

УДК 544.653:546.72:546.73:546.74:547.828.1

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОВ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И ЖЕЛЕЗА(II) В ПРИСУТСТВИИ 2,2'-БИПИРИДИЛА¹

© 2020 г. А. Ф. Хуснуриялова^{a, b}, А. В. Сухов^{a, b}, Г. Э. Бекмухамедов^{a, b}, Д. Г. Яхваров^{a, b, *}

^aКазанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

^bИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ “КазНЦ РАН”
ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

*e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступила в редакцию 18.03.2019 г.

После доработки 11.04.2019 г.

Принята к публикации 15.08.2019 г.

Методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства ионов кобальта(II), никеля(II) и железа(II) в присутствии возрастающих количеств 2,2'-бипиридила (bpy). Установлено, что добавление в раствор, содержащий ионы кобальта(II), никеля(II) и железа(II), незначительных количеств bpy (10–50 мол. %) приводит к стабилизации восстановленных форм металла(0) и предотвращает процесс их электрохимического осаждения и образования нерастворимых металлических ассоциатов.

Ключевые слова: ионы кобальта(II), никеля(II) и железа(II), 2,2'-бипиридил, наночастицы, циклическая вольтамперометрия, электрохимическое восстановление

DOI: 10.31857/S0424857020040052

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной химии на настоящий момент протекает в нескольких приоритетных направлениях, одним из которых является разработка и использование технологий на основе наноразмерных частиц переходных металлов [1, 2]. Одна из движущих сил быстрого развития в направлении получения наночастиц металлов заключается в совершенно разных физико-химических свойствах наноразмерных частиц по сравнению с их массивными металлами. Данные производные широко используются в современной промышленности. Это обусловлено, прежде всего, специфическими свойствами как самих наночастиц, так и модифицированных ими материалов [3–7]. Эти системы подчиняются принципам самоорганизации и позволяют формировать наноматериалы, которые используются в различных технологиях, применяются для создания элементов микроэлектронных, сенсорных и оптических устройств, синтеза новых материалов с заданными свойствами [8–10]. Среди огромного массива известных наночастиц металлов особое место занимают наноразмерные частицы 3d-металлов VIII группы, а

именно наночастицы кобальта, никеля и железа, которые представляют большой интерес в связи с их относительно высокой химической активностью и специфическими свойствами, такими как каталитические, магнитные, механические, оптические и электрические [11–17]. Это дает возможность использовать наночастицы металлов в различных областях, включая катализ, медицину и физику [18–22].

Получение наноразмерных металлических частиц является сложной задачей. Большинство методов, особенно физические, энергоемки и требуют наличия специального оборудования. Ограничения способов получения связаны с трудностями контроля химического состава конечного продукта, загрязнением наночастиц исходными реагентами [23–27]. Одним из перспективных направлений получения наноразмерных частиц металлов является использование электрохимических методов [28], которые основаны как на прямом электрохимическом генерировании наночастиц металлов, так и на процессах, вовлекающих использование органических медиаторов, способных проводить электрохимическое восстановление металла в гомогенном состоянии непосредственно в реакционной среде после активации медиатора на поверхности рабочего электрода [29].

¹ Публикуется по материалам XIX Всероссийского совещания с международным участием “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2018, Новочеркасск, 2018.

Ранее нами был разработан новый способ генерирования наноразмерных частиц кобальта, никеля и железа путем электрохимического восстановления координационно-ненасыщенных комплексов металла(II) [30]. Механизм процесса электрохимического генерирования наноразмерных частиц металлов включает стадию электрохимического восстановления комплекса металла(II) и последующую реакцию диспропорционирования координационно-ненасыщенных по 2,2'-бипиридилу (**bpy**) комплексов $[M^0(\text{bpy})]$. Было найдено, что образование наночастиц в растворе протекает только при использовании координационно-ненасыщенных по bpy комплексов металлов (соотношение $M : \text{bpy} = 1 : 1$), а при использовании избытка лиганда, образования наночастиц не происходит в силу высокой устойчивости бис- и трис-хелатных комплексов металла(0). Однако на настоящий момент остается невыясненным вопрос влияния малых концентраций bpy (соотношение $M : \text{bpy} > 1 : 1$) на стабильность образующихся ассоциатов при восстановлении ионов металла(II) в металл(0).

Целью настоящей работы является исследование электрохимических свойств ионов кобальта(II), никеля(II) и железа(II) в присутствии возрастающих концентраций 2,2'-бипиридила методом циклической вольтамперометрии (ЦВА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с проведением электрохимических исследований, были выполнены в инертной атмосфере (азот) с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Электрохимические свойства исследовали при использовании циклической вольтамперометрии.

Диметилформамид (ДМФА) очищали трехкратной вакуумной перегонкой с промежуточной сушкой над гидридом кальция (10 г/л) и хранили в атмосфере азота. Комплексы металла с 2,2'-бипиридилом получали из дибромидов металла и требуемого количества bpy в ДМФА. Используемые Alfa Aesar 2,2'-бипиридил (99%), CoBr_2 (99%), NiBr_2 (98%), FeBr_2 (98%), $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (98%) – коммерчески доступные реактивы использовали без дополнительной очистки. Фооновую соль $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ расплавляли в вакууме для удаления следов остаточной воды непосредственно перед использованием.

В исследованиях методом ЦВА в качестве рабочего электрода использовали электрод из стеклоуглерода (СУ) с площадью рабочей поверхности 3.14 мм^2 . Вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в ДМФА на фоне $0.1 \text{ М } (\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ и скорости линейной развертки

потенциала 50 мВ/с при использовании потенциостата BASI EC Epsilon с ячейкой С3. Электродом сравнения служила система $\text{Ag}/0.01 \text{ М } \text{AgNO}_3$ в ацетонитриле ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}_+) = +0.20 \text{ В}$). Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 1 мм и длиной 20 мм . Измерения проводили в ячейке в атмосфере азота при комнатной температуре. При проведении экспериментов объем рабочего раствора был равен 5 мл , а концентрация ионов металла(II) составляла $5 \times 10^{-3} \text{ М}$. Растворы для регистрации ЦВА-кривых готовили растворением в 5 мл ДМФА соответствующей соли металла CoBr_2 , NiBr_2 , FeBr_2 и 2,2'-бипиридила в соотношении M/bpy $1 : 0.1$, $1 : 0.3$, $1 : 0.5$, $1 : 0.8$, $1 : 1$, $1 : 2$.

При проведении *in situ* ЭПР-спектроскопических экспериментов была использована плоская стеклянная электрохимическая ЭПР-ячейка, снабженная платиновым катодом [31]. Алюминиевая проволока диаметром 1.0 мм и длиной 20.0 мм была использована в качестве анода. ЭПР-эксперименты были проведены на спектрометре Bruker EMX X-диапазона. Энергия микроволнового излучения была равна $1\text{--}4 \text{ мВт}$. Для разрешения спектров амплитуда модуляции составляла от 0.01 до 0.1 мТ .

Электрохимическое восстановление ионов кобальта(II) в электрохимической ЭПР-ячейке. Раствор для электролиза был приготовлен при растворении CoBr_2 (5.5 мг , 0.025 ммоль) и bpy (0.39 мг , 0.0025 ммоль для соотношения Co/bpy $1 : 0.1$; 1.17 мг , 0.0075 ммоль для соотношения Co/bpy $1 : 0.3$ и 1.95 мг , 0.0125 ммоль для соотношения Co/bpy $1 : 0.5$) в ДМФА (5 мл). Полученный раствор был перенесен в электрохимическую ЭПР-ячейку, снабженную платиновым катодом и алюминиевым анодом. Постоянный ток силой около 5.0 мкА был пропущен через ячейку при потенциале рабочего электрода в пределах $-1.40\text{--}1.50 \text{ В}$ (отн. Ag/Ag^+) в течение часа. Образование в растворе наночастиц кобальта ($g = 2.30$, $800\text{--}1600 \text{ Г}$) для всех исследованных мольных соотношений было обнаружено в течение минуты после включения тока ($Q \approx 300 \text{ мкА с}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования электрохимических свойств ионов кобальта(II), никеля(II) и железа(II) в присутствии возрастающих количеств 2,2'-бипиридила были использованы системы, содержащие соответствующие бромиды металлов и bpy в различных мольных соотношениях $M : \text{bpy}$.

Электрохимическое восстановление ионов кобальта(II) в отсутствие и в присутствии 2,2'-бипиридила

На рис. 1 представлены данные, полученные для системы CoBr₂/bpy методом ЦВА. Потенциалы катодных пиков приведены в табл. 1.

Из полученных данных следует, что электрохимическое восстановление сольватированных ионов кобальта(II) в отсутствие bpy протекает как необратимый перенос двух электронов при потенциале пика C₁ с образованием металлического кобальта, адсорбированного на поверхности рабочего СУ-электрода (схема 1). Процесс адсорбции подтверждается наличием адсорбционного пика реокисления металлического кобальта A₁.

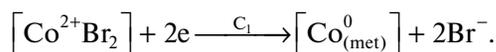


Схема 1.

Кроме этого, следует отметить, что на ЦВА-кривой в анодной области присутствуют характерные пики окисления присутствующих в растворе бромид-анионов A₄ и A₅ (схема 2) [32, 33].

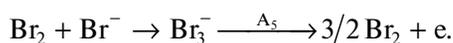
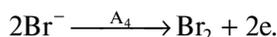


Схема 2.

Добавление bpy к рабочему раствору, содержащему ионы кобальта(II), приводит к существенному изменению морфологии ЦВА-кривой. Де-

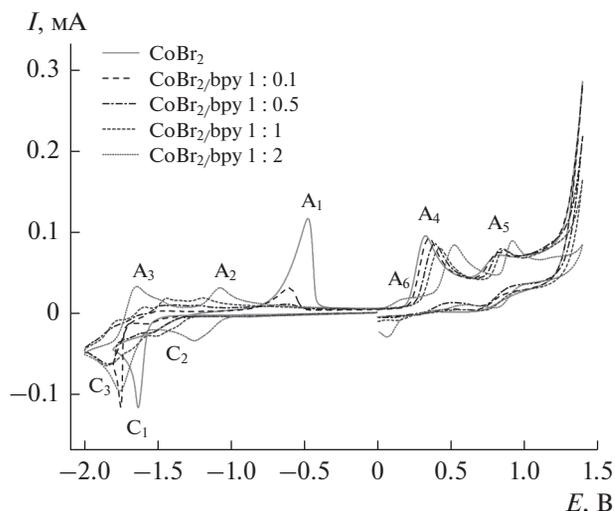


Рис. 1. ЦВА-кривые для системы, содержащей CoBr₂ (5 × 10⁻³ М) в отсутствие и в присутствии 2,2'-бипиридила в среде ДМФА в присутствии (NBu₄)BF₄ (0.1 М) (рабочий электрод – СУ, ν = 50 мВ/с).

тальное исследование адсорбционного пика A₁ показало, что резкое снижение тока данного пика происходит уже при добавлении 0.1 эквивалента bpy относительно ионов кобальта(II), то есть при мольном соотношении Co : bpy = 1 : 0.1 в растворе, и приводит к полному его исчезновению при соотношении Co : bpy = 1 : 0.5 (рис. 1). Адсорбци-

Таблица 1. Потенциалы пиков* на ЦВА-кривых CoBr₂ (5 × 10⁻³ М) в отсутствие и присутствии 2,2'-бипиридила

Система	Мольное соотношение CoBr ₂ /bpy	Катодные пики E, В		Анодные пики (реокисление) E, В	
		Потенциал	Потенциал	Потенциал	Потенциал
CoBr ₂	–	C ₁	–1.63	A ₁	–0.46
CoBr ₂ /bpy	1 : 0.1	C ₁	–1.74	A ₁	–0.61
CoBr ₂ /bpy	1 : 0.3	C ₁	–	A ₁	–
CoBr ₂ /bpy	1 : 0.5	C ₃	–1.81	A ₃	–1.62
		C ₂	–1.56	A ₁	–
CoBr ₂ /bpy	1 : 0.8	C ₃	–1.82	A ₃	–1.62
		C ₂	–1.50	A ₂	–1.18
CoBr ₂ /bpy	1 : 1.0	C ₃	–1.83	A ₃	–1.62
		C ₂	–1.49	A ₂	–1.18
CoBr ₂ /bpy	1 : 2.0	C ₃	–1.82	A ₃	–1.60
		C ₂	–1.25	A ₂	–1.07
		C ₃	–1.75	A ₃	–1.64

* ЦВА зарегистрированы без IR-компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO₃, 0.01 М в CH₃CN (E⁰(Fc/Fc⁺) = +0.20 В).

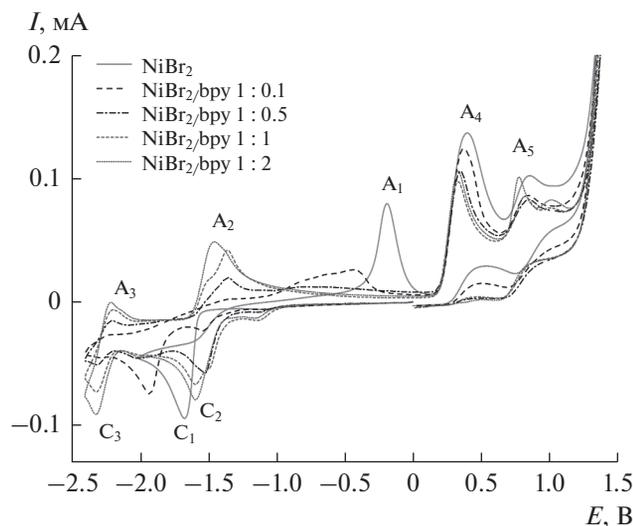


Рис. 2. ЦВА-кривые для системы, содержащей NiBr_2 (5×10^{-3} М) в отсутствие и в присутствии 2,2'-бипиридила в среде ДМФА в присутствии $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (0.1 М) (рабочий электрод – СУ, $\nu = 50$ мВ/с).

онный пик A_1 полностью пропадает за счет стабилизации ионов кобальта(0) молекулами bpy в гомогенном состоянии. Более того, в катодной области происходит уменьшение тока пика C_1 , соответствующего восстановлению несвязанных с 2,2'-бипиридилем ионов Co^{2+} , и появляются новые пики восстановления, соответствующие восстановлению образующихся в растворе комплексов кобальта с bpy [30].

Для выяснения природы образующихся продуктов электрохимического процесса был проведен препаративный электролиз в электрохимической ЭПР-ячейке, как и в ранее описанном нами случае [30]. Было установлено, что при проведении электрохимического восстановления растворов, содержащих бромид кобальта и bpy в соотношениях $\text{Co} : \text{bpy} = 1 : 0.1 - 0.5$ в ДМФА, в реакционной смеси происходит образование парамагнитных частиц. В ЭПР-спектре, зарегистрированном с полученного раствора, присутствует широкая линия (800 Гс), с g-фактором равным 2.3 ($g = 2.3$). Однако в течение электролиза происходит небольшое смещение g-фактора и уширение линии. Через 5 мин эксперимента ширина линии составляет 1600 Гс. Такое поведение является характерным для наноразмерных частиц металлов, в которых наблюдается ферромагнитный резонанс. Это доказывает образование наноразмерных частиц кобальта(0) в растворе в ходе электролиза даже при концентрациях bpy значительно меньших эквивалентного значения. Следует также отметить, что в ходе данного процесса методом *in situ* ЭПР-спектроско-

пии нам удалось зафиксировать все возможные интермедиаты процесса электрохимического восстановления ионов кобальта(II) в изучаемых условиях в присутствии bpy. Так в ЭПР-спектре, записанном после проведения электрохимического процесса, присутствуют три линии, соответствующие моноядерному комплексу кобальта (0), наноразмерным частицам кобальта и металлическому кобальту, осажденному на поверхности рабочего электрода (катода) [30].

*Электрохимическое восстановление
ионов никеля(II) в отсутствие
и в присутствии 2,2'-бипиридила*

На ЦВА-кривой никелевой соли NiBr_2 , зарегистрированной в отсутствие и присутствии bpy, наблюдается сходная с ионами кобальта картина (рис. 2). Так, в отсутствие bpy на ЦВА-кривой NiBr_2 присутствуют пик восстановления C_1 и пик окисления адсорбированного на поверхности рабочего электрода металлического никеля A_1 , который образуется при потенциалах пика C_1 . Одновременно с этим в анодной области присутствуют пики окисления бромид-анионов A_4 и A_5 (рис. 2, схема 3).

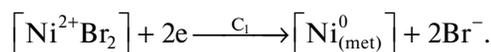


Схема 3.

Следует отметить, что ранее нами были исследованы системы, содержащие координационно-насыщенные и координационно-ненасыщенные по bpy комплексы никеля(II) (соотношение $\text{Ni(II)/bpy} 1 : 1, 1 : 2$ и $1 : 3$) [34]. Показано, что стабилизация восстановленных форм ионов никеля имеет место при соотношении $\text{Ni(II)/bpy} 1 : 1$. Однако, как следует из полученных в данной работе экспериментальных данных, добавление уже 0.1 эквивалента bpy к раствору, содержащему ионы никеля(II), приводит к резкому снижению тока пика A_1 , а его полное исчезновение наблюдается в присутствии в растворе 0.3–0.5 эквивалентов bpy (рис. 2). Наблюдаемый эффект, как и в случае системы CoBr_2/bpy , обусловлен стабилизацией частиц никеля(0) молекулами бипиридила в растворе. Электрохимические характеристики системы NiBr_2/bpy приведены в табл. 2.

*Электрохимическое восстановление
ионов железа(II) в отсутствие
и присутствии 2,2'-бипиридила*

На ЦВА-кривой бромида железа(II) в катодной области наблюдаются три пика. Пик C_1 соответствует процессу восстановления ионов железа(II) до железа(0), которое в отсутствие bpy оса-

Таблица 2. Потенциалы пиков* на ЦВА-кривых NiBr₂ (5 × 10⁻³ М) в отсутствие и присутствии 2,2'-бипиридила

Система	Мольное соотношение NiBr ₂ /bpy	Катодные пики E, В		Анодные пики (реокисление) E, В	
NiBr ₂	—	C ₁	-1.67	A ₁	-0.20
NiBr ₂ /bpy 1 : 0.1	1 : 0.1	C ₁	-1.94	A ₁	-0.41
		C ₂	-1.54	A ₂	-1.37
NiBr ₂ /bpy 1 : 0.3	1 : 0.3	C ₁	—	A ₁	—
		C ₂	-1.52	A ₂	-1.37
NiBr ₂ /bpy 1 : 0.5	1 : 0.5	C ₂	-1.52	A ₂	-1.37
		C ₃	-2.31	A ₃	-2.24
NiBr ₂ /bpy 1 : 0.8	1 : 0.8	C ₂	-1.57	A ₂	-1.35
		C ₃	-2.30	A ₃	-2.19
NiBr ₂ /bpy 1 : 1.0	1 : 1.0	C ₂	-1.59	A ₂	-1.34
		C ₃	-2.32	A ₃	-2.19
NiBr ₂ /bpy 1 : 2.0	1 : 2.0	C ₂	-1.60	A ₂	-1.45
		C ₃	-2.32	A ₃	-2.21

* ЦВА зарегистрированы без IR-компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO₃, 0.01 М в CH₃CN (E⁰(Fc/Fc⁺) = + 0.20 В).

ждается на поверхности рабочего электрода, давая пик окисления металлического железа при потенциале A₁ (рис. 3, схема 4). Присутствие на ЦВА-кривой пиков C₀ и C₀₁ обусловлено восстановлением мостиковых производных типа [FeBr₂]_n в растворе. В анодной области, аналогично бромидам кобальта и никеля, наблюдаются пики A₅ и A₆, соответствующие окислению бромид и трибромид анионов (схема 2), и пик A₇, отвечающий за квазиобратимый процесс окисления ионов Fe²⁺.

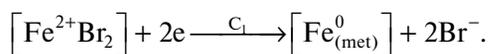


Схема 4.

Известно, что, в отличие от никеля и кобальта, в присутствии bpy или 1,10-фенантролина (**phen**) железо не склонно к образованию комплексов состава ML и ML₂, где L = bpy, phen, образуя, даже при недостаточном количестве лиганда, комплексы состава ML₃ [35]. Проведенные эксперименты показали, что добавление 0.1 и более эквивалентов bpy приводит к уменьшению и, впоследствии, полному исчезновению пиков C₁ и A₁, соответствующих исходным ионам и восстановленным формам железа, и появлению новых пиков C₂, C₃ и C₄ с соответствующими пиками реокисления A₂, A₃ и A₄ (рис. 3), что указывает на ста-

дийное восстановление [Fe(bpy)_n]²⁺ до [Fe(bpy)_n]⁻ [36, 37] с образованием в растворе промежуточных комплексов железа с bpy. Электрохимические характеристики процессов системы FeBr₂/bpy приведены в табл. 3.

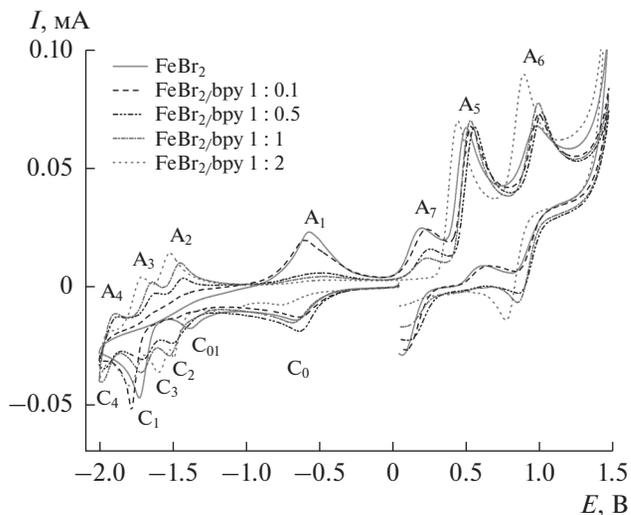


Рис. 3. ЦВА-кривые для системы, содержащей FeBr₂ (5 × 10⁻³ М) в отсутствие и в присутствии 2,2'-бипиридила в среде ДМФА в присутствии (NBu₄)BF₄ (0.1 М) (рабочий электрод – СУ, ν = 50 мВ/с).

Таблица 3. Потенциалы пиков* на ЦВА-кривых FeBr_2 (5×10^{-3} М) в отсутствие и присутствии 2,2'-бипиридила

Система	Мольное соотношение FeBr_2/bpy	Катодные пики E , В		Анодные пики (реокисление) E , В	
FeBr_2	—	C_0	−0.68	A_1	−0.60
		C_{01}	−1.39	A_2	—
		C_1	−1.73	A_3	—
FeBr_2/bpy	1 : 0.1	C_0	−0.66	A_1	−0.63
		C_{01}	—	A_2	—
		C_1	−1.78	A_3	—
FeBr_2/bpy	1 : 0.3	C_0	−0.65	A_1	−0.56
		C_{01}	—	A_2	−1.43
		C_1	−1.79	A_3	−1.62
		C_2	−1.50	A_4	−1.87
		C_3	−1.67		
FeBr_2/bpy	1 : 0.5	C_4	−1.96		
		C_0	−0.67	A_1	−0.54
		C_{01}	—	A_2	−1.43
		C_1	−1.71	A_3	−1.61
		C_2	−1.50	A_4	−1.89
FeBr_2/bpy	1 : 0.8	C_3	−1.69		
		C_4	−1.97		
		C_0	−0.69	A_1	—
		C_{01}	−1.38	A_2	−1.45
		C_1	−1.69	A_3	−1.65
FeBr_2/bpy	1 : 1	C_2	−1.55	A_4	−1.89
		C_3	−1.66		
		C_4	−1.96		
		C_0	−0.71	A_1	—
		C_{01}	−1.35	A_2	−1.45
FeBr_2/bpy	1 : 2	C_1	−1.72	A_3	−1.64
		C_2	−1.52	A_4	−1.88
		C_3	−1.67		
		C_4	−2.00		
		C_0	−0.78	A_1	—
FeBr_2/bpy	1 : 2	C_{01}	−1.16	A_2	−1.52
		C_1	−1.79	A_3	−1.72
		C_2	−1.49	A_4	−1.90
		C_3	−1.60		
		C_4	−2.00		

* ЦВА зарегистрированы без IR -компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO_3 , 0.01 М в CH_3CN ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно заключить, что электрохимическое восстановление ионов кобальта(II), никеля(II) и железа(II) в присутствии незначительных количеств 2,2'-бипиридила (10–50 мол. %) приводит к стабилизации восстановленных форм металла(0) в гомогенном состоянии и предотвращает процесс электрохимического осаждения восстановленных форм и образования нерастворимых металлических ассоциатов. Процесс стабилизации электрохимически восстановленных форм ионов кобальта(II), никеля(II) и железа(II) включает не только образование комплексных соединений данных металлов с 2,2'-бипиридилом в растворе, но также и металлических наночастиц [30], что требует значительно меньших концентраций лиганда.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00442).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dur an Pachon, L. and Rothenberg, G., Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue, *Appl. Organometal. Chem.*, 2008, vol. 22, p. 288.
- Akbarzadeh, A., Samiei, M., and Davaran, S., Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine, *Nanoscale Res. Lett.*, 2012, vol. 7, p. 144.
- Aiken III, J.D. and Finke, R.G., A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, vol. 145, p. 1.
- Guczi, L., Peto, G., Beck, A., and Paszti, Z., Electronic structure and catalytic properties of transition metal nanoparticles: the effect of size reduction, *Top. Catal.*, 2004, vol. 29, p. 129.
- Yoon, M., Kim, Y., Kim, Y.M., Yoon, H., Volkov, V., Avilov, A., Park, Y.J., and Park, I.-W., Superparamagnetism of transition metal nanoparticles in conducting polymer film, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, vol. 272, p. 1259.
- Arda, L., Ozturk, O., Asikuzun, E., and Ataoglu, S., Structural and mechanical properties of transition metals doped ZnMgO nanoparticles, *Powder Technol.*, 2013, vol. 235, p. 479.
- Aliofkhaezrai, M., *Handbook of Nanoparticles*, Springer International Publishing, 2015, vol. 2, 1439 p.
- Kim, K.-R., Kang, J., and Chae, K.-J., Improvement in methanogenesis by incorporating transition metal nanoparticles and granular activated carbon composites in microbial electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, p. 27623.
- Lu, A.-H., Salabas, E.L., and Schuth, F., Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, vol. 46, p. 1222.
- Borchardt, L., Hasche, F., Lohe, M.R., Oschatz, M., Schmidt, F., Kockrick, E., Ziegler, C., Lescouet, T., Bachmatiuk, A., Büchner, B., Farrusseng, D., Strasser, P., and Kaskel, S., Transition metal loaded silicon carbide-derived carbons with enhanced catalytic properties, *Carbon*, 2012, vol. 50, p. 1861.
- Huang, X., Xiao, X., Zhang, W., Fan, X., Zhang, L., Cheng, C., Li, S., Ge, H., Wang, Q., and Chen, L., Transition metal (Co, Ni) nanoparticles wrapped with carbon and their superior catalytic activities for the reversible hydrogen storage of magnesium hydride, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, p. 4019.
- Kleibert, A., Passig, J., Meiwes-Broer, K.-H., Getzlaff, M., and Bansmann, J., Structure and magnetic moments of mass-filtered deposited nanoparticles, *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, p. 114318.
- Kumar, S., Kumar, S., Jain, S., and Verma, N.K., Magnetic and structural characterization of transition metal co-doped CdS nanoparticles, *Appl Nanosci*, 2012, vol. 2, p. 127.
- Hu, Y., Ji, C., Wang, X., Huo, J., Liu, Q., and Song, Y., The structural, magnetic and optical properties of $TM_n@(ZnO)_{42}$ (TM = Fe, Co and Ni) heteronanostructure, *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, p. 16485.
- Wobbe, M.C.C. and Zwijnenburg, M.A., Chemical trends in the optical properties of rocksalt nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, p. 28892.
- Ibrahim, E.M.M., Abu-Dief, A.M., Elshafaie, A., and Ahmed, A.M., Electrical, thermoelectrical and magnetic properties of approximately 20-nm Ni–Co–O nanoparticles and investigation of their conduction phenomena, *Mater. Chem. Phys.*, 2017, vol. 192, p. 41.
- Fan, D., Feng, J., Zhang, S., Lv, X., Gao, T., Xie, J., and Liu, J., Synthesis, structure, and magnetic properties of Ni and Co nanoparticles encapsulated by few-layer h-BN, *J. Alloys Compd.*, vol. 689, p. 153.
- Gual, A., Godard, C., Castillon, S., and Claver, C., Soluble transition-metal nanoparticles-catalysed hydrogenation of arenes, *Dalton Trans.*, 2010, vol. 39, p. 11499.
- Scholten, J.D., Leal, B.C., and Dupont, J., Transition metal nanoparticle catalysis in ionic liquids, *ACS Catal.*, 2012, vol. 2, p. 184.
- Willing, S., Lehmann, H., Volkman, M., and Klinke, C., Metal nanoparticle film-based room temperature Coulomb transistor, *Sci. Adv.*, 2017, vol. 3, p. 1603191.
- Rao, C.N.R., Kulkarni, G.U., and Edwards P.P., Metal nanoparticles and their assemblies, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, vol. 29, p. 27.
- Popova, A.N., Synthesis and characterization of iron-cobalt nanoparticles, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2012, p. 345.
- Gusev, A.I. and Rempel, A.A., *Nanocrystalline Materials: Monograph*, Cambridge International Science Publishing, 2004. 357 p.
- Гусев, А.И. *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*, Екатеринбург: УрО

- РАН, 1998. 115 с. [Gusev, A.I., *Nanocrystalline materials: methods of production and properties* (in Russian), Ekaterinburg: Ural RAS, 1998. 115 p.]
25. Ершов, Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства. *Рос. хим. журн.* 2002. Т. 45. № 3. С. 20. [Ershov, B.G., Nanoparticles of metals in aqueous solutions: electronic, optical and catalytic. *Russ. Chem. J.* (in Russian), 2002, vol. 45, no. 3, p. 20.]
26. Ying, J. Yi-Ru, *Nanostructured Materials: Monograph*, Academic Press, 2001. 350 p.
27. Третьяков, Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов. *Успехи химии.* 2003. Т. 72. № 8. С. 731. [Tretyakov, Y.D., The self-assembly processes in the chemistry of materials, *Russ. Chem. Rev.*, 2003, vol. 72, no 8, p. 651.]
28. Янилкин, В.В., Насретдинова, Г.Р., Кокорекин, В.А., Медиаторный электрохимический синтез наночастиц металлов. *Успехи химии.* 2018. Т. 87. № 11. С. 1080 [Yanilkin, V.V., Nasretdinova, G.R., and Kokorekin, V.A., Mediated electrochemical synthesis of metal nanoparticles, *Russ. Chem. Rev.*, 2018, vol. 87, p. 1080.]
29. Yanilkin, V.V., Nasretdinova, G.R., Osin, Y.N., and Salnikov, V.V., Anthracene mediated electrochemical synthesis of metallic cobalt nanoparticles in solution, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 168, p. 82.
30. Khusnuriyalova, A.F., Petr, A., Gubaidullin, A.T., Sukhov, A.V., Morozov, V.I., Büchner, B., Kataev, V., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical generation and observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt nanoparticles, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 260, p. 324.
31. Dunsch, L. and Petr, A., In situ ESR-Untersuchungen an elektrochemischen Systemen, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 436.
32. Iwasita, T. and Giordano, M.C., Kinetics of the bromine-tribromide redox processes on platinum electrodes in acetonitrile solutions, *Electrochim. Acta*, 1969, vol. 14, p. 1045.
33. Popov, A.I. and Geske, D.H., Studies on the chemistry of halogen and of polyhalides. XVI. Voltammetry of bromine and interhalogen species in acetonitrile, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, p. 1340.
34. Будникова, Ю.Г., Яхваров, Д.Г., Морозов, В.И., Каргин, Ю.М., Ильясов, А.В., Вяхирева, Ю.Н., Сinyaшин, О.Г. Электрохимическое восстановление комплексов никеля с 2,2'-бипиридилом. *Журн. общ. химии.* 2002. Т. 72. С. 184. [Budnikova, Yu.G., Yakhvarov, D.G., Morozov, V.I., Kargin, Yu.M., P'yasov, A.V., Vyakhireva, Yu.N., and Sinyashin, O.G., Electrochemical reduction of nickel complexes with 2,2'-bipyridine, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, p. 168.]
35. Carter, M.T., Rodriguez, M., and Bard, A.J., Tris-chelated complexes of cobalt(III) and iron(II) with 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1989, vol. 111, p. 8901.
36. Mun, J., Lee, M.-J., Park, J.-W., Oh, D.-J., Lee, D.-Y., and Doo, S.-G., Non-aqueous redox flow batteries with nickel and iron tris(2,2'-bipyridine) complex electrolyte, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2012, vol. 15, p. A80.
37. Buriez, O., Durandetti, M., and Perichon, J., Mechanistic investigation of the iron-mediated electrochemical formation of β -hydroxyesters from α -haloesters and carbonyl compounds, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 578, p. 63.