойств. Показано (таблица 3), что полученные с использованием декстрана-40 прекурсоры, согласно данным РФА, уже при отжиге при 600 °С в течение 1 ч образовали монофазные смешанные ферриты меди-кобальта с кубической структурой ($Fd3m$). Поскольку ионные радиусы $\text{Cu}^{2+}_{\text{окт.}}$ (0,73 Å) и $\text{Co}^{2+}_{\text{окт.}}$ (0,74 Å) довольно близки, замещение Cu^{2+} ионами Co^{2+} в кристаллической решетке происходит без существенного изменения структуры.

На рисунке 9 показан тренд изменения объема кристаллической решетки и сдвиг положения максимума (311) феррошпинели в зависимости от содержания Co^{2+} . Наблюдающееся отклонение от закона Вегарда, вероятно, связано с неравновесным распределением катионов между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями кубической феррошпинели, которое не компенсируется вследствие небольшой разницы в радиусах ионов Cu^{2+} и Co^{2+} . Можно предположить, что снижение постоянной решетки с ростом содержания кобальта связано с тем, что ионы Co(II) в отличие от ионов меди занимают в решетке феррита, прежде всего, октаэдрические позиции, вытесняя ионы железа (III) в тетраэдрические позиции. Данное предположение доказывает и факт 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 $\text{s-CuFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{t-CuFe}_2\text{O}_4$.

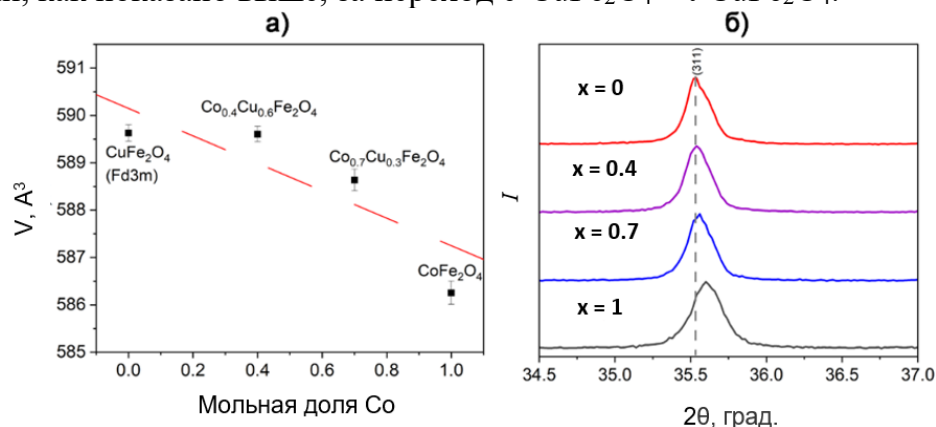


Рисунок 9 – Изменение объема кристаллической решетки (а) и положения основного максимума (311) (б) образцов феррошпинели, прокаленных при 800 °С, в зависимости от количества допанта

Таблица 3 – Параметры ячейки и количественный фазовый состав, уточненный по методу Ритвельда, для замещенных кобальтом феррошпинелей

Температура прокаливания прекурсора, °С	Состав (по данным РФА JCPDF 65-0377; 65- 0374)	a , Å	V , Å ³	Размер ОКР, нм
600	$\text{Co}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$8,382 \pm 0,001$	$588,9 \pm 0,1$	30 ± 5
	$\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$8,378 \pm 0,002$	$587,9 \pm 0,1$	25 ± 5
800	$\text{Co}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$8,385 \pm 0,001$	$589,6 \pm 0,1$	93 ± 10
	$\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$8,381 \pm 0,001$	$588,6 \pm 0,1$	93 ± 11

Согласно данным ПЭМ (рисунок 10), образцы, полученные при 600 °С, состоят из частиц кубической шпинели близкого размера 14-18 нм, а энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия подтверждает наличие в них Co, Cu и Fe.

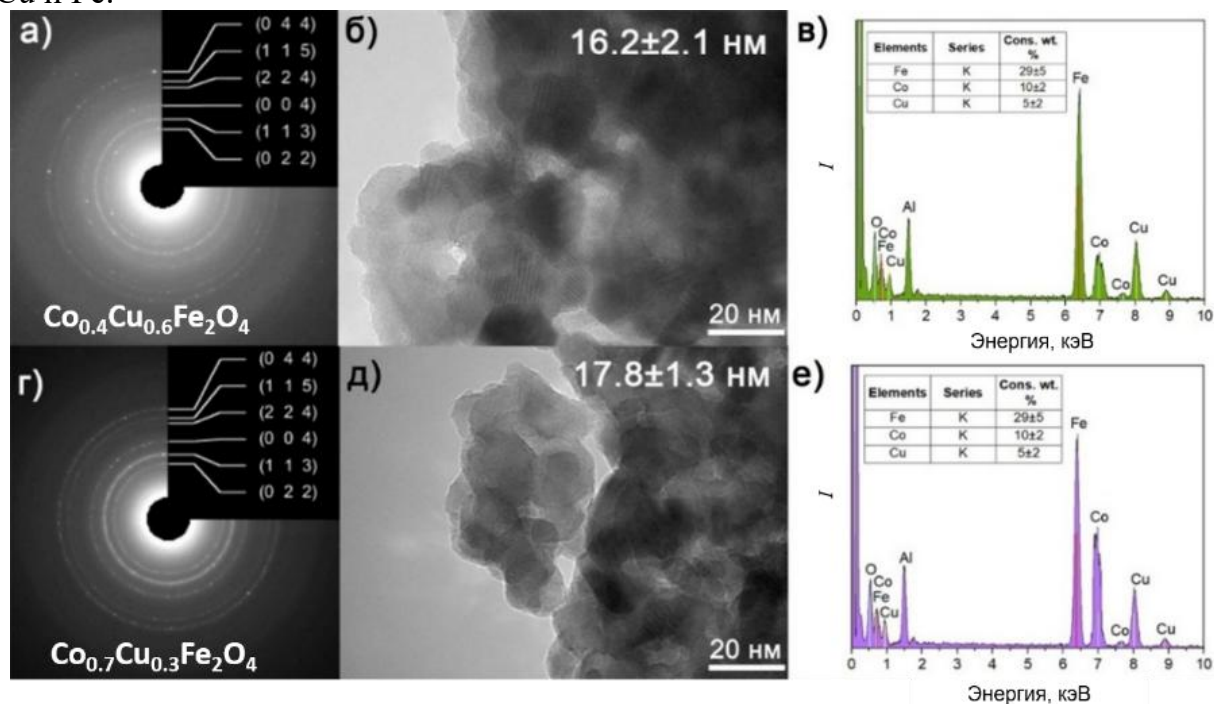


Рисунок 10 - Картины электронной микродифракции (а,г), микрофотографии (ПЭМ) (б,д), а также энергодисперсионный рентгеновский спектр (в,е) образцов $\text{Co}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (а,б,в), $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (г,д,е)

Все полученные образцы $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ демонстрируют типичные ферромагнитные свойства, однако их магнитные параметры заметно различаются (таблица 4, рисунок 11).

Таблица 4 - Магнитные параметры наночастиц $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Образец	Мольная доля Co x	ω (кубической шпинели) масс., %	Температура прокаливания прекурсора, °С	Ms, эме/г	Mr, эме/г	Hс, 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±11*
7	1	100	600	33.2	7.5	510.0	12 ± 3

* - размер области когерентного рассеяния (ОКР)

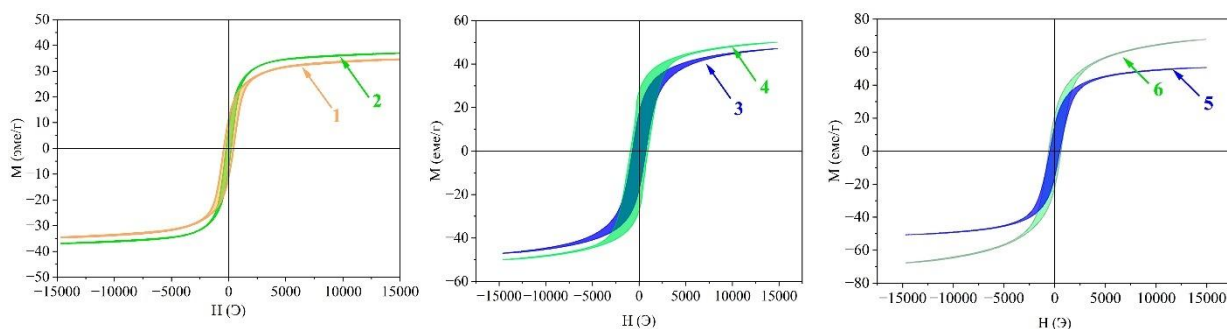


Рисунок 11 – Петли магнитного гистерезиса, измеренные в поле $H = \pm 15$ кОе при 298 К образцов 1-6 (таблица 3)

Намагниченность насыщения (M_s) образца 2 немного выше, чем образца 1 (чистофазные ферриты меди(II)), но значительно ниже этой величины для объемного CuFe_2O_4 (74,1 еме/г), что связано с характерной для наночастиц высокой долей поверхностных атомов, имеющих разупорядоченное направление спинов (т.н. «мертвый» слой). Поскольку размер частиц образца 2 значительно меньше (14 ± 3 нм), чем образца 1 (134 ± 23 нм), его намагниченность должна быть ниже. Однако наблюдается некоторое увеличение M_s с уменьшением размера НЧ, что объясняется большей долей кубической фазы в образце 2. Как упоминалось выше, $\text{c-Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ обладает большими магнитными свойствами, чем $\text{t-Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, поскольку суммарный магнитный момент ферримагнетиков (μ) зависит от степени инверсности (x) и растет при увеличении количества ионов меди в тетраэдрических положениях, что характерно для $\text{c-CuFe}_2\text{O}_4$:

$$\mu = \mu_{\text{Cu}} + 2x(\mu_{\text{Fe}} - \mu_{\text{Cu}}), \quad (8)$$

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

Увеличение намагниченности насыщения (M_s) в замещенных кобальтом ферритах (образцы 3-6) по сравнению с CuFe_2O_4 и CoFe_2O_4 также объясняется распределением катионов металлов между подрешетками. Суммарный магнитный момент для $\text{Cu}_{x-y+z}\text{Co}_{y-z}\text{Fe}_{1-x}\text{A}[\text{Cu}_{1-x-y+z}\text{Co}_{y+z}\text{Fe}_{1+x}\text{B}]\text{O}_4$ может быть рассчитан по формуле:

$$\mu = \mu_{\text{Cu}}(1-2x) + \mu_{\text{Co}}(2z) + \mu_{\text{Fe}}(2x), \quad (9)$$

где y - степень замещения, z характеризует распределение кобальта между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. Рост величины M_s при повышении температуры прокаливания связан с увеличением размера частиц. Значение H_c , которое тоже больше в случае замещенных образцов, контролируется несколькими факторами, такими как анизотропия формы, размер частиц, морфология и магнитокристаллическая анизотропия. Таким образом, магнитные свойства полученных наночастиц могут регулироваться путем изменения состава образцов (например, путем замещения меди (II) ионами кобальта(II)) и, в меньшей степени, контролем параметров синтеза (молярного соотношения реагентов, температуры и времени процесса термообработки, скорости охлаждения и т.д.).

Оптические спектры поглощения гидрозолей наночастиц образцов 2-4 (таблица 4) приведены на рисунках 12а-в. Рассчитанные из графиков Таука 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 $\text{Co}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ - 2,89 и 2,92 эВ соответственно. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными.

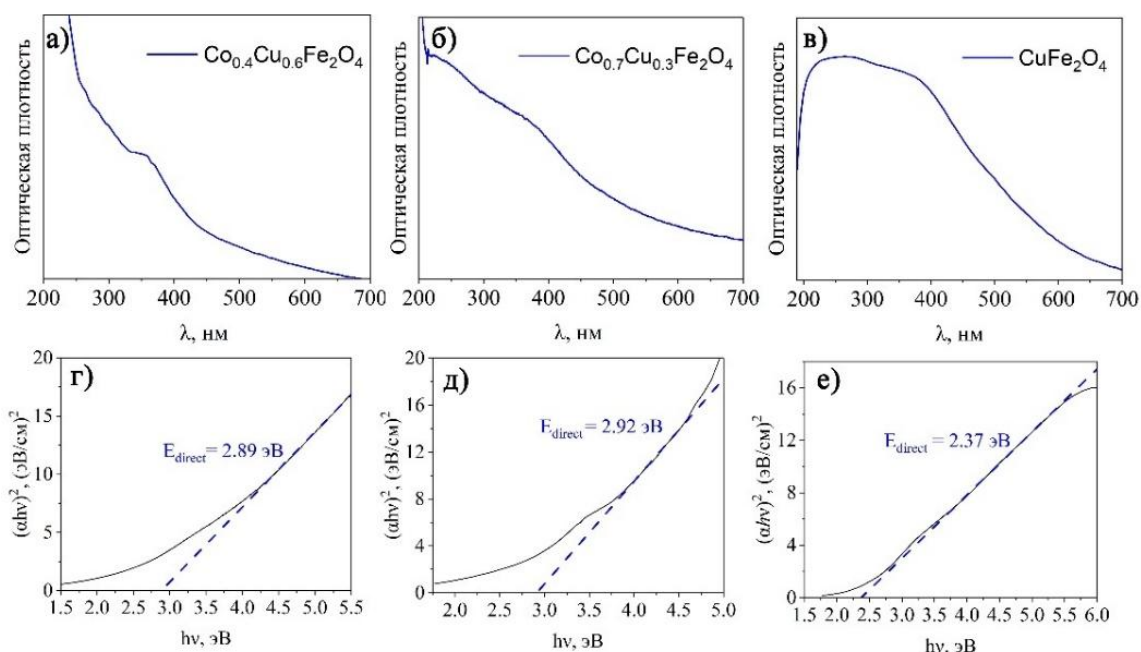


Рисунок 12 – Оптические спектры поглощения (а-в) гидрозолей наночастиц образцов 2-4 (таблица 4) и соответствующие графики Таука (г-е) для определения ширины запрещенной зоны (прямой переход)

В разделе 3.6 исследована фотокаталитическая активность полученных наночастиц $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на примере фотодеградации красителя индигокармина (ИК, динатриевой соли индиго-5,5'-дисульфокислоты $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) при длине волны 340 нм. Как известно, использование ферритов d-металлов как фотокатализаторов сдерживается присущей им быстрой электронно-дырочной рекомбинацией. С целью увеличения времени жизни фотогенерированной электронно-дырочной пары – экситона – используют композитные материалы, добавляя к ферритам наночастицы благородных металлов, другие полупроводники, а также проводя катионное легирование. Такой подход позволяет ускорить процессы межфазного переноса заряда (гетеропереходы) и способствует более эффективному разделению фотогенерируемых электронов (e^-) и дырок (h^+) в результате электрохимического взаимодействия между фазами. Однако в нашем случае допирование феррита меди ионами кобальта существенно не изменило время жизни экситона и не увеличило его фотокаталитическую активность, поэтому был применен другой подход, заключающийся в использовании доноров электронов (жертвенных агентов) в растворе: цитрата (Cit^{3-}), карбоната и гидрокарбоната натрия. Наиболее эффективно фотодеградация ИК (на 46 % за 60 мин) протекала при совместном присутствии гидрокарбоната (0,022 моль/л) и цитрата натрия (0,022 моль/л). Эти условия и были выбраны для дальнейшего исследования влияния количества, структуры и состава катализатора на скорость реакции разложения индигокармина.

Все изученные материалы имели схожую активность: степень фотодеградации за 90 мин. составила около 60 % (рисунок 13), причем на эффективность и скорость процесса практически не влияла масса катализатора в интервале 10-100 мг. Линейное снижение концентрации индигокармина со временем указывает на псевдонулевой порядок реакции ($k_{\text{каж.}} = 3,6 \cdot 10^{-7}$ (моль/(л×мин)), $T_{1/2} = 75,8 \pm 2,3$ мин), что характерно для фотохимических реакций. Согласно расчетным

данным, для достижения 90 % минерализации красителя достаточно 120 мин, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

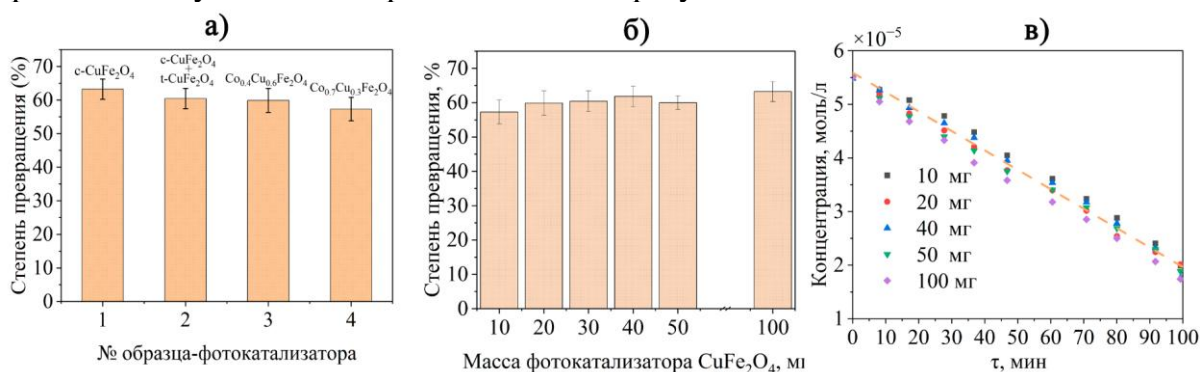
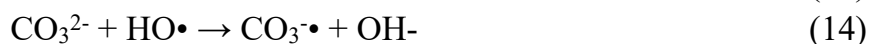
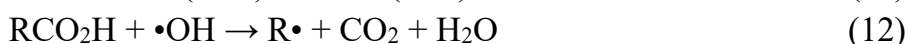
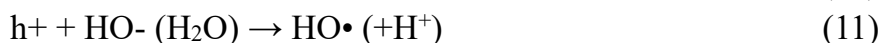
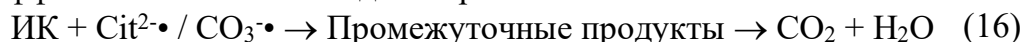


Рисунок 13 – Влияние состава, структуры (а) и массы фотокатализатора (б,в) на степень и скорость фотокаталитического разложения индигокармина

Значительное увеличение эффективности фотохимической деградации ИК в присутствии жертвенных агентов связано с образованием в растворе сравнительно устойчивых радикалов:



Образовавшиеся активные частицы обладают высокими окислительными свойствами ($E^0(\text{CO}_3^{\bullet-}) = 1.78 \text{ В}$ при $\text{pH}=7$) и способны «жить» в растворе достаточное время, чтобы эффективно окислить индигокармин



Исследования раствора после осуществления фотокаталитического процесса методом ЯМР показали (рисунок 14а-в), что промежуточным продуктом фотодеградации индигокармина является 5-изатинсульфовая кислота, которая в дальнейшем претерпевает деструкцию до изатина и через ряд промежуточных продуктов (бензойной, щавелевой, нитробензойной, дигидроксифумаровой, яблочной кислот) минерализуется до углекислого газа и воды. Кроме того, в растворе присутствует ацетондикарбоновая кислота – продукт окисления цитрат-ионов (или $\text{Cit}^{2-\bullet}$) фотогенерированными дырками.

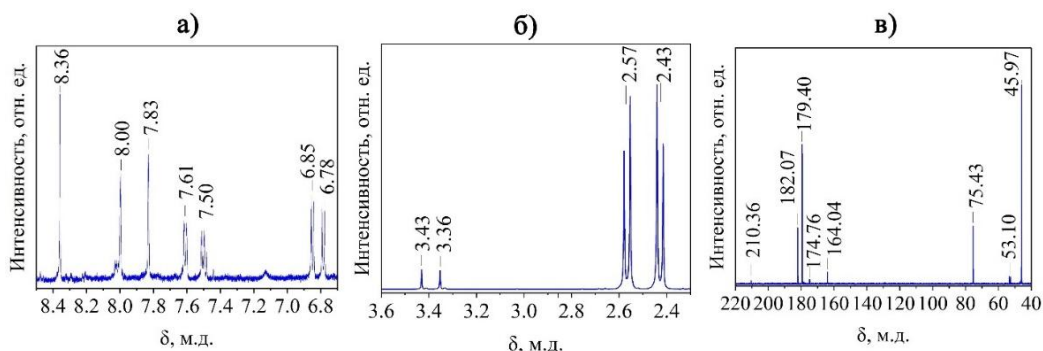


Рисунок 14 – ¹H-NMR (а,б) и ¹³C-NMR (в) спектры после проведения фотокаталитической деградации индигокармина

В разделе 3.7 описано получение и исследование свойств гибридных наночастиц $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и CuO/Au . В ходе их синтеза в качестве якоря, стабилизатора и восстановителя золота использовали одно и то же вещество - серусодержащую аминокислоту: L-цистеин ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$), L-цистин ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$) или L-метионин ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$). Для получения гибридных наночастиц навеску наночастиц феррита меди или оксида меди (II) диспергировали в растворе аминокислоты, затем добавляли раствор $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, процесс проводили при $\text{pH}=11$ и 37°C в течение 4 ч. Согласно данным РФЭС (рисунок 15), все используемые аминокислоты восстанавливали AuCl_4^- на поверхности CuO и CuFe_2O_4 до Au^0 .

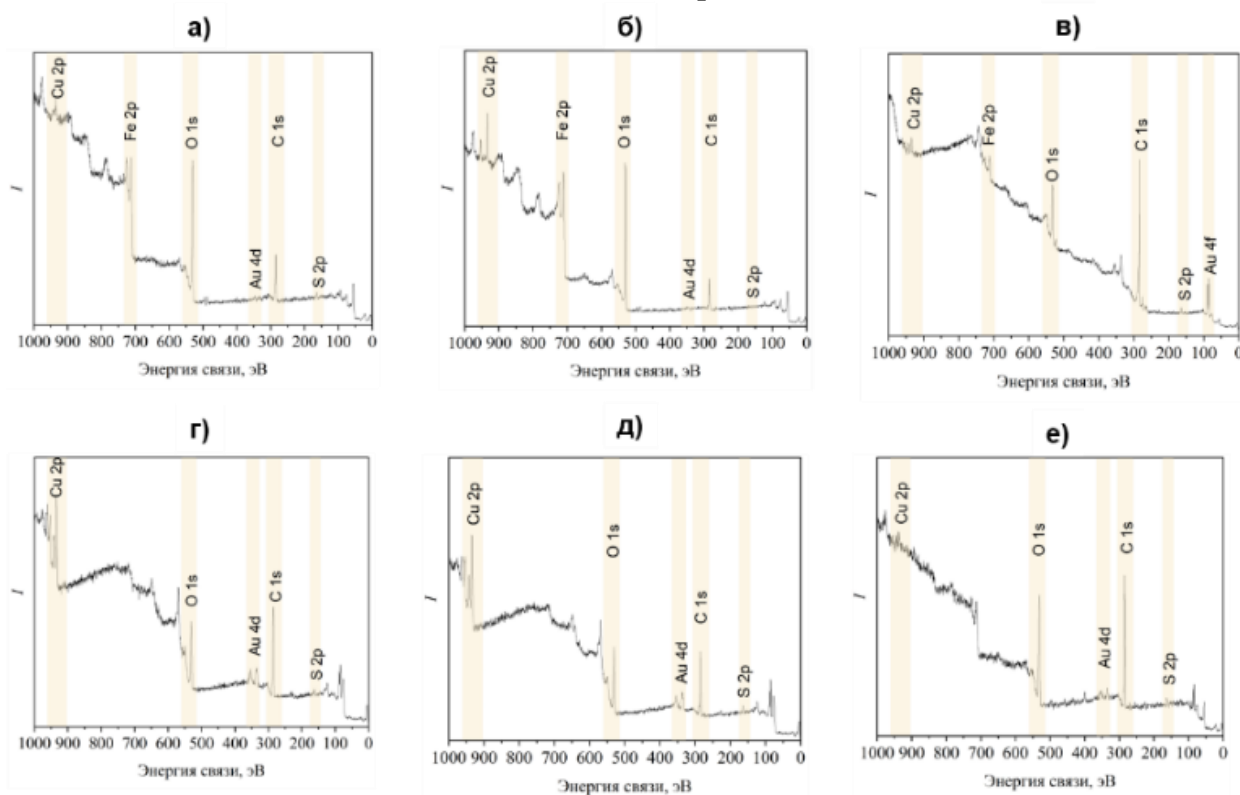


Рисунок 15 – Обзорные РФЭС-спектры наночастиц $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ (а-в) и CuO/Au (г-е), полученных с использованием цистеина(а,г), цистина (б,д), метионина(в,е);

На микрофотографиях (ПЭМ) (рисунки 16) также хорошо заметны имеющие более высокий контраст нанокластеры золота. При этом размер наночастиц Au^0 и плотность покрытия ими поверхности в среднем выше в случае CuO из-за присутствия большого количества ОН-групп, удаляемых в ходе прокаливании. Размер золотых кластеров мало зависит от природы используемой аминокислоты, а их поверхностная плотность максимальна при восстановлении цистеином несмотря на менее отрицательный электродный потенциал $E^0 = -0,22\text{ В}$. По всей видимости, цистеин, содержащий концевую меркаптогруппу, лучше закрепляется на поверхности наночастиц. Увеличивая число стадий восстановления золота, можно повысить количество и размер поверхностных нанокластеров вплоть до формирования сплошной золотой оболочки на наночастицах феррита или оксида меди.

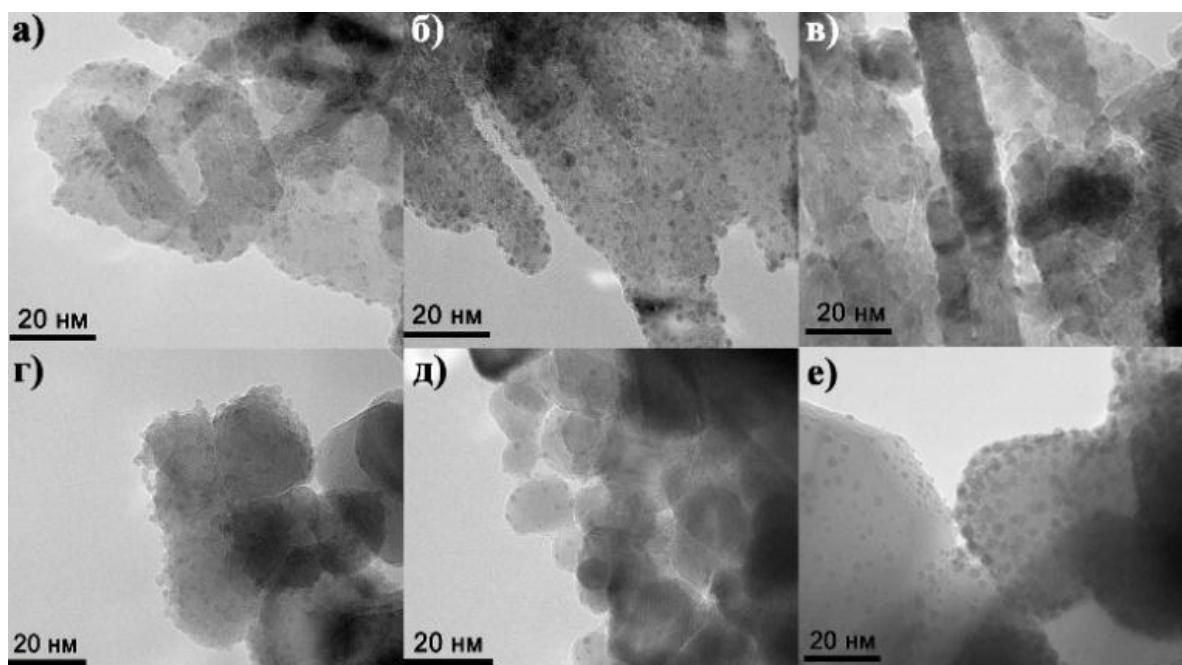


Рисунок 16 – Микрофотографии (ПЭМ) для наночастиц CuO/Au (а,б,в) и $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ (г,д,е), полученных с использованием L-цистеина (а, г), L-цистина (б,д), L-метионина (в,е)

В связи с возможностью потенциального применения полученных гибридных материалов в биологии и медицине важным вопросом является их биосовместимость, исследование которой проводили на тестовых микроорганизмах - *E.coli* и *B.subtilis* методом агаровых лунок в течение 24 ч, варьируя концентрацию наночастиц в диапазоне 100–12,5 мг/мл (рисунок 17).

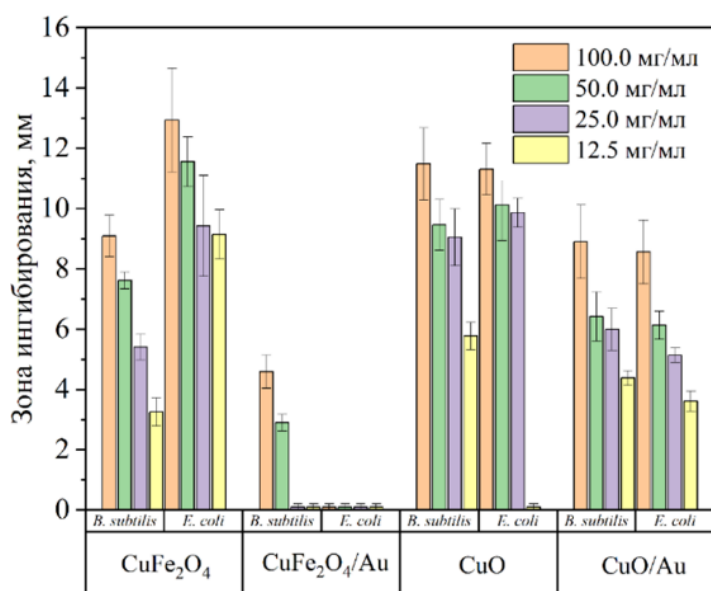


Рисунок 17 – Биотестирование наночастиц CuFe_2O_4 , $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$, CuO , CuO/Au

Наночастицы оксида и феррита меди (II) без золота на поверхности проявляют меньшую биосовместимость, что связано с их большой площадью поверхности и высокой реакционной способностью. Наличие золота на поверхности всех гибридных наночастиц повышает их биосовместимость, на что указывает меньшая зона ингибирования. 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 (рН 6-7, $< 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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: $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (паратакамит), $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (брошантит) или $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (спертиниит) из нитрата меди (II).

3. Определено, что природа полисахарида и его молекулярная масса существенно влияют на размер получаемых частиц CuFe_2O_4 : 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 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) образования замещенной феррошпинели и стабилизирует 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 ($k_{\text{каж}} = 3,6 \times 10^{-7}$ (моль/(л/мин)), $T_{1/2} = 75,8 \pm 2,3$ мин).

6. Впервые показана возможность получения гибридных наноматериалов $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ 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 CuFe₂O₄/Au значительно повышает их биосовместимость.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Saikova S., Pavlikov A., Karpov D., Samoilov A., Kirik S., Volochaev M., Trofimova T., Velikanov D., Kuklin A. Copper ferrite nanoparticles synthesized using anion-exchange resin: influence of synthesis parameters on the cubic phase stability // *Materials*. – 2023. – Т. 16. – №. 6. – С. 2318.
2. Pavlikov A.Y., Saikova S.V., Karpov D.V. Samoilov A.S. Synthesis of CuFe₂O₄/Au and CuO/Au Hybrid Gold-Containing Nanoparticles via Anion Exchange Resin-Assisted Precipitation // *Inorganic Materials*. – 2024. – Т. 60. – №. 11. – С. 1344-1355.
3. Павликов А. Ю., Сайкова С. В., Самойло А. С., Карпов Д.В., Новикова С.А. Синтез наночастиц оксида меди(II) методом анионообменного осаждения и получение стабильных гидрозолей на их основе // *Журнал неорганической химии*. – 2024. – Т. 69, № 2. – С. 245-257.
4. Сайкова С. В., Трофимова Т. В., Павликов А. Ю., Самойло А. С. Изучение влияния добавок полисахаридов на синтез наночастиц феррита кобальта методом анионообменного осаждения // *Журнал неорганической химии*. – 2020. – Т. 65, № 3. – С. 287-295.
5. Павликов А. Ю., Сайкова С. В., Карпов Д. В., Иваненко Т. Ю., Немкова Д. И. Наночастицы феррита меди: синтез и изучение фотокаталитической активности // *Журнал неорганической химии* – 2025. – Т. 70, № 4. – С. 583-596.

Патенты

6. Патент № 2699891 С1 Российская Федерация, МПК В22F 9/24, В82Y 30/00, С01G 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).

Тезисы докладов

7. Павликов А. Ю., Трофимова Т. В., Сайкова С. В. Синтез наночастиц ферритов кобальта и меди с использованием полисахаридов // XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». 2018, г. Санкт-Петербург, 04-06 декабря 2018 года – С. 159-160.
8. Павликов А. Ю., Трофимова Т. В., Сайкова С. В. Влияние молекулярной массы полисахарида на гранулометрический состав и морфологию наночастиц ферритов кобальта и меди // *Цветные металлы и минералы* – 2018. Красноярск, 10–14 сентября 2018 года. – Красноярск, 2018. – С. 1408-1411
9. Павликов А. Ю., Трофимова Т. В., Сайкова С. В., Карпов Д. В. Анионообменный синтез наноразмерных порошков феррита кобальта с использованием полисахаридов // *Химическая наука и образование Красноярья : материалы XI межрегиональной научно-практической конференции, посвященной*

150-летию Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Красноярск, 17–18 мая 2018 года. – С. 100-104.

10. Павликов А. Ю., Сайкова С. В. Получение и характеристика наночастиц феррита меди // Всероссийская научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие процессы в химии и химической технологии» ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии, г. Пермь, 2021 г. – С. 55.

11. Павликов А. Ю., Сайкова С. В., Немкова Д. И., Самойло А. С. Изучение структурных и магнитных свойств наночастиц CuFe_2O_4 , полученных методом анионообменного осаждения в присутствии полисахаридов. Металлургия цветных, редких и благородных металлов : сборник докладов XV международной конференции имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова, Красноярск, 06–08 сентября 2022 года. Красноярск. – С. 328-331

12. Павликов А. Ю., Сайкова С. В., Немкова Д. И., Карпов Д. В. Синтез наночастиц феррита меди: изучение структурных и магнитных свойств // Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов: Сборник тезисов докладов X Всероссийской конференции (с международным участием). Посвящается 75-летию ИХС РАН, Санкт-Петербург, 25–28 сентября 2023 года. – С. 197-200.

13. Павликов А. Ю., Сайкова Карпов Д. В. Синтез наночастиц феррита меди (II) и изучение их фотокаталитической активности // VIII Всероссийская молодёжная конференция 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. – С. 192-193.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.х.н, профессору С.В. Сайковой за поддержку и незаменимый опыт научной работы, анализа полученных данных, а также навыки постановки и решения научных задач. Спасибо моим соавторам Д.В. Карпову, Т.В. Трофимовой, Н.П. Фадеевой, А.С. Самойло, А.В. Куклину, Д.И. Немковой, Ю.Л. Михлину за помощь в написании статей по теме диссертации. Выражаю отдельную благодарность д. ф.-м. н. Д.А. Великанову за неоценимую помощь в измерении петель магнитного гистерезиса методом вибрационной магнитометрии. Автор благодарен сотрудникам ИХХТ СО РАН Д.В. Карпову (ФКС измерения), Т.Ю. Иваненко (интерпретация ЯМР-спектров), к.х.н. С.А. Новиковой (ИК-Фурье спектроскопия), д.х.н. С.Д. Кирику (высокотемпературная рентгенография), сотрудникам ИФ СО РАН к.ф.-м.н. М.Н. Волочаеву (ПЭМ), сотруднику ФИЦ КНЦ Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН А.А. Тимофееву за проведение биотестирования полученных нанообъектов, сотруднику ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН А.Д. Федоренко за проведение РФЭС-исследования образцов.