ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1471–1480

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.13,546.571,546.05,53.091

МЕХАНОСИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

© 2023 г. Ф. Х. Уракаев[a,b,*], М. М. Буркитбаев[b,]**

[a] *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[b] *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040 Алматы, Казахстан*

**e-mail: urakaev@igm.nsc.ru*

***e-mail: Mukhambetkali.Burkitbayev@kaznu.edu.kz*

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.
После доработки 17.04.2023 г.
Принята к публикации 20.04.2023 г.

На примере превращений в системе $S–AgNO_3–NH_4X–NH_4NO_3$, где X = Cl, Br, I, показана возможность получения наночастиц и нанокомпозитов с контролируемым размером частиц и содержанием компонентов в ходе механической обработки с добавлением небольших количеств жидкости, в которой растворимы прекурсоры. Получение наночастиц в среде диметилсульфоксида (**ДМСО**) достигается не прямой механической активацией, а в результате обычной (непрерывный процесс растворения-кристаллизации) или реакционной (непрерывный процесс растворения прекурсоров и их реакции с последующей кристаллизацией целевого продукта) кристаллизации. Первый вариант реализуется при получении наночастиц серы (наносера), второй – галогенидов серебра. Проведен механохимический синтез серосодержащих нанокомпозитов S/AgX с контролируемым содержанием серы. Заранее заданное содержание наносеры в нанокомпозитах обеспечивается в механохимическом реакторе путем растворения-кристаллизации (перекристаллизации) серы в ДМСО. Предложенное техническое решение позволило получить нанокомпозиты S/AgX обработкой прекурсоров $AgNO_3$, NH_4X, NH_4NO_3 (разбавитель), коммерческой серы и малых добавок ДМСО в шаровых планетарных мельницах с различной фурнитурой. Водорастворимые компоненты продукта механосинтеза легко отмываются.

Ключевые слова: механосинтез, сера, галогениды серебра, диметилсульфоксид, механохимическая перекристаллизация, наночастицы, нанокомпозиты

DOI: 10.31857/S0044453723100254, **EDN:** PONFHC

В литературе описано много примеров механохимических превращений, которые реализуются при добавлении небольших количеств жидкости, и даже введен специальный термин – Liquid Assisted Grinding (LAG) [1–5]. Обычно жидкость обеспечивает саму возможность превращения, либо влияет на его скорость, либо на состав продуктов. Труднее найти примеры, когда добавление жидкости использовалось для контролирования размера частиц и состава продукта механосинтеза. При этом механизмы влияния жидкости на механохимические превращения остаются дискуссионными, а во многих работах и вовсе не обсуждаются [6–8].

Тема настоящей работы также не связана с широко известным явлением “перекристаллизации” в процессе механической активации твердофазных систем [9–17]. Внимание акцентируется только на возможности получения наночастиц и нанокомпозитов обычной и/или реакционной перекристаллизацией исходных кристаллических прекурсоров при их обработке в шаровой планетарной мельнице с добавлением малых количеств жидкого ДМСО – растворителя прекурсоров [18].

Возможность “перекристаллизации” с применением жидкостей в процессе механической активации твердофазных систем, помимо LAG, упоминалась в литературе и ранее, но в других аспектах. Так, образование дефектов в кристаллитах оксида цинка (ZnO) при его мокром измельчении обусловлено повышением растворимости ZnO до определенного уровня с последующим процессом протекания перекристаллизации [19]. Есть способы получения наночастиц карбоната кальция путем измельчения отходов раковин моллюсков *Tapes japonica* в растворах гипохлорита натрия с образованием разных фаз $CaCO_3$, связанных с механической активацией арагонита и растворением-перекристаллизацией кальцита [20, 21]. Это и механохимический метод получения из цеолитов путем перекристаллизации наночастиц морденита ($18SiO_2 : 12NaOH : 780H_2O$)

с восстановлением измельченного образца в гидротермальном растворе основного силиката [22]. Так в случае лечения остеопороза дан механохимический подход для получения новых твердых форм ралоксифена гидрохлорида – производного бензотиофена с низкой биодоступностью из-за его плохой растворимости в воде, основанный как на "сухом" измельчении, так и на измельчении с добавлением жидкостей [23]. Кроме того, изучено влияние добавления растворителей и времени измельчения на образование тройной соли найлона 524T. Обнаружено, что образование соли при измельчении с помощью растворителя следует механизму растворения-перекристаллизации [24]. Авторами данной статьи описан механизм кристаллогидратного механосинтеза наносеры [25] и нанокристаллов сульфида меди [26, 27] из таких прекурсоров, как ацетат меди, кристаллогидрат сульфида натрия, лимонная кислота и пентагидрат тиосульфата натрия, с использованием устойчивых к износу мелющих тел.

Настоящая работа относится к области механохимического синтеза, в частности к получению серосодержащих нанокомпозитов галогенидов серебра S/AgX [28, 29], где X = Cl, Br, I, с контролируемым и регулируемым содержанием серы. Целью является систематическое изучение для внедрения в исследовательскую практику метода "механохимической перекристаллизации" на примере изучения твердофазной системы S–AgNO_3–NH_4X–NH_4NO_3 с малыми добавками фазы растворителя – ДМСО [18], широко используемого для растворения компонентов этой системы [30–32]. При этом контролируемое содержание серы в S/AgX и стабилизация размера образующихся наночастиц обеспечиваются величиной исходной массы порошкообразной серы и значительными добавками в эту систему водорастворимого порошкового разбавителя – инертной добавки или нецелевого продукта реакции [33].

Наиболее близкими к предлагаемому методу "механохимической перекристаллизации" являются растворные методы получения наносеры [30, 31] и нанокомпозитов S/AgX [28, 29, 32] с применением ДМСО. Недостатком этих методов является невозможность синтеза S/AgX с контролируемым содержанием серы. Заданное содержание наносеры в нанокомпозитах обеспечивается процессом растворения-кристаллизации (перекристаллизации) серы в универсальном апротонном растворителе ДМСО [18] в механохимических реакторах [34].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Диметилсульфоксид, $(CH_3)_2SO$, с содержанием основного вещества ≥99.5% был приобретен в BioChemica, AppliChem GmbH, Дармштадт, Германия, нитраты серебра и аммония ($AgNO_3$, NH_4NO_3), галогениды аммония (NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I) и сера (S) – в Sigma Aldrich, Германия. Для промывки использовали воду, очищенную системой Smart2Pure, Thermo Scientific, США.

Характеристика образцов

Фазовый состав приготовленных образцов, размеры блоков когерентного рассеяния (размеры кристаллитов) и микроискажения решетки определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием медного излучения (λ = 0.15405 нм). Для обработки рентгенограмм использовали базу данных ICCD-PDF2 версии 2016. Спектры комбинационного рассеяния образцов регистрировали на спектрометре Solver Spectrum (NT MDT Instruments, Россия) с применением дифракционной решетки 1800/500, обеспечивающей спектральное разрешение 1 $см^{-1}$. Для КР-спектроскопии возбуждение колебательных мод осуществлялось гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм, а полученные спектры обрабатывались с помощью программы Origin Lab.

Морфологию, размер и элементный состав наночастиц измеряли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 200i 3D (FEI, Нидерланды), оборудованном энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС). Для анализа смесь 1 г образца и 40 мл воды обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Образец полученной суспензии наносили на кремниевую подложку для образцов СЭМ.

Снимки наночастиц серы получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (**ПЭМ**) JEOL JEM-1400 (Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Форму и размеры наночастиц определяли непосредственно на месте расположения микроскопа путем УЗИ-растворения продукта механосинтеза водой. Полученную взвесь коллоидной серы немедленно наносили пипеткой на покрытую коллодием медную сетку для образцов ПЭМ, и как можно скорее получали изображения наносеры.

Механохимический синтез образцов

Процесс механической активации производили в барабанах шаровых планетарных мельниц и Пульверизетте 5 (Fritsch, Германия) с фурнитурой мелющих тел из карбида вольфрама (1-барабанная Пульверизетте 6 объемом 250 мл) и фурнитурой из нержавеющей стали (4-барабанная Пульверизетте 5 с объемами 1 л). Измельчение проводилось на воздухе с использованием шаров диаметром 10 мм при отношении веса шаровой

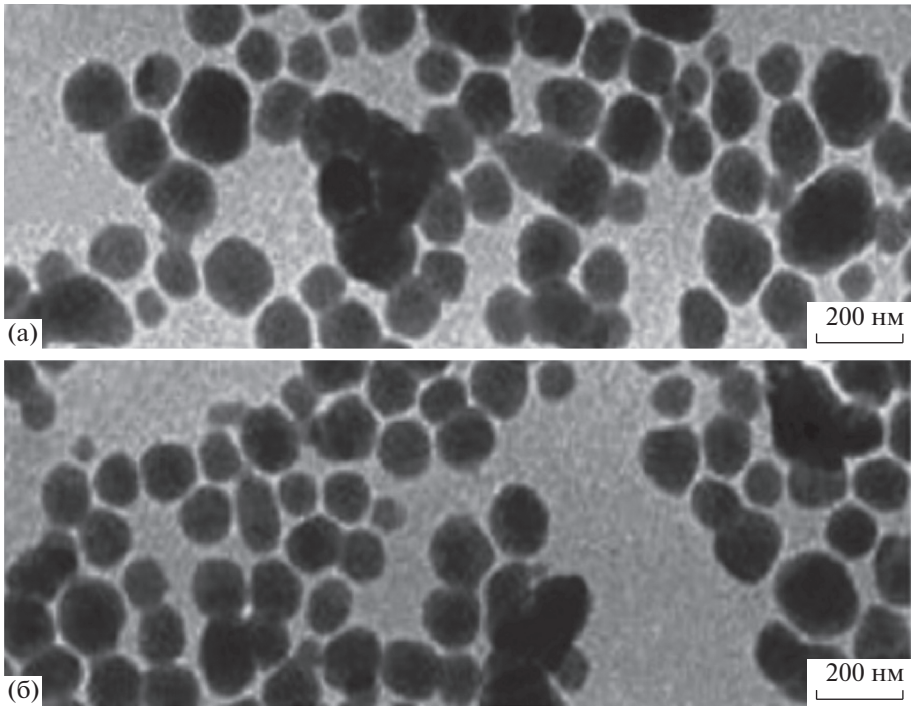

Рис. 1. ПЭМ-изображения водной суспензии эксперимента по “механохимической перекристаллизации” серы (1 г) и разбавителя иодида аммония (NH_4I, 9 г) с добавлением ДМСО: 1 (а), 5 мл (б).

загрузки (600 г) к навеске порошковой смеси (10 г) равной 60. Оппозитные частоты вращения водила и барабанов составляли 350 мин$^{-1}$ при времени механической активации 30 мин. Синтез наносеры (S*) и нанокомпозитов y S*/AgX, где X = Cl, Br или I, методом “механохимической перекристаллизации” проводили по следующим реакциям (S – исходная сера; S* – сера перекристаллизованная из ДМСО):

$$NH_4I\,(\text{разбавитель, 9 г}) + S\,(1\text{ г}) + DMSO\,(1\text{–}5\text{ мл}) = NH_4I + S^* + DMSO\,(1\text{–}5\text{ мл}), \quad (1)$$

$$AgNO_3 + NH_4I + zNH_4NO_3 + yS + xDMSO = AgI + yS^* + (z+1)NH_4NO_3\,(\text{разбавитель}) + xDMSO, \quad (2)$$

$$AgNO_3 + NH_4X + zNH_4NO_3 + yS + xDMSO = AgX + yS^* + (z+1)NH_4NO_3\,(\text{разбавитель}) + xDMSO. \quad (3)$$

Для проведения реакций (1), (2) применялась Пульверизетте 6, а для реакции (3) – Пульверизетте 5. Содержание yS* в S*/AgX было взято равным около 50 мас. %. Преимущества выбранных для изучения реакций: растворимость прекурсоров в ДМСО; отсутствие воды (например, нет кристаллогидратов) как в исходных прекурсорах, так и в продуктах, за исключением их незначительного увлажнения из-за гигроскопичности ДМСО [35–37]; легкость, простота и высокая скорость реализации.

Образцы S*/AgX, после трехкратной УЗИ-отмывки водорастворимых компонентов механосинтеза водой, центрифугирования и сушки выделенного целевого продукта в течение суток при 70°C, исследовали методами РФА, КР-спектроскопии и СЭМ–ЭДС.

Суть нашего подхода показана на рис. 6 в разделе Примечание. (Примечание). На этой схеме представлены примеры приготовления наносеры по реакции (1) на мельнице Пульверизетте 6 (рис. 6а), и нанокомпозитов S*/AgI (рис. 6б, рис. 7) и S*/AgX (рис. 6б,в) путем реализации реакций (2) и (3) на мельницах Пульверизетте 6 и Пульверизетте 5. Рисунок 6в отражает и процессы/действия, происходящих во время и после измельчения. Добавление универсального растворителя ДМСО [18] и нейтральных разбавителей (NH_4I и NH_4NO_3) позволяет стабилизировать размер образующихся наночастиц серы и галогенидов серебра в среде ДМСО [31, 33].

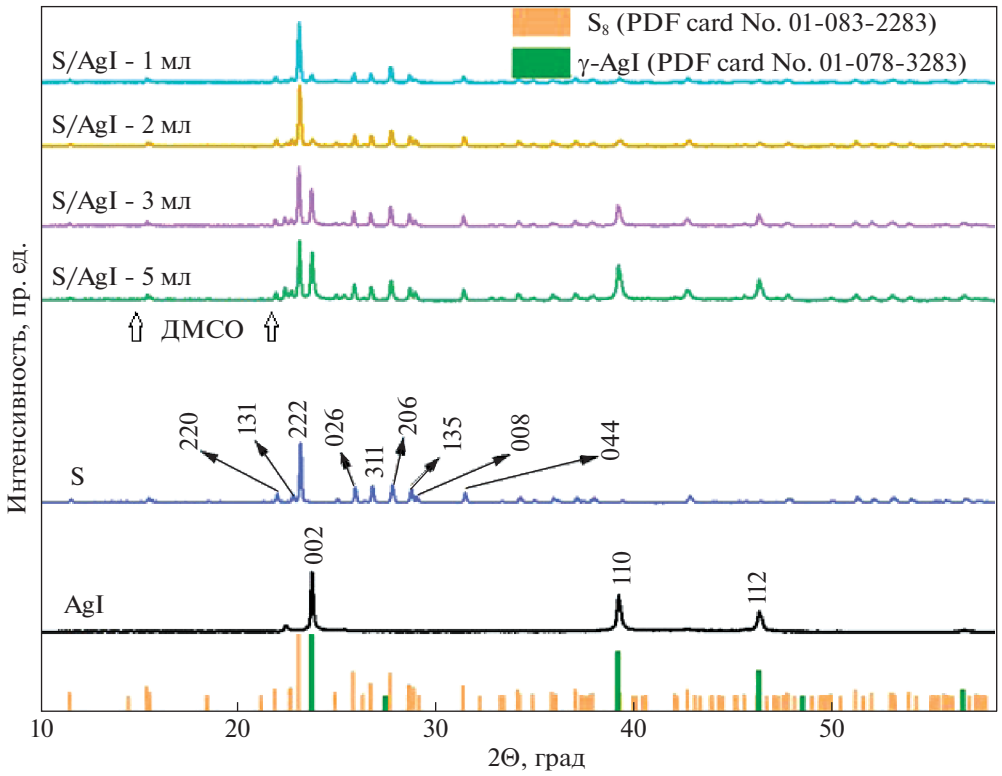

Рис. 2. Результаты РФА образцов нанокомпозитов S*/AgI, полученных на мельнице Пульверизетте 5 с добавками 5, 3, 2 и 1 мл ДМСО.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приготовление наносеры и нанокомпозитов S/AgI*

Сначала по реакции (1) (рис. 6а) был проведен процесс механохимической перекристаллизации серы в ДМСО с инертным разбавителем NH_4I для доказательства перехода серы в наноразмерное состояние. ПЭМ-снимки частиц серы показаны на рис. 1. Их размеры находятся в диапазоне 20–160 нм (средний размер ~100 нм) и слабо зависят от количества ДМСО. Аналогично из прекурсоров $AgNO_3$ (≈1.7 г), NH_4I (≈1.5 г), NH_4NO_3 (разбавитель ≈4.5 г), серы (≈2.3 г) и ДМСО (1–5 мл) на мельницах Пульверизетте 6 (рис. 7) и Пульверизетте 5 (рис. 2) были получены нанокомпозиты S*/AgI.

Прокомментируем показанные на рис. 7 данные РФА для нанокомпозитов AgI/S*. На рис. 7а зелеными указателями обозначены линии AgI, которые относятся к стабильной гексагональной фазе β-AgI и метастабильной кубической фазе γpAgI. На рис. 7а преобладают линии β-AgI, а на рис. 7б преобладают линии γ-AgI. Основные линии серы, обозначенные желтыми указателями на рис. 7а, относятся к наиболее стабильной орторомбической α-фазе серы (S_8), как и на рис. 7б.

Обработка данных РФА с применением программы построений Вильямсона–Холла [38–40] показана на рис. 8. Графические версии этих построений на рис. 8а–г позволяют найти значения размеров кристаллитов D вдоль указанных отрезков оси y, а величины микроискажений решеток ε по значениям тангенсов углов наклона прямых. Рассчитанные значения D показывают наличие наноразмерных блоков когерентного рассеяния частиц серы и иодида серебра, а таковые по ε также указывают на присутствие значимой дефектной структуры вследствие механического воздействия на кристаллиты. Повторные данные РФА (рис. 2) согласуются и дополняют результаты, показанные на рис. 6 для присутствия фаз в S*/AgI, и на рис. 8 по D ~ 20 нм и ε ~ 0.2% (значения, близкие к этим, были получены из данных РФА и для S*/AgCl и S*/AgBr из рис. 9). Также видно, что количество ДМСО и замена мельницы мало влияют на результаты.

Соотношение компонентов, фазовый и элементный состав нанокомпозитов AgI/S* были также подтверждены данными КР-спектроскопии, показанными на рис. 3. Видно, что существенной разницы в спектрах образцов рис. 3а и рис. 3б нет. Согласно анализу образцы представлены линиями иодида серебра [41]: пик суперпозиции при ~75 $см^{-1}$ и пик с небольшим плечом при волновом числе 105 $см^{-1}$; это хорошо согласу-

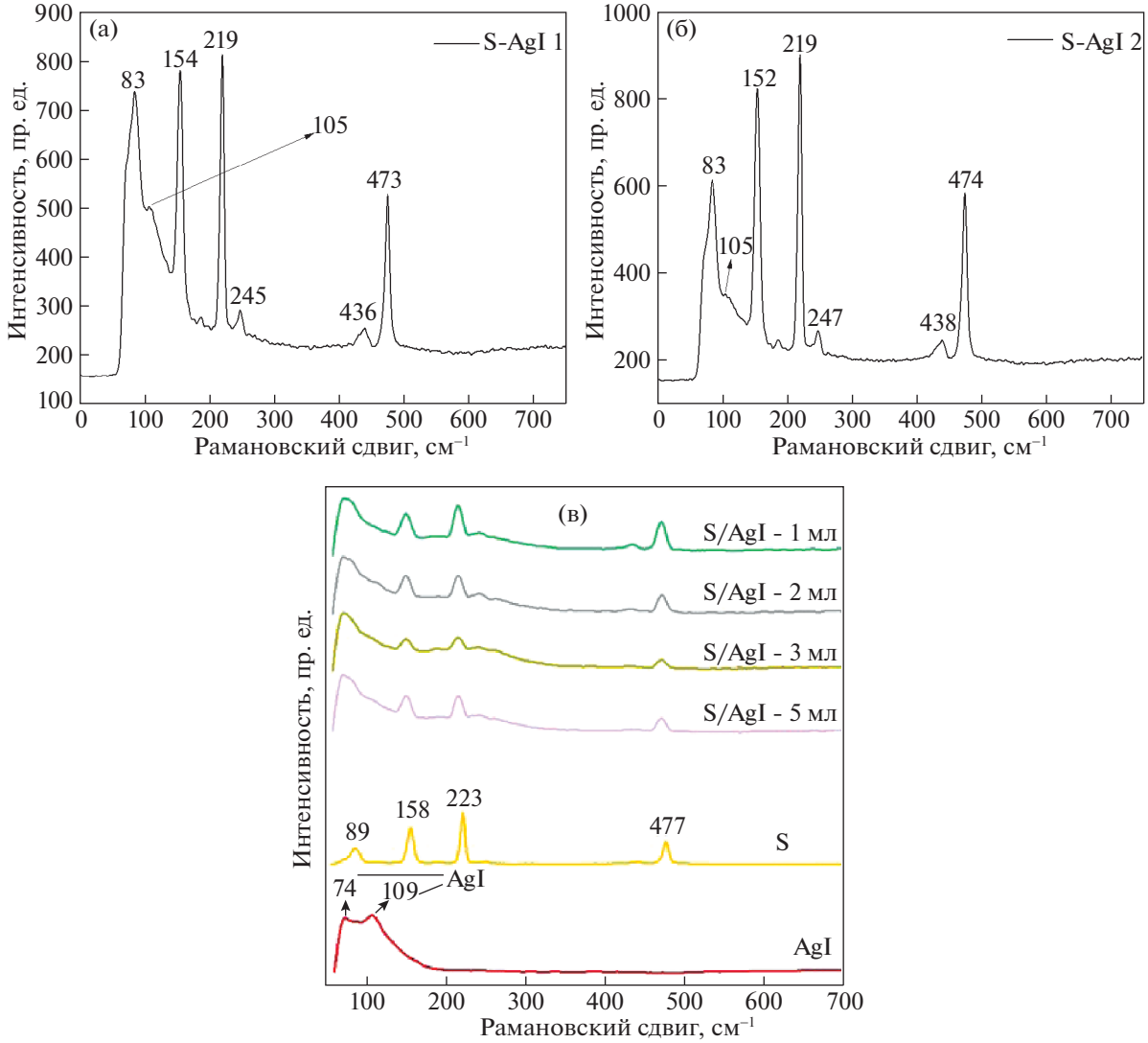

Рис. 3. Данные КР-спектроскопии для нанокомпозитов S*/AgI, полученных на мельнице Пульверизетте 6 с добавками ДМСО: 5 мл (а), 1 мл (б); и для Пульверизетте 5(в).

ется с данными для чистого AgI, в которых индексируются два пика при 74 и 109 см$^{-1}$ (рис. 3в).

Другие волновые числа на рис 3а,б, равные 83, 153, 219 и 474 см$^{-1}$, соответствуют сере в модификации S_8 [42]. Незначительный, но заметный пик при ≈246 см$^{-1}$ относят к внутримолекулярным колебания S_8, а пик при ≈437 см$^{-1}$ относят как к межмолекулярным колебаниям S_8, так и к началу процесса полимеризации S_8 [42]. Четыре четких пика при 89, 158, 223 и 477 см$^{-1}$ на рис. 3в относятся к механически активированной чистой сере, и по сравнению с рис. 3а,б они смещаются до 83, 153, 219 и 474 см$^{-1}$ соответственно.

Морфологию и размер частиц S*/AgI измеряли также посредством СЭМ (рис. 4, 5а). Снимок СЭМ на рис. 4 показывает, что композит S*/AgI составлен из множества форм и размеров частиц. При более детальном и увеличенном рассмотрении этого изображения можно установить, что они представляют собой агломераты более мелких частиц и, кроме того, на их поверхности обнаруживаются отложения наносеры. Элементный состав AgI/S* был измерен с помощью СЭМ-ЭДС (рис. 5б,в), из которых видно, что как интенсивность линии серы (б), так и атомное содержание серы (в) близки к таковым для Ag и I. Подобные СЭМ-изображения также имеются для S*/AgCl и S*/AgBr.

Данные РФА и КР-спектроскопии для нанокомпозитов S/AgCl и S*/AgBr*

Выше мы обсуждали результаты исследования синтезированных по реакциям (2) и (3) наноком-

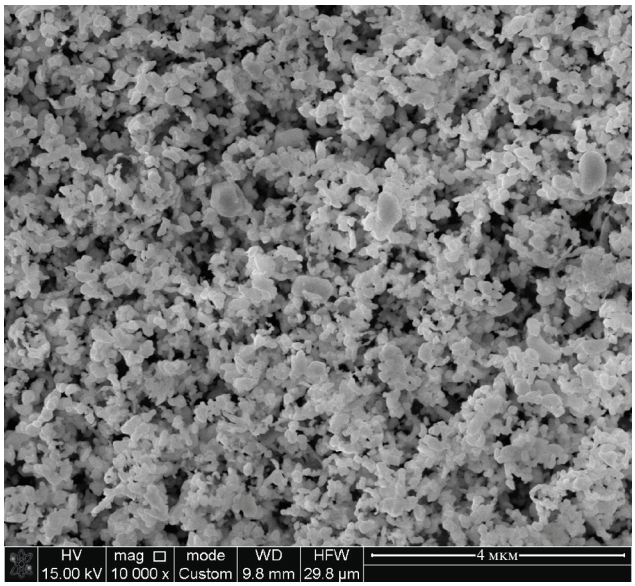

Рис. 4. Снимок СЭМ нанокомпозита S*/AgI, полученного с добавлением 1 мл ДМСО.

позитов S*/AgI на мельницах Пульверизетте 6 (WC-фурнитура) и Пульверизетте 5 (Fe-фурнитура). Ниже даны обработанные результаты РФА (рис. 9) и КР-спектроскопии (рис. 10) заявленных на мельнице Пульверизетте 5 синтезов нанокомпозитов S*/AgI по реакции (3) и/или рис. 6в.

РФА синтезированных в среде ДМСО (1–5 мл) S*/AgCl и S*/AgBr, а также только серы (α-форма) и соответствующих кубических фаз AgCl и AgBr, представлены на рис. 9а, б, и они дополняют и подтверждают данные рис. 7, 3 и рис. 2.

Отметим, что КР-спектры на рис. 3 и рис. 10 для S*/AgX всегда показывают комбинацию пиков AgX и S с неизменным положением, и имеет место их сильное наложение [28, 29, 31, 41, 42]. По данным спектра для образцов S*/AgCl (рис. 10а) можно выделить три моды при 75, 86 и 240 $см^{-1}$ для чистого AgCl. Пики при волновых числах 75 и 240 $см^{-1}$ относятся к AgCl, а пик при 86 $см^{-1}$ характерен для элементарного Ag, который может образовываться под действием лазера из-за фоточувствительности AgCl и его распада [41]. Спектры КР для чистого AgBr (рис. 10б) представлены тремя характерными пиками примерно при 70, 130 и 180 $см^{-1}$. Пики при 70 и 130 $см^{-1}$ можно отнести к колебаниям решетки Ag. Пик при 180 $см^{-1}$ обусловлен растяжением связи Ag–Br, что перекликается с результатами для AgCl с учетом разницы в массах атомов.

Предлагаемое нами техническое решение позволяет получать серосодержащие нанокомпозиты S*/AgX (X = Cl, Br, I) путем однократной механической активации на шаровых планетарных мельницах прекурсоров $AgNO_3$, NH_4X, NH_4NO_3 (разбавитель [33]) и коммерческой серы в малых количествах жидкой фазы универсального апротонного растворителя прекурсоров ДМСО [18, 31]. Заранее заданное содержание наносеры в нанокомпозитах обеспечивается непрерывным процессом растворения-кристаллизации (перекристаллизации) серы в среде ДМСО в механохимических реакторах [34].

Таким образом, впервые систематически изучен и внедрен в исследовательскую практику метод “механохимической перекристаллизации” в твердофазных системах с небольшими добавками жидкой фазы диметилсульфоксида – растворите-

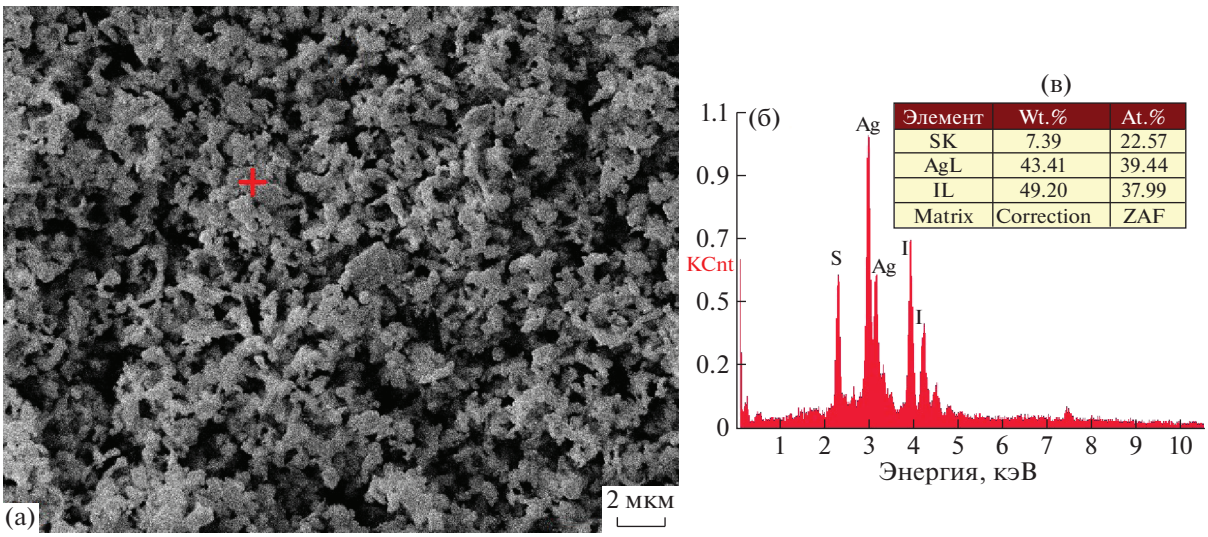

Рис. 5. СЭМ-изображение S*/AgI, полученного с добавлением 5 мл ДМСО: исследуемая область применения ЭДС отмечена крестиком (а); результат определения элементного состава (б), таблица содержания элементов (в).

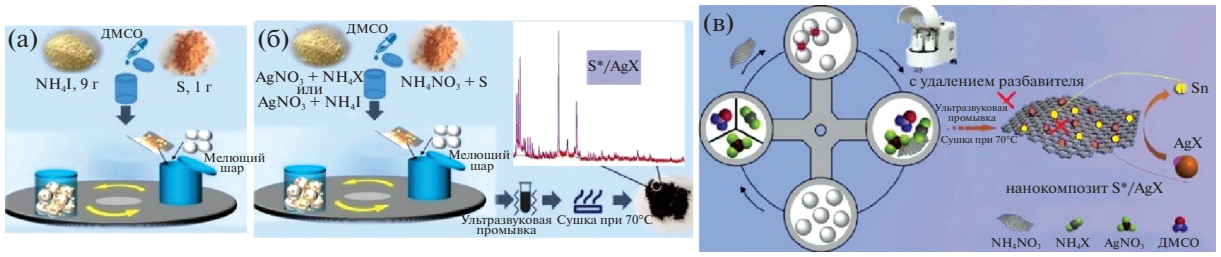

Рис. 6. Техническое обеспечение получения целевых продуктов по реакциям (1)–(3) механохимической перекристаллизацией в ДМСО с применением планетарных мельниц. Пульверизетте 6 – наносера с выбором в качестве разбавителя йодистого аммония (а). Пульверизетте 6 и Пульверизетте 5 – нанокомпозиты S*/AgX или S*/AgI при выборе в качестве разбавителя нецелевого продукта реакций (2) и (3) – нитрата аммония (б). Пульверизетте 5 – получение нанокомпозитов S*/AgX с обеспечением УЗИ-отмывки водорастворимых продуктов механосинтеза водой и сушки целевого продукта (в).

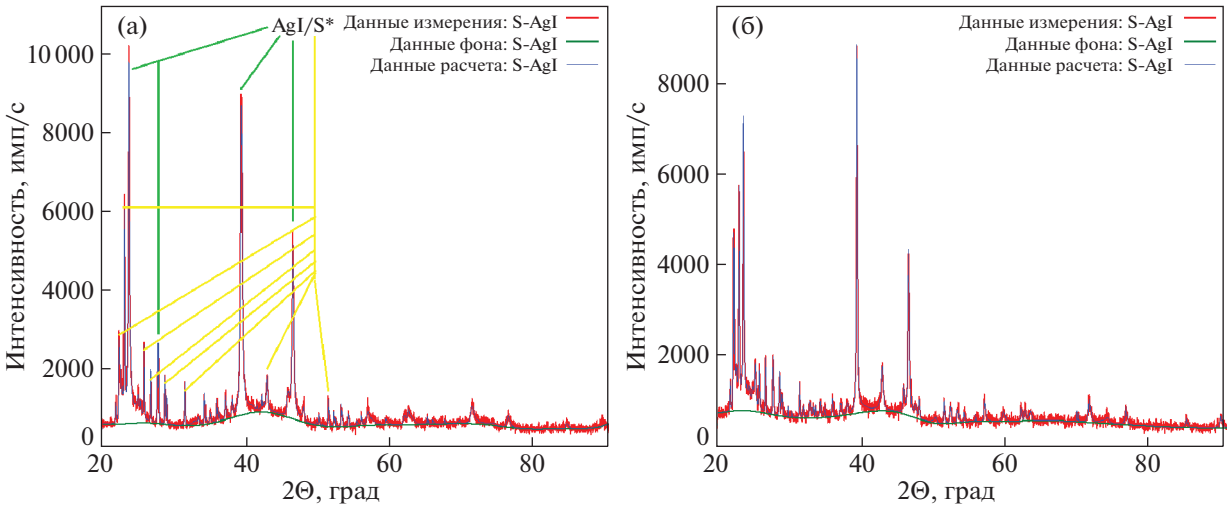

Рис. 7. Результаты РФА образцов, полученных механосинтезом нанокомпозитов S*/AgX AgI/S* с добавлением 5 (а) и 1 мл (б) ДМСО в качестве конкретных примеров необработанных дифрактограмм для вставок на рис. 6б.

ля прекурсоров. Сущность этого метода продемонстрирована на примере механической активации системы $S–AgNO_3–NH_4I–NH_4NO_3$ (разбавитель) с варьируемыми добавками ДМСО, приводящие к механосинтезу нанокомпозитов S/AgI с контролируемым содержанием наносеры. Содержание наносеры в нанокомпозитах при их механосинтезе было заранее задано на уровне около 50% по массе, что обеспечивается как обычным, так и реакционным процессом растворения-кристаллизации (перекристаллизации) исходных навесок серы и прекурсоров в ДМСО. Предложенный способ позволяет получать по отдельности как наносеру, так и нанокомпозиты S/AgX путем одноразовой механической обработки исходной системы $S–AgNO_3–NH_4X–NH_4NO_3$–ДМСО с применением шаровых планетарных мельниц с различной фурнитурой мелющих тел и условиями активации.

Предложенный метод также включает ультразвуковую отмывку водорастворимых компонентов продукта механосинтеза ультрачистой водой, использование центрифуги и сушку выделенного целевого продукта в течение 24 ч при температуре 70°C.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP08855868) и выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400031-2).

ПРИЛОЖЕНИЕ

К вспомогательной информации относится техническое обеспечение получения целевых продуктов (наносеры и серосодержащих нанокомпозитов галогенидов серебра, S/AgX) путем реакционной механохимической перекристаллизации в малых добавках жидкости (ДМСО – растворитель прекурсоров) с использованием плане-

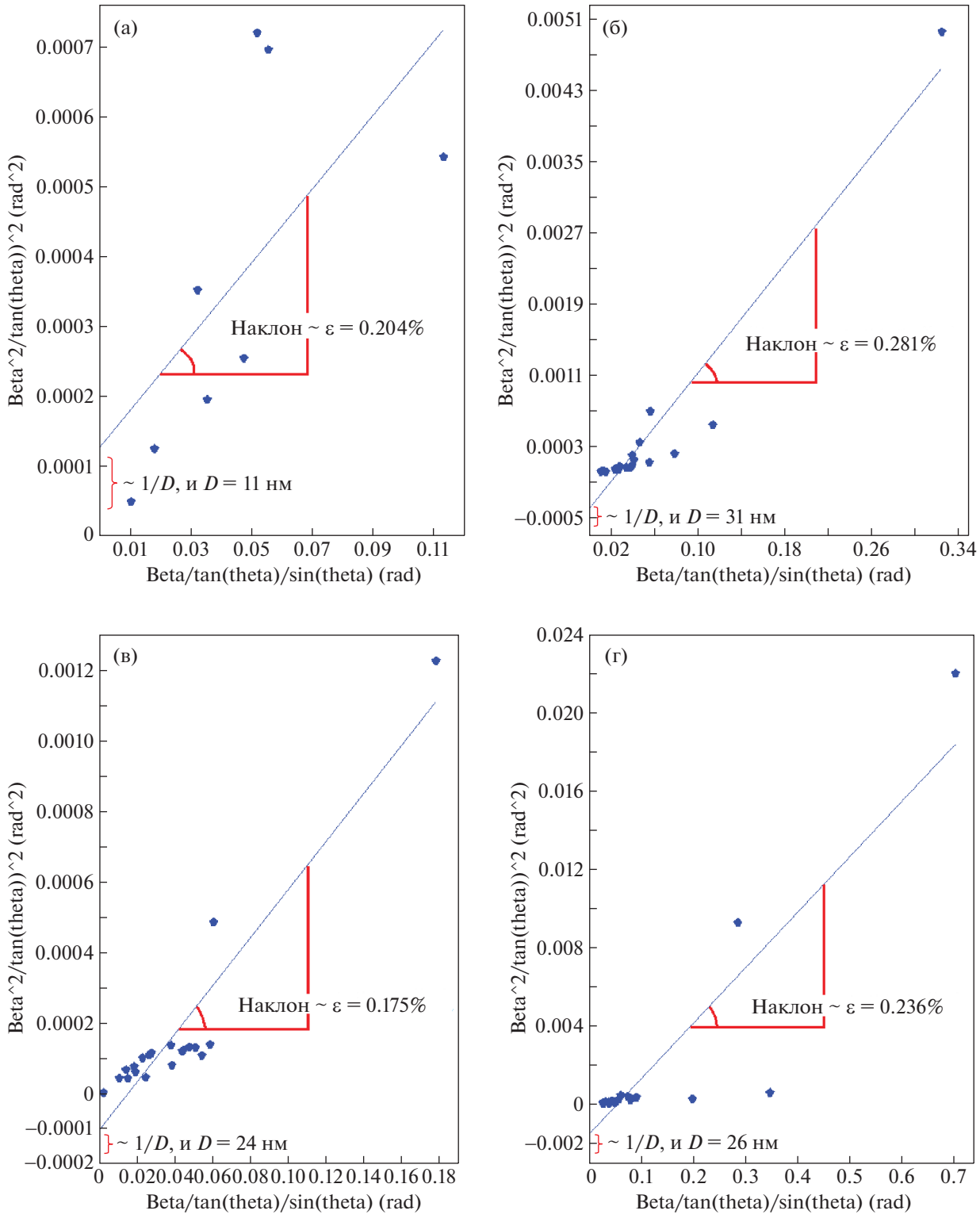

Рис. 8. Графики Вильямсона–Холла, обработка данных РФА по линиям серы (а, б) и иодида серебра (в, г) для нанокомпозитов S*/AgX, полученных механосинтезом с добавлением ДМСО: 5 мл (а, б) – рис. 7а; и 1 мл (в, г) – рис. 7б.

тарных шаровых мельниц. Он также включает дополнительный иллюстративный материал для изучения полученных образцов S/AgX методами рентгенофазового анализа, включая графики Вильямсона–Холла и спектроскопию комбинационного рассеяния.

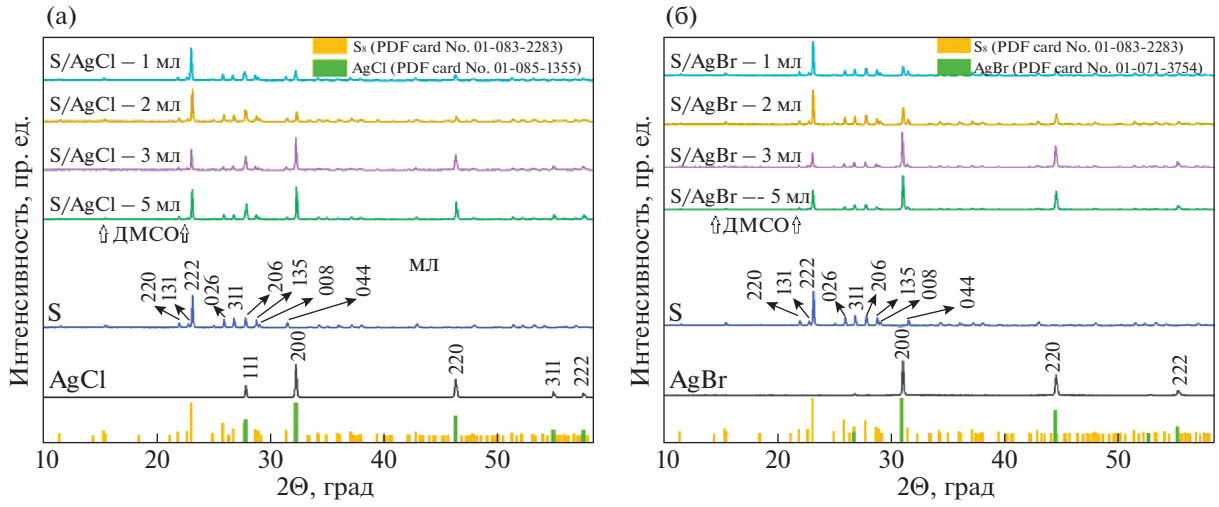

Рис. 9. Результаты РФА образцов нанокомпозитов S*/AgCl (а) и S*/AgBr (б), полученных на мельнице Pulverisette 5 с добавками 5, 3, 2 и 1 мл ДМСО.

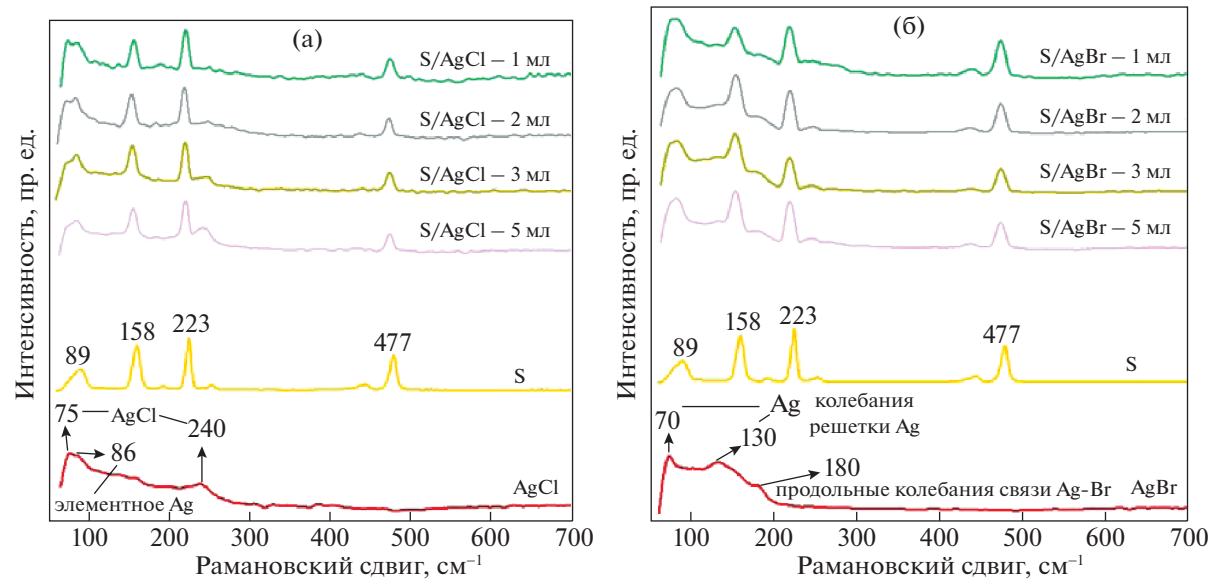

Рис. 10. Результаты КР-спектроскопии образцов нанокомпозитов S*/AgCl (а) и S*/AgBr (б), полученных на мельнице Pulverisette 5 с добавками 5, 3, 2 и 1 мл ДМСО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Friščić T., Childs S.L., Rizvi S.A.A., Jones W.* // CrystEngComm. 2009. V. 11. № 3. P. 418. https://doi.org/10.1039/B815174A
2. *Meenatchi B., Renuga V.* // Chem Sci Trans. 2015. V. 4. № 2. P. 577. https://doi.org/10.7598/cst2015.1028
3. *Ying P., Yu J., Su W.* // Adv Synth Catal. 2021. V. 363. № 5. P. 1246. https://doi.org/10.1002/adsc.202001245
4. *Zaikin P.A., Dyan O.T., Elanov I.R., Borodkin G.I.* // Molecules. 2021. V. 26. № 19. P. 5756. https://doi.org/10.3390/molecules26195756
5. *Kosimov A., Yusibova G., Aruväli J. et al.* // Green Chem. 2022. V. 24. № 1. P. 305. https://doi.org/10.1039/D1GC03433B
6. *Boldyreva E.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7719. https://doi.org/10.1039/C3CS60052A
7. *Michalchuk A.A., Boldyreva E.V., Belenguer A.M. et al.* // Front. Chem. 2021. V. 9. № 1. P. 685789. https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789
8. *Boldyreva E.V.* // Faraday Discuss. 2023. V. 241. № 1. P. 9. https://doi.org/10.1039/D2FD00149G

9. *Matsuoka M., Danzuka K.* // J. Chem. Eng. Japan. 2009. V. 42. № 6. P. 393. https://doi.org/10.1252/jcej.09we068
10. *Baláž P., Achimovičová M., Baláž M. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7571. https://doi.org/10.1039/C3CS35468G
11. *Katsenis A., Puškarić A., Štrukil V. et al.* // Nat Commun. 2015. V. 6. P. 6662. https://doi.org/10.1038/ncomms7662
12. *Уракаев Ф.Х., Хан Н.В., Татыкаев Б.Б. и др.* // Коллоидн. журн. 2020. Т. 82. № 1. С. 101. DOI: (*Urakaev F.Kh., Khan N.V., Tatykaev B.B. et al.* // Colloid Journal. 2020. V. 82. № 1. P. 76.) https://doi.org/10.1134/S1061933X20010160 https://doi.org/10.1134/S0023291220010164
13. *Nieto-Castro D., Garcés-Pineda F.A., Moneo-Corcuera A. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 12. P. 7953. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03284
14. *Kadja G.T.M., Suprianti T.R., Ilmi M.M. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 47. P. 110550. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110550
15. *Zyryanov V.V., Petrov S.A., Ulihin A.S.* // Ceram Int. 2021. V. 47. № 20. P. 29499. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.118
16. *Zyryanov V.V.* // Solid State Ionics. 2022. V. 383. P. 115987. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115987
17. *Dubadi R., Huang S.D., Jaroniec M.* // Materials. 2023. V. 16. № 4. P. 1460. https://doi.org/10.3390/ma16041460
18. *Burkitbayev M.M., Urakaev F.Kh.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 316. P. 113886. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113886
19. *Du G.-X., Xue Q., Ding H., Li Z.* // Int. J. Min Process. 2015. V. 141. P. 15. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.008
20. *Lu J., Lu Z., Li X. et al.* // J Clean Prod. 2015. V. 92. P. 223. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.093
21. *Lu J., Cong X., Li Y. et al.* // J. Clean Prod. 2018. V. 172. P. 1978. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.228
22. *Kurniawan T., Muraza O., Hakeem A.S., Al-Amer A.M.* // Cryst Growth Des. 2017. V. 17. № 6. P. 3313. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00295
23. *de Oliveira Y.S., Oliveira A.C., Ayala A.P.* // Eur J Pharm Sci. 2018. V. 114 (1March). P. 146. https://doi.org/10.1016/j.ejps.2017.11.028
24. *Yang P., Li X., Li Z. et al.* // ACS Sustain Chem Eng. 2022. V. 10. № 11. P. 3513. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07869
25. *Уракаев Ф.Х., Булавченко А.И., Уралбеков Б.М. и др.* // Коллоидн. журн. 2016. Т. 78. № 2. С. 193. (*Urakaev F.Kh., Bulavchenko A.I., Uralbekov B.M. et al.* //Colloid Journal. 2016. V. 78. №. 2. P. 210.) https://doi.org/10.1134/S1061933X16020150 https://doi.org/10.7868/S0023291216020154
26. *Shalabayev Zh., Baláž M., Daneu N. et al.* // ACS Sustain Chem Eng. 2019. V. 7. № 15. P. 12897. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01849
27. *Шалабаев Ж.С., Уракаев Ф.Х., Балаж М. и др.* Способ получения игольчатых нанокристаллов сульфида меди (II) // Патент РК на полезную модель № 5287. Номер бюллетеня: 32. Дата бюллетеня: 14.08.2020. https://gosreestr.kazpatent.kz/Utilitymodel/DownLoadFilePdf?patentId=326616&lang=ru
28. *Khan N., Baláž M., Burkitbayev M. et al.* // Appl Surf Sci. 2012. V. 601. P. 154122. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154122
29. *Khan N.V., Baláž M., Burkitbayev M.M. et al.* // Int. J. Biol. Chem. 2022. V. 15. № 1. P. 79. https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i1.09
30. *Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Уралбеков Б.М., Шалабаев Ж.С.* Способ получения наночастиц серы из растворов в диметилсульфоксиде // Евразийское патентное ведомство, Патент № 033075. Номер бюллетеня – 2019-08, 2019.08.30. https://www.eapo.org/ru/publications/publicat/view-publ.php?id=033075http://www.eapatis.com/Data/EATXT/eapo2019/PDF/201700540.pdf
31. *Urakaev F.Kh., Burkitbayev M.M., Khan N.V.* // Int. J. Biol. Chem. 2022. V. 15. № 2. P. 54. https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i2.09
32. *Буркитбаев М.М., Хан Н.В., Мадикасимова М.С. и др.* Способ получения серосодержащих нанокомпозитов // Патент РК на полезную модель № 5241. Номер бюллетеня: 30. 30.07.2020. https://gosreestr.kazpatent.kz/Utilitymodel/DownLoadFilePdf?patentId=325175&lang=ru
33. *Urakaev F.Kh.* // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. № 4. P. 215. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.06.016
34. *Urakaev F.Kh.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. № 6. P. 546. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.11.030
35. *LeBel R.G., Goring D.A.I.* // J. Chem. Eng. Data. 1962. V. 7. № 1. P. 100–101. https://doi.org/10.1021/je60012a032
36. *Ellson R., Stearns R., Mutz M. et al.* // Comb Chem High Throughput Screen. 2005. V. 8. № 6. P. 489. https://doi.org/10.2174/1386207054867382
37. *Waybright T.J., Britt J.R., McCloud T.G.* // J. Biomol. Screen. 2009. V. 14. № 6. P. 708. https://doi.org/10.1177/1087057109335670
38. *Rabiei M., Palevicius A., Dashti A. et al.* // Materials (Basel). 2021. V. 14. № 11. P. 2949 . https://doi.org/10.3390/ma14112949
39. *Himabindu B., Latha Devi N.S.M.P., Rajini Kanth B.* // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 47. № 14. P. 4891. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.256
40. *Tirpude M.P., Tayade N.T.* Frustrate Microstructures Composed PbS Cluster's Size Perspective from XRD by Variant Models of Williamson-Hall plot method // Preprint. 2022. 25 April, 36 p. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1586320/v1
41. *Assis M., Groppo Filho F.C., Pimentel D.S. et al.* // Chemistry Select. 2020. V. 5. № 15. P. 4655. https://doi.org/10.1002/slct.202000502
42. *Nims C., Cron B., Wetherington M. et al.* // Sci Rep-UK. 2019. V. 9. № 1. P. 7971 . https://doi.org/10.1038/s41598-019-44353-6