НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2022, том 58, № 2, с. 225–232

УДК 546.93:66.046.8

ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2022 г. Р. В. Борисов[1, 2, *], О. В. Белоусов[1, 2], А. М. Жижаев[1], С. Д. Кирик[1, 2], Ю. Л. Михлин[1]

[1]Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

[2]Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: roma_boris@list.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.
После доработки 03.12.2021 г.
Принята к публикации 06.12.2021 г.

Рассмотрены процессы получения наноразмерных металлических частиц иридия в гидротермальных условиях. Установлено, что восстановление водных растворов гексахлороиридата(IV) калия тетрагидридоборатом натрия в кислых и щелочных средах при температурах 130–180°C происходит в течение 2–30 мин. При этом образуются высокодисперсные порошки металлического иридия, для которых характерна полиблочная структура. В зависимости от условий синтеза усредненный диаметр наночастиц иридия(0) находится в диапазоне 8–300 нм, а размеры областей когерентного рассеяния – до 10 нм. Методом низкотемпературной газовой адсорбции азота определены удельные поверхности, значения которых для материалов, полученных в кислых средах, лежат в диапазоне 1–10 м^2/г, а в щелочных достигают 25 м^2/г. Согласно рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, на поверхности наночастиц иридия диаметром 8 нм обнаружены оксидные пленки. Дифференциальной калориметрией с термогравиметрией в атмосфере аргона показано, что доля оксидных соединений иридия в образце с удельной поверхностью 25 м^2/г не превышает 5 мас. %.

Ключевые слова: иридий, наночастицы, гидротермальный синтез, химическое восстановление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, поверхность

DOI: 10.31857/S0002337X22020038

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы платиновых металлов проявляют физико-химические свойства, отличные от свойств объемных аналогов из-за большого количества поверхностных атомов [1, 2]. Наноматериалы на основе благородных металлов находят широкое применение в разнообразных сферах: в электронике, в водородной энергетике, в медико-биологических и каталитических исследованиях [3–6].

В последние несколько лет значительно вырос интерес к наноматериалам на основе иридия благодаря их применению во многих каталитических процессах: выделения и восстановления кислорода, в гидрировании ненасыщенных соединений, водных электролизерах [7–11]. Функциональные материалы на основе иридия сочетают высокую активность и селективность, проявляют лучшую химическую стабильность по сравнению с другими благородными металлами. Размеры, форма частиц, разнообразная морфология, структура поверхности оказывают существенное влияние на свойства и применение материалов. Высокое отношение поверхности к объему приводит к увеличению количества каталитических активных центров и снижению расхода металла, что можно корректировать и контролировать в процессе синтеза [10–15].

В литературе описаны методы получения наночастиц иридия из растворов путем восстановления комплексных соединений различными восстановителями с использованием поверхностно-активных веществ, препятствующих агрегации частиц [16–23]. Отмечено, что стабилизирующие реагенты адсорбируются на поверхности наночастиц и оказывают влияние на каталитическую активность. Удаление загрязняющих адсорбированных веществ с поверхности – крайне сложная задача. Поэтому разработка эффективных способов получения наночастиц без поверхностно-активных веществ представляет интерес. Например, в работе [23] предложен метод синтеза наночастиц иридия, не содержащих поверхностно-активных веществ.

Процессы восстановления иридия разрешены термодинамически, но затруднены в силу кинетических ограничений. Даже использование сильных

восстановителей не всегда приводит к образованию металлических частиц в открытых системах, и зачастую требуется введение многократного избытка реагентов. Интенсифицировать процесс восстановления позволяет проведение реакции при повышенных температурах в закрытых системах (автоклавах). Гидротермальные процессы успешно применяются для синтеза цветных и благородных металлов, а также композитов на их основе [14, 24–27]. Другой подход к получению металлических порошков, в том числе полиметаллических, состоит в разложении двойных комплексных солей [28, 29]. Например, в работе [28] исследовано термическое разложение гексахлориридата(IV) аммония в инертной и восстановительной атмосферах. Продуктами разложения в зависимости от условий могут быть как кубические частицы микрометровых размеров, так и цепочки толщиной около 100 нм с дендритной структурой.

Разработка методик получения наночастиц иридия с заданными формой и размерами и, соответственно, функциональных материалов с контролируемой поверхностью, не загрязненной адсорбированными продуктами синтеза, является актуальной задачей.

Цель настоящего исследования – разработать методику гидротермального синтеза наноразмерных металлических частиц иридия(0) путем химического восстановления растворов гексахлороиридата(IV) калия в кислых и щелочных средах и изучить структурные характеристики полученных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использовали: K_2IrCl_6 (синтезирован по методике, описанной в работе [30]); соляную кислоту – ОСЧ 20-4; гидрат гидразина – “х. ч.”; тетрагидридоборат натрия – “х. ч.”; гидроксид натрия – “х. ч.”; аммиак водный ОСЧ 23-5; аргон газообразный, сорт высший; дистиллированную воду, подготовленную с использованием системы очистки воды Direct-Q3 (Millipore).

Синтез порошков иридия различной дисперсности проводили восстановлением свежеприготовленных растворов гексахлороиридата(IV) калия гидразин-гидратом или тетрагидридоборатом натрия в закрытых системах. Эксперименты проводили в кварцевых автоклавах объемом 45 см^3, конструкция которых описана в предыдущих работах [30, 31].

В автоклав помещали требуемую навеску гексахлороиридата(IV) калия (массой 1200.0 мг), взвешенную с точностью 0.1 мг, и добавляли заданной объем (30.0 см^3) водного раствора кислоты или щелочи. Во фторопластовую чашечку на внутренней поверхности крышки автоклава помещали навеску тетрагидридобората натрия. Автоклав герметизировали и нагревали в воздушном термостате в вертикальном положении в течение 40 мин до требуемой температуры. После прогрева включали перемешивание, обеспечивая смешение фаз. Наблюдали изменение окраски (обесцвечивание) раствора в первые минуты и фиксировали образование осадка. После термостатирования в течение заданного времени автоклав охлаждали, раствор отфильтровывали и отбирали для определения содержания иридия. Осадок в виде порошка черного цвета отделяли от раствора, обрабатывали горячей 1 М соляной кислотой и затем многократно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион. Промывку осадков осуществляли декантированием, предварительно осаждая твердую фазу в течение 15 мин при 4000 об./мин на центрифуге CR4000 (Centurion Scientific, UK). Осадки сушили до постоянной массы в условиях вакуума при температуре 80°С.

Концентрацию иридия в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью ICP-MS Agilent 7900 (Agilent, США).

Рентгенограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ от 5° до 90° с шагом 0.02° на дифрактометре X’Pert Pro (Panalytical, Нидерланды) с использованием медного излучения ($\lambda = 0.15418$ нм).

Морфологические особенности частиц исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) на приборах S5500 (Hitachi, Япония) и TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 150 (Bruker, Германия) и просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) на приборе HT7700 (Hitachi, Япония).

Регистрация изотерм адсорбции азота для исследуемых материалов была выполнена с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, США) при 77 K. Расчет удельных поверхностей порошков осуществляли с помощью модели БЭТ. Термогравиметрические (**ТГ**) кривые и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) снимали на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C/4/G Jupiter с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos в проточной атмосфере аргона (30мл/мин) со скоростью нагрева 10 град/мин в платиновых тиглях. Предварительно образцы продували аргоном при 30°С в течение 90 мин.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (**РФЭС**) были получены на спектрометре SPECS (Германия), укомплектованном полусферическим энергоанализатором PHOIBOS 150 MCD-9 при возбуждении монохроматизированным излучением AlK_α анода рентгеновской трубки (1486.7 эВ) при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ для обзорных спектров и 10 эВ для узких сканов.

Обработку спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции восстановления иридия(IV) составляет $E^\circ = +0.86$ В [32]:

$$[IrCl_6]^{2-} + 4e^- \rightarrow Ir + 6Cl^-. \quad (1)$$

Поэтому восстановление иридия до металлического состояния термодиномически возможно как гидразин-гидратом ($E^\circ = -1.16$ В), так и тетрагидридоборатом натрия ($E^\circ = -1.24$ В). Водородный показатель среды оказывает влияние на потенциалы полуреакций окисления BH_4^- и N_2H_4, поэтому в кислых и щелочных средах возможно различное протекание реакций. В случае тетрагидридобората натрия схематично процесс может быть записан следующим уравнением:

$$K_2IrCl_6 + NaBH_4 + 3H_2O \rightarrow Ir + H_3BO_3 + 3HCl + 2KCl + NaCl + 2H_2. \quad (2)$$

Несмотря на термодинамическую возможность протекания процессов восстановления, синтезировать иридиевую чернь из солянокислых и нейтральных растворов гексахлороиридата(IV) калия в открытой системе при нагревании на водяной бане не удалось. Даже при введении восстановителя в 100-кратном избытке от стехиометрии и продолжительности синтеза более 4 ч выход осадка по Ir не превышал 5%. Смещение pH исходных растворов в щелочную область приводит к образованию твердой фазы, в которой помимо металлического иридия(0) присутствуют аморфные гидрооксиды иридия. Таким образом, проведение экспериментов в открытых системах приводит к высоким расходам реагентов и трудно воспроизводимым результатам. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили в автоклавах с использованием восстановителя с 20%-ным избытком от уравнения (2). Некоторый избыток восстановителя от стехиометрии необходим ввиду протекания побочных процессов, например, окисления восстановителя кислородом, который содержится в растворе и газовой фазе автоклава:

$$2NaBH_4 + 4O_2 = 2NaOH + B_2O_3 + 3H_2O. \quad (3)$$

Установлено, что использование в качестве восстановителя гидразин-гидрата для восстановления свежеприготовленных растворов K_2IrCl_6 в 0.001–1 М HCl или H_2O не приводит к образованию черни вплоть до температуры 180°C. Раствор меняет цвет до темно-вишневого, что, вероятно, связано с образованием нестабильных аминокомплексов иридия(III). Восстановление при температуре 150°C растворов гексахлороиридата(IV) калия, приготовленных в 0.1–1 М KOH, приводит к образованию осадка черного цвета, однако выход не превышает 40%. Электронно-микроскопические исследования с рентгеноспектральным анализом данного образца показали присутствие значительных количеств кислорода, что может говорить о наличии окисленных фаз. Поэтому в дальнейших экспериментах использовали тетрагидридоборат натрия.

Таблица 1. Условия синтеза наночастиц иридия тетрагидридоборатом натрия

Образец	Условия синтеза			α, %
	среда	t, °C	τ, мин	
Ir-1	1.0 М HCl	130	30	>99
Ir-2		150		
Ir-3	0.1 М HCl	130		
Ir-4	0.01 М HCl	130		
Ir-5		150		
Ir-6		180		
Ir-7	H_2O	150	10	
Ir-8	0.5 М NH_4OH	150	30	16
Ir-9		150	60	78
Ir-10	1.0 М NaOH	150	2	>99

Примечание. α – выход осадка.

Восстановление растворов гексахлороиридата(IV) калия тетрагидридоборатом натрия в автоклаве протекает существенно быстрее, чем в открытой системе. В табл. 1 приведены условия синтеза образцов. Время восстановления составляет от нескольких минут до получаса, а выход металла (α), рассчитанный на основании результатов масс-спектрометрического анализа растворов, практически во всех опытах составил более 99%.

Исследования структурных характеристик комплексом физико-химических методов показали существенные отличия в размерах частиц и структуре синтезированных материалов (табл. 2) в зависимости от условий получения. Методом электронной микроскопии (**ЭМ**) (рис. 1) установлено, что частицы иридия имеют сферическую форму и агрегированы в крупные глобулы в виде цепочек. Размеры частиц $D_ч$, полученных в кислых и нейтральных средах, составили от 40 до 300 нм. В щелочных средах образуются частицы иридия диаметром 8–15 нм (табл. 2, рис. 1в, 1г).

В литературе отмечено [33], что использование тетрагидридобората натрия может приводить к загрязнению синтезированных наноматериалов соединениями бора. В полученных образцах рентгеноспектральным микроанализом бор не обнаружен, вероятно, ввиду качествен-

Таблица 2. Структурные характеристики наночастиц иридия(0)

Образец	Структурные характеристики			
	ГА		РФА	ЭМ
	$S_{уд}$, м^2/г	$D_{расч}$,нм	$D_{ОКР}$, нм	$D_ч$, нм
Ir-1	1.2	220	9.2	250–400
Ir-2	1.9	140	–	150–200
Ir-3	3.7	71	–	–
Ir-4	4.9	54	5.5	70–200
Ir-5	7	38	5.0	50–80
Ir-6	9.4	28	–	40–50
Ir-7	6.3	42	6.2	50–70
Ir-9	25.3	10	3.0	8
Ir-10	23.4	11	3.5	15

ной промывки образцов и использования близких к стехиометрии количеств восстановителя.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) порошков показал присутствие пиков, соответствующих фазе металлического иридия (рис. 2) с параметром решетки 3.838 Å. Рефлексы, характерные для оксидов иридия, например IrO_2, которые частично перекрываются с линиями Ir(0) [34], не обнаружены. На дифрактограммах фиксируется уширение пиков, одной из причин которого может быть дисперсность материала. Полнопрофильным анализом были рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния (**ОКР**), значения которых приведены в табл. 2. Размеры ОКР оказались значительно меньше диаметров частиц, оцененных из ЭМ-данных. Данный факт говорит о том, что частицы иридия состоят из нескольких ОКР, т.е. для иридия характерно формирование полиблочной структуры. Образование полиблочной структуры подтверждают и результаты низкотемпературной газовой адсорбции (**ГА**) азота (табл. 2). Удельные поверхности порошков лежат в диапазоне до 25 м^2/г. На основании данных об удельных поверхностях, с учетом допущения, что все частицы имеют сферическую форму и монодисперсное распределение по размерам, были рассчитаны средние диаметры частиц ($D_{расч}$, табл. 2), которые удовлетворительно согласуются с данными ЭМ. При переходе от кислой среды синтеза к щелочной наблюдается тенденция к уменьшению размеров металлических частиц, что, скорее всего, связано с образованием в растворах различных форм хлорокомплексов иридия(IV). С другой стороны, можно говорить об уменьшении размеров частиц с ростом температуры синтеза, что отчетливо проявляется в ряду образцов Ir-4–Ir-6 (табл. 1, 2).

Известно [31, 35, 36], что на поверхности платиновых металлов в дисперсном состоянии возможно присутствие кислорода, который может находить-

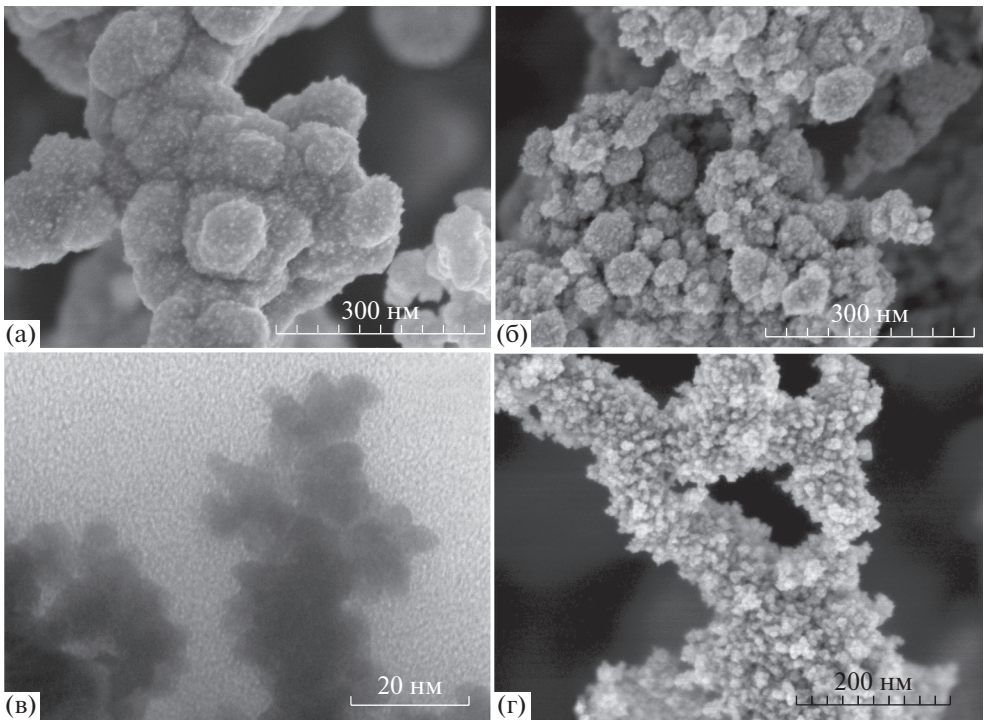

Рис. 1. Электронные микрофотографии синтезированных образцов иридия (табл. 1): а – СЭМ-изображение Ir-4, б – СЭМ-изображение Ir-5, в – ПЭМ-изображение Ir-9, г – СЭМ-изображение Ir-10.

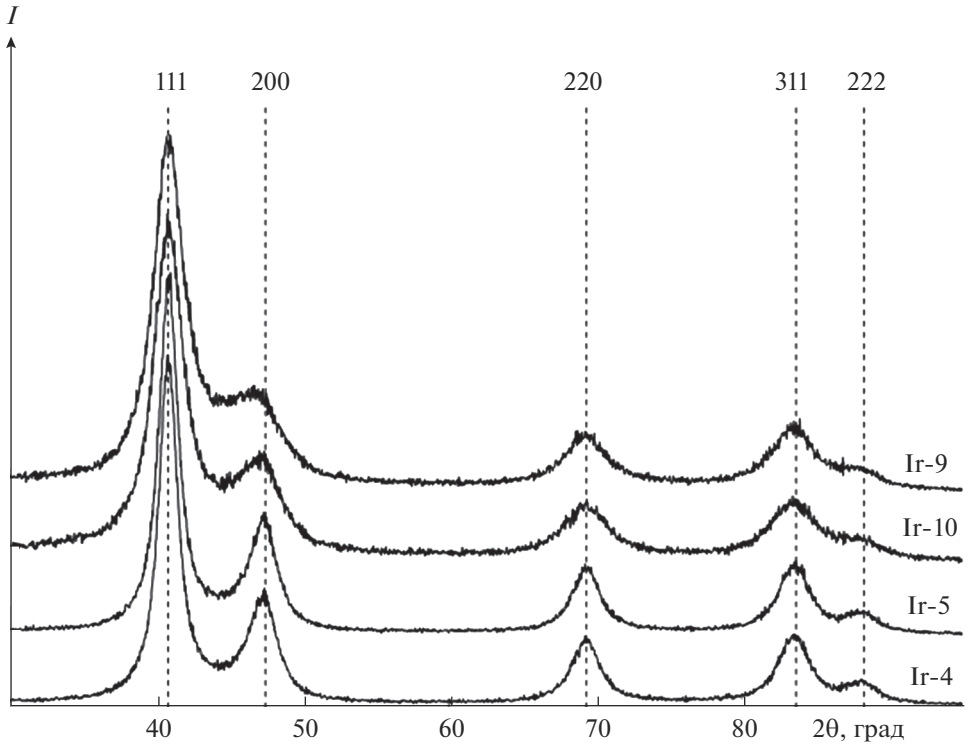

Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм продуктов восстановления гексахлороиридата(IV) калия (табл. 1) тетрагидридоборатом натрия.

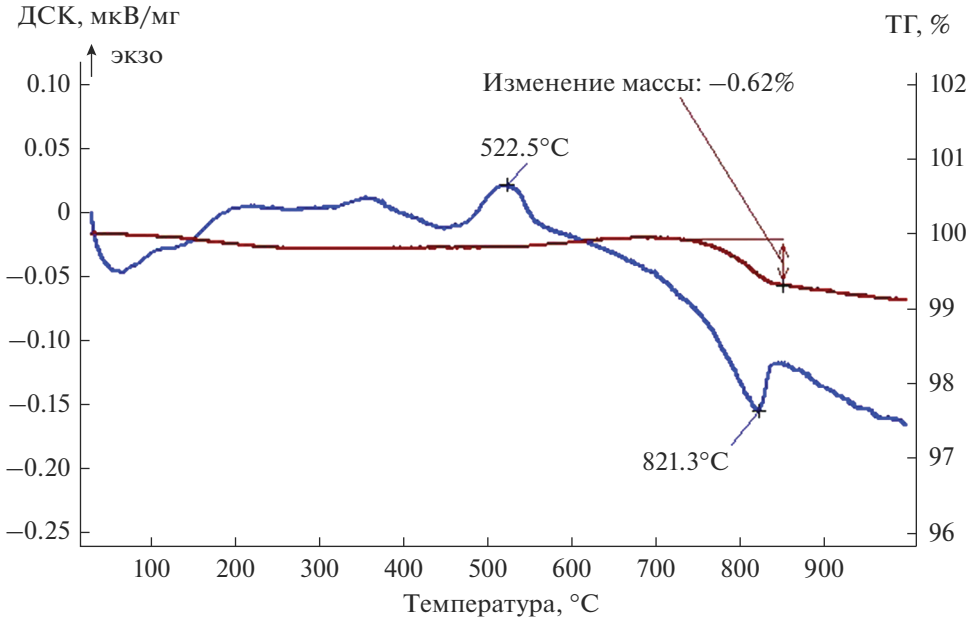

Рис. 3. ДСК–ТГ-кривые синтезированного иридия (образец Ir-9, табл. 1), снятые в атмосфере аргона.

ся в хемосорбированном состоянии или в виде оксидных пленок. Количество кислорода коррелирует с удельной поверхностью материалов. На рис. 3 представлены результаты исследований нанопорошка иридия с наибольшей удельной поверхностью (25.3 м^2/г, образец Ir-9) методами ДСК и ТГ. На ДСК–ТГ-кривых образца обнаружена незначительная (менее 0.2%) убыль массы при темпе-

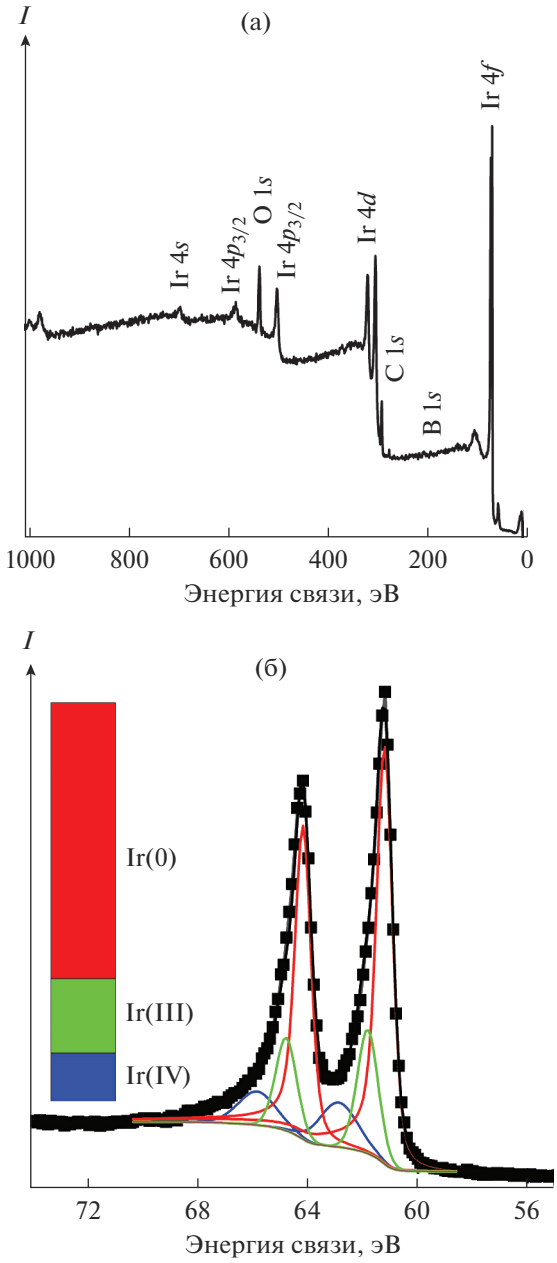

Рис. 4. РФЭС (образец Ir-9, табл. 1): а – обзорный, б – узкий скан Ir 4*f* и разложение на линии Ir(0), Ir(III) и Ir(IV); на диаграмме – рассчитанное соотношение форм иридия.

ратурах до 200°C, которая связана с удалением воды. В области 520°C обнаружено наличие незначительного экзотермического эффекта, который не сопровождается изменением массы и, по всей видимости, соответствует процессам агрегации наночастиц иридия [36], т.е. переходу в более стабильное состояние. Эндотермический пик при 820°C сопровождается убылью массы 0.6% и, вероятно, обусловлен процессами диссоциации поверхностных оксидов иридия:

$$IrO_{2(поверх)} = Ir + O_2, \quad (4)$$

$$2Ir_2O_{3(поверх)} = 2Ir + 3O_2. \quad (5)$$

Данный факт говорит о том, что наночастицы иридия могут быть покрыты несколькими атомными слоями оксидных соединений. Расчет показывает, что данная убыль массы соответствует доле оксидов иридия в материале и составляет менее 5 мас. %. В подтверждение протекания процессов диссоциации говорит и факт удаления кислорода, зафиксированный газоанализатором. Ввиду перекрывания на рентгенограммах рефлексов кристаллических оксидных соединений иридия с основными пиками иридия(0) такие количества оксидных фаз сложно достоверно идентифицировать рентгенографически. К тому же часть оксидов может быть в аморфном состоянии. Для образцов с менее развитыми поверхностями эффекты диссоциации практически не проявляются.

С целью подтверждения присутствия на поверхности иридия (образец Ir-9) оксидных соединений был проведен анализ методом РФЭС. В обзорном спектре (рис. 4а) образца Ir-9 наблюдается набор линий иридия, а также линии кислорода и 1*s*-углерода. Максимумы бора B 1*s* в области энергий 185–188 эВ отсутствовали (были ниже предела обнаружения), что подтверждает ранее установленные рентгеноспектральным микроанализом данные об отсутствии загрязнений образцов соединениями бора. Разложение спектров высокого разрешения иридия (дублета $4f_{7/2,\ 5/2}$) (рис. 4б) показывает наличие компонент с энергиями связи Ir $4f_{7/2}$ 61.0, 61.9 и 62.9 эВ, которые следует отнести к металлическому иридию и соединениям Ir(III) и Ir(IV) соответственно [37–40]. Суммарная доля окисленных форм иридия в поверхностном слое составляет около 25 ат. %. Данное количество окисленных форм в случае материала с размерами частиц 8 нм коррелирует с количеством поверхностных атомов. Некоторое окисление поверхности может быть обусловлено высокой реакционной способностью наночастиц. Таким образом, данные РФЭС подтверждает выводы о наличии нескольких атомных слоев оксидов иридия на поверхности образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование гидразин-гидрата в качестве восстановителя водных растворов гексахлороиридата(IV) калия не приводит к удовлетворительным результатам. При использовании тетрагидридобората натрия восстановление при температурах 130–180°C в нейтральных, кислых и щелочных средах происходит в течение 2–30 мин. Образующиеся осадки, согласно данным РФА, представлены фазой металлического ири-

дия(0) с размерами кристаллитов в диапазоне 3–10 нм в зависимости от условий получения.

Методом низкотемпературной газовой адсорбции азота определены удельные поверхности синтезированных материалов, которые составили до 25 $м^2/г$. Средние размеры наночастиц иридия, согласно данным ЭМ, превышают размеры кристаллитов и находятся в диапазоне 8–300 нм. Данный факт говорит об образовании наночастиц иридия в поликристаллическом состоянии.

Методом ДСК и ТГ установлено, что в осадке с наименьшими размерами частиц (максимальная удельная поверхность) возможно наличие незначительных количеств оксидных фаз (до 5 мас. %), что обусловлено высокой реакционной способностью наночастиц. С помощью РФЭС установлено строение таких частиц: ядро иридия(0) покрыто несколькими атомными слоями оксидов IrO_2 и Ir_2O_3.

Установленные зависимости открывают возможности гидротермального синтеза иридийсодержащих функциональных материалов без использования стабилизирующих реагентов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen A., Ostrom C.* Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 11999–12044. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00324
2. *Axet M.R., Philippot K.* Catalysis with Colloidal Ruthenium Nanoparticles // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 1085–1145. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00434
3. *Xu H., Shang H., Wang C., Du Y.* Low-Dimensional Metallic Nanomaterials for Advanced Electrocatalysis//Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 50. P. 2006317. https://doi.org/10.1002/adfm.202006317
4. *Maduraiveeran G., Sasidharan M., Ganesan V.* Electrochemical Sensor and Biosensor Platforms Based on Advanced Nanomaterials for Biological and Biomedical Applications // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 103–129. P. 113. https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.12.031
5. *He L., Weniger F., Neumann H., Beller M.* Synthesis, Characterization, and Application of Metal Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon: Catalysis beyond Electrochemistry // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 41. P. 12582–12594. https://doi.org/10.1002/anie.201603198
6. *Alekseev E.S., Alentiev A.Y., Belova A.S. et al.* Supercritical Fluids in Chemistry // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 1337–1427. https://doi.org/10.1070/RCR4932
7. *Jovanovič P., Hodnik N., Ruiz-Zepeda F., Arčon I., Jozinovič B., Zorko M., Bele M., Šala M., Šelih V.S., Hočevar C., Gaberšček M.* Electrochemical Dissolution of Iridium and Iridium Oxide Particles in Acidic Media: Transmission Electron Microscopy, Electrochemical Flow Cell Coupled to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, and X-ray Absorption Spectroscopy Study // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 36. P. 12837–12846. https://doi.org/10.1021/jacs.7b08071
8. *Lv F., Feng J., Wang K., Dou Z., Zhang W., Zhou J., Yang C., Luo M., Yang Y., Li Y., Gao P., Guo S.* Iridium–Tungsten Alloy Nanodendrites as pH-Universal Water-Splitting Electrocatalysts // ACS Central Sci. 2018. V. 4. № 9. P. 1244–1252. https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00426
9. *Over H.* Fundamental Studies of Planar Single-Crystalline Oxide Model Electrodes (RuO_2, IrO_2) for Acidic Water Splitting // ACS Catal. 2021. V. 11. № 14. P. 8848–8871. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01973
10. *Wang F., Kusada K., Wu D., Yamamoto T., Toriyama T., Matsumura S., Kitagawa H.* Solid-Solution Alloy Nanoparticles of the Immiscible Iridium–Copper System with a Wide Composition Range for Enhanced Electrocatalytic Applications // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 4505–4509. https://doi.org/10.1002/anie.201800650
11. *Liu D., Chen X., Xu G., Guan J., Cao Q., Dong B., Mu X.* Iridium Nanoparticles Supported on Hierarchical Porous N-Doped Carbon: an Efficient Water-Tolerant Catalyst for Bio-Alcohol Condensation in Water // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 21365. https://doi.org/10.1038/srep21365
12. *Hara M., Badam R., Wang G.J., Huang H.-H., Yoshimura M.* Synthesis and Evaluation of Iridium Oxide Nanoparticle Catalysts Supported on Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxides // ECS Trans. 2018. V. 85. № 11. P. 27–35. https://doi.org/10.1149/08511.0027ecst
13. *Rueping M., Koenigs R.M., Borrmann R., Zoller J., Weirich T.E., Mayer J.* Size-Selective, Stabilizer-Free, Hydrogenolytic Synthesis of Iridium Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 8. P. 2008–2010. https://doi.org/10.1021/cm1032578
14. *Belousov O.V., Tarabanko V.E., Borisov R.V., Simakova I.L., Zhyzhaev A.M., Tarabanko N., Isakova V., Parfenov V., Ponomarenko I.V.* Synthesis and Catalytic Hydrogenation Activity of Pd and Bimetallic Au–Pd Nanoparticles Supported on High-Porosity Carbon Materials // React. Kinet. Mech. Cat. 2019. V. 127. № 1. P. 25–39. https://doi.org/10.1007/s11144-018-1430-0
15. *Rodrigues T.S., da Silva A.G., Camargo P.H.* Nanocatalysis by Noble Metal Nanoparticles: Controlled Synthesis for the Optimization and Understanding of Activities // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 5857–5874. https://doi.org/10.1039/C9TA00074G
16. *Zahmakiran M.* Iridium Nanoparticles Stabilized by Metal Organic Frameworks (IrNPs@ZIF-8): Synthesis, Structural Properties and Catalytic Performance //

Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 12690–12696.
https://doi.org/10.1039/C2DT31779F

17. *Cui M., Zhou J., Zhao Y., Song Q.* Facile Synthesis of Iridium Nanoparticles with Superior Peroxidase-Like Activity for Colorimetric Determination of H_2O_2 and Xanthine // Sens. Actuators, B. 2017. V. 43. P. 203–210.
https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.145

18. *Brown A.L., Winter H., Goforth A.M., Sahay G., Sun C.* Facile Synthesis of Ligand-Free Iridium Nanoparticles and Their In Vitro Biocompatibility // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. № 208. P. 1.
https://doi.org/10.1186/s11671-018-2621-3

19. *Kundu S., Liang H.* Shape-Selective Formation and Characterization of Catalytically Active Iridium Nanoparticles // J. Colloid. Interface. Sci. 2011. V. 354. P. 597–606.
https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.032

20. *Hu H., Xin J.H., Wang X., Miaoa D., Liua Y.* Synthesis and Stabilization of Metal Nanocatalysts for Reduction Reactions – a Review // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 21. P. 11157–11182.
https://doi.org/10.1039/C5TA00753D

21. *Goel A., Rani N.* Effect of PVP, PVA and POLE Surfactants on the Size of Iridium Nanoparticles // Open J. Inorg. Chem. 2012. V. 2. № 3. P. 67–73.
https://doi.org/10.4236/ojic.2012.23010

22. *Bonet F., Delmas V., Grugeon S., Urbina R.H., Silvert P.-Y., Tekaia–Elhsissen K.* Synthesis of Monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir Nanoparticles in Ethylene Glycol // Nanostruct. Mater. 1999. V. 11. P. 1277–1284.
https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00419-5

23. *Zhang R., Liu X., Shi L., Jin X., Dong Y., Li K., Zhao X., Li Q., Deng Y.* A Simple and Fast Method to Synthesize Cubic Iridium Nanoparticles with Clean Surface Free from Surfactants // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 1. P. 76.
https://doi.org/10.3390/nano9010076

24. *Решетникова Е.А., Лисневская И.В., Терехин А.И.* Синтез сегнетоэлектрика титаната натрия-висмута в гидротермальных условиях // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 87–95.
https://doi.org/10.31857/S0002337X20010133

25. *Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И., Тарасова Л.С., Лаптенкова А.В.* Особенности термолиза смеси $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$–$(NH_4)_2Cr_2O_7$ в инертной атмосфере // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 803–809.
https://doi.org/10.1134/S0044453719060098

26. *Зимбовский Д.С., Чурагулов Б.Р., Баранов А.Н.* Гидротермальный синтез пленок Cu_2O на поверхности металлической меди в растворе NaOH // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 6. С. 623–627.
https://doi.org/10.1134/S0002337X19060174

27. *Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижаев А.М., Белоусова Н.В., Кирик С.Д.* Биметаллические дисперсные системы палладий–золото на углеродном носителе в водных растворах при 110°C // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 289–295.
https://doi.org/10.7868/S0044457X18030030

28. *Asanova T.I., Asanov I.P., Maksimovsky E.A., Vasilchenko D.B., Korenev S.V.* Studying the Process of $(NH_4)_2[IrCl_6]$ Thermal Decomposition by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electron Microscopy // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 3. P. 388–399.
https://doi.org/10.1134/S0022476620030063

29. *Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Коренев С.В.* Синтез, кристаллическая структура и термические свойства $[Pd(NH_3)_4][AuCl_4]_2$ // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 421–427.

30. *Borisov R.V., Belousov O.V., Dorokhovaa L.I., Zhizhaev A.M.* Features of Fine Iridium Powders Dissolution in Acidic Media // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2017. V. 10. № 3. P. 325–332.
https://doi.org/10.17516/1998-2836-0029

31. *Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижаев А.М., Лихацкий М.Н., Белоусова Н.В.* Синтез биметаллических наночастиц Pd–Au и Pt–Au на углеродных нанотрубках в автоклаве // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 8. С. 1474–1482.

32. *Goldberg R.N., Hepler L.G.* Thermochemistry and Oxidation Potentials of the Platinum Group Metals and Their Compounds // Chem. Rev. 1968. V. 68. № 2. P. 229–252.

33. *Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I., Korchuganova K.A., Russakov D.M., Kolmykov R.P.* Influence of $Ni_{core}Au_{shell}$ Nanoparticles' Morphology on Their Magnetic Properties // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 124. № 1. P. 1008–1019.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07897

34. *Kim H.W., Shim S.H., Myung J.H., Lee C.* Annealing Effects on the Structural Properties of IrO_2 Thin Films // Vacuum. 2008. V. 82. № 12. P. 1400–1403.
https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.03.004

35. *Buyanova N.E., Karnaukhov A.P.* Adsorbtsiya i poristost′ [Adsorption and Porosity] / Ed. by Dubinin M.M. M.: Nauka, 1976. 131 p.

36. *Борисов Р.В., Белоусов О.В., Иртюго Л.А.* Термостимулированные превращения высокодисперсных порошков металлов платиновой группы в атмосфере аргона // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1544–1550.
https://doi.org/10.7868/S0044453714100082

37. *Fonseca G.S., Machado G., Teixeira S.R., Fecher G.H., Morais J., Alves M.C., Dupon J.* Synthesis and Characterization of Catalytic Iridium Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids // J. Colloid. Interface Sci. 2006. V. 301. № 1. P. 193–204.
https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.073

38. *Freakley S.J., Ruiz-Esquius J., Morgan D.J.* The X-ray Photoelectron Spectra of Ir, IrO_2 and $IrCl_3$ Revisited // Surf. Interface Anal. 2017. V. 49. № 8. P. 794–799.
https://doi.org/10.1002/sia.6225

39. *Claudel F., Dubau L., Berthomé G., Sola-Hernandez L., Beauger C., Piccolo L., Maillard F.* Degradation Mechanisms of Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts: A Combined Identical-Location Transmission Electron Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study // ACS Catal. 2019. V. 9. № 5. P. 4688–4698.
https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00280

40. *Лозанов В.В., Ильин И.Ю., Морозова Н.Б., Трубин С.В., Бакланова Н.И.* Химическое осаждение из газовой фазы иридия на карбиды гафния и тантала // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1570–1578.
https://doi.org/10.31857/S0044457X20110100