

## СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТОВ С БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ Cu–Ni, ПОЛУЧЕННАЯ ХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ

© 2022 г. И. Ю. Исаева<sup>1</sup>, Г. Ю. Остаева<sup>1</sup>, Е. А. Елисева<sup>1</sup>, А. Л. Головин<sup>2</sup>, А. Л. Васильев<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН”, Москва, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*E-mail: a.vasiliev56@gmail.com

Поступила в редакцию 07.04.2022 г.

После доработки 13.04.2022 г.

Принята к публикации 13.04.2022 г.

Химическое восстановление в водном растворе полимера – один из сравнительно доступных методов синтеза композитов на основе наночастиц Cu/CuO<sub>x</sub>. Представлены результаты исследований микроструктуры и состава композитов наночастиц на основе биметаллических соединений Cu и Ni, полученных химическим восстановлением в водном растворе полимера, методами просвечивающей электронной микроскопии, просвечивающей растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа в сочетании с рентгенофазовым анализом. Исследования, проведенные в золе и в высушенном порошке, показали, что в золе содержатся дендритные структуры, состоящие из округлых поликристаллических наночастиц размером 20–80 нм, которые в свою очередь состоят из кристаллитов оксидов меди. Порошок, полученный после центрифугирования и сушки, представляет собой относительно большие конгломераты наночастиц размером более 200 нм, состоящих из кристаллитов ГЦК-Cu, Cu<sub>2</sub>O, моноклинной фазы CuO и ГЦК-NiO. Кристаллиты Cu<sub>2</sub>O в основном занимают внутреннюю часть наночастиц, а CuO – внешнюю. Полученные композиты могут использоваться как катализаторы. Спектр их применения более широкий, чем катализаторов на основе меди.

DOI: 10.31857/S0023476122060108

### ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы, изготовленные из распространенных недорогих металлов, в частности на основе меди или ее оксидов, чрезвычайно привлекательны как альтернатива дорогим редкоземельным и благородным металлам, используемым в процессах химического синтеза, производстве и хранении энергии и многих других коммерческих и научных процессах. Синтезу и каталитическим свойствам наночастиц на основе Cu посвящены подробные обзоры [1–3], а также ряд относительно недавних исследовательских работ [4–6]. Отмечено, что наночастицы Cu при их использовании в качестве катализатора обладают низкой токсичностью, хорошей биосовместимостью, проявляют фотокаталитические свойства. Еще более эффективны двухкомпонентные наночастицы на основе меди и никеля и/или их оксидов, которые расширяют диапазон каталитических свойств, а соответственно, и область применения [7–16].

Один из сравнительно доступных методов синтеза композитов на основе наночастиц Cu/CuO<sub>x</sub> – химическое восстановление в водном растворе полимера [17–23]. Исследование микроструктуры таких систем показало, что этот метод позволяет контролировать размеры наночастиц и выбирать размерный диапазон при синтезе. В [21, 22] методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронной дифракции были определены кристаллические фазы сформированных наночастиц – ГЦК-Cu или кубической фазы Cu<sub>2</sub>O. Кроме монофазных наночастиц ГЦК-Cu или оксидов меди были синтезированы наночастицы типа ядро-оболочка [17], у которых ядро представлял ГЦК-Cu, а оболочку – аморфный слой оксида меди. Дальнейшие экспериментальные исследования [21, 22] показали, что метод синтеза наночастиц, стабилизированных полимером, применим и для формирования наночастиц на основе биметаллических соединений Cu и Ni. Метод химического восстановления в водном растворе полимера относительно дешев, не требует высокотехнологич-

ного оборудования. В большинстве работ, посвященных синтезу и исследованиям микроструктуры наночастиц на основе Cu–Ni, полученных различными методами [24–31], включая химическое восстановление в растворе [25–28, 30], представлены морфологические характеристики частиц, в первую очередь их размеры, а также интегральный химический состав и структура, определенные в основном методами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) и РФА. Наиболее подробные исследования наночастиц на основе Cu–Ni/CuO<sub>x</sub>–NiO<sub>x</sub> представлены в [30]. Комплексом методов, включающих РФА, электронную дифракцию и электронную микроскопию высокого разрешения, был выявлен набор фаз, которые присутствуют в образцах после термического окисления при 400°C на воздухе в течение 1 ч. В зависимости от соотношения содержания меди и никеля в составе образцов обнаружены: при высоком содержании Ni – ГЦК-Ni, ГЦК-Cu и ГЦК-NiO; при одинаковом содержании Ni и Cu – ГЦК-Ni, ГЦК-Cu, ГЦК-NiO и моноклинная фаза CuO. Полученные изображения методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (ВРПЭМ) указывают на уменьшение параметров кристаллической решетки моноклинная фаза CuO из-за замещения атомов Cu меньшими по размеру атомами Ni. Отметим, что в [30] сформированы и исследованы не единичные частицы, а кластеры, состоящие из большого (более 100) количества “слипшихся” наночастиц. Такая микроструктура препятствует подробным исследованиям не только морфологии и распределения элементов, но и кристаллической структуры методами электронной микроскопии и микроанализа. Кластеры наночастиц исследованы и в большинстве цитированных выше работ (кроме [26]). Таким образом, подробные результаты исследования кристаллической структуры и состава наноконкомпозитов на основе наночастиц Cu–Ni/CuO<sub>x</sub>–NiO<sub>x</sub> пока опубликованы не были. Более того, не представлены исследования микроструктуры наночастиц на основе Cu–Ni/CuO<sub>x</sub>–NiO<sub>x</sub>, синтезированных химическим восстановлением в водном растворе полимера. Настоящая работа заполняет этот пробел и представляет результаты исследований состава и структуры наноконкомпозита на основе Cu и Ni, полученного химическим восстановлением в водном растворе полимера, методами ПЭМ, просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) и ЭРМ в сочетании с РФА.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

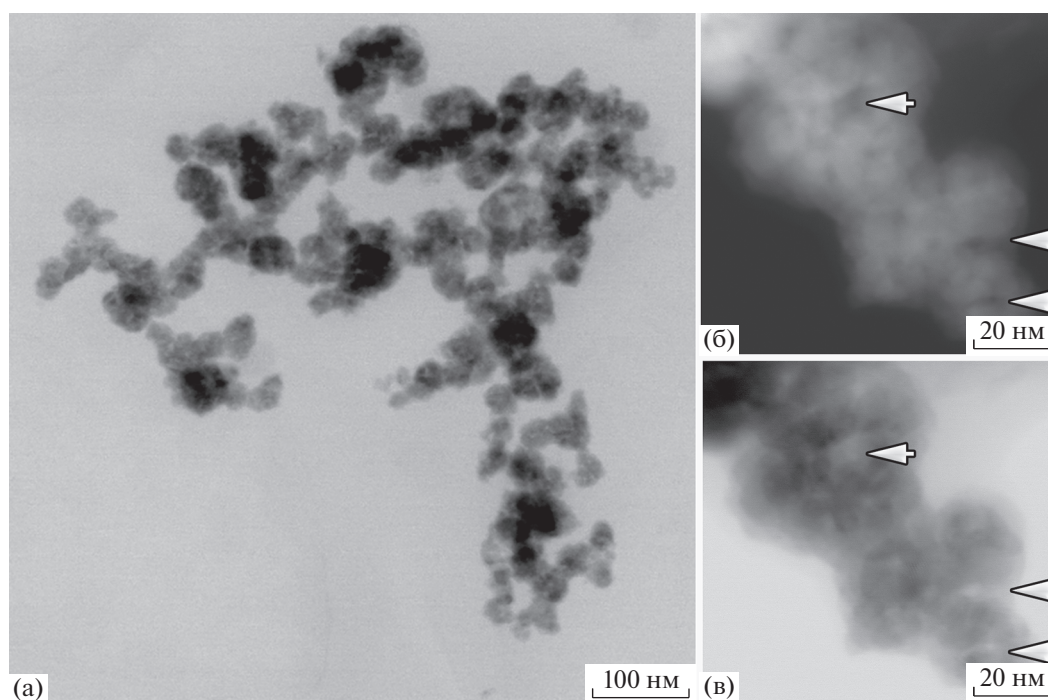
Пятиводный сульфат меди(II) и семиводный сульфат никеля (квалификации ХЧ, “Реахим”, РФ), трет-бутиламин-боран (ТВАВ) (98.7%, Авиабор,

РФ) и поливинилпирролидона (ПВП) (Sigma-Aldrich,  $M_n = 55 \times 10^3$ ) использовали без дополнительной очистки. Воду дистиллировали дважды. Восстановление ионов меди проводили с помощью ТВАВ при комнатной температуре на воздухе. Рассчитанное количество свежеприготовленного раствора восстановителя добавляли в водный раствор, содержащий соли меди и никеля (от 0.01 до 0.02 моль/л) и ПВП (от 0.01 до 0.02 осново-моль/л). Концентрацию восстановителя в реакционной смеси варьировали от 0.01 до 0.02 моль/л. После окончания реакции полученный золь разделяли центрифугированием (3400 об./мин, 45 мин) и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Методами ПЭМ, ПРЭМ и ЭРМ отдельно исследовали золь и высушенный осадок в виде порошка. Раствор и порошок наносили на золотую сетку с микродырчатой или ультратонкой углеродной пленкой. Исследование образцов проводили в ПЭМ/РЭМ Osiris (Thermo Fisher Scientific, США), оборудованном высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВКТД) (Fischione, США) и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Super X (ChemSTEM, Bruker, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Осадок исследовали методом РФА на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Rigaku Corporation, Япония) с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения (40 кВ, 15 мА, NiK<sub>β</sub>-фильтр) в угловом диапазоне  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и скоростью 0.5 град/мин. Размер пучка, падающего на образец, задавали горизонтальная и вертикальная щели – 10 мм и  $1.25^\circ$  соответственно. Идентификацию фаз и оценку их количественного состава (метод RIR – Reference Intensity Ratio) выполняли с помощью программного обеспечения PDXL (Rigaku Corporation, Япония) с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2017).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ-исследование золя из раствора.* Светлопольное ПРЭМ-изображение наночастиц образца, подготовленного осаждением золя на сетку в электронном микроскопе, представлено на рис. 1а. Частицы округлой формы размером 20–80 нм связаны в цепочки и образуют дендритную микроструктуру. Полимерная составляющая на таких изображениях не проявляется, хотя при других условиях контраста/яркости ее можно заметить. Увеличенное темнопольное ВКТД ПРЭМ- и светлопольное ПРЭМ-изображения представлены на рис. 1б, 1в соответственно. Характер контраста на этих изображениях свидетельствует о том, что наночастицы, которые выглядят округлыми на рис. 1а, представляют собой конгломераты более мелких кристаллитов, размеры которых находятся в диапазоне 5–10 нм.



**Рис. 1.** Изображение частиц золя образца: а – светлопольное ПЭМ, б – светлопольное ПРЭМ, в – темнопольное ВКТД ПРЭМ. Стрелками показаны поры.

На темнопольных ПРЭМ-изображениях (рис. 1б) в центре округлых частиц часто проявляются темные пятна, а на светлопольных ПРЭМ-изображениях, соответственно, – светлые пятна (показаны стрелками на рис. 1б, 1в), которые указывают на поры в этих областях.

Результаты элементного картирования, проведенного методом ЭРМ, приведены на рис. 2. Карты распределения однозначно указывают на то, что основным элементом наночастиц – Cu, причем карты распределения Cu полностью соответствуют областям светлого контраста на темнопольных ВКТД ПРЭМ-изображениях. Распределение Ni аналогично распределению Cu, но в отдельных областях (часть из которых показана стрелками на карте распределения Ni) совпадения между Cu и Ni нет. Распределение O практически совпадает с распределениями Cu и Ni, поэтому можно предположить, что частицы представляют собой оксиды меди и никеля. Комбинированные карты распределения Cu–Ni (рис. 2) указывают на отсутствие классической морфологии ядро CuO<sub>x</sub>–оболочка NiO. Обнаружены только единичные кристаллиты NiO, которые ассоциируются с частицами Cu/CuO<sub>x</sub>. Небольшая часть кристаллитов Ni/NiO<sub>x</sub> найдена между кристаллитами Cu/CuO<sub>x</sub>, но они, возможно, расположены на поверхности конгломератов. Углерод (по-видимому, полимер) распределен относительно равномерно в пределах групп наночастиц.

Результаты ЭРМ одиночных наночастиц с размером пробы на образце в пределах 1 нм показывают значительный разброс содержания Cu в пределах 13–50, Ni 2–5, O 12–24 и C 10–60 ат. %. Диапазоны содержания этих элементов получены в результате исследования состава пяти частиц. Два характерных спектра приведены на рис. 3. Содержание Cu и O указывает на то, что наночастицы представляют собой или низшие оксиды меди, или все-таки частицы с ядром Cu и оболочкой CuO. Кроме этого, подтверждаются предположения о присоединении к некоторым наночастицам Cu/CuO<sub>x</sub> меньших по размерам наночастиц NiO. Содержание Ni и Cu в наночастице, спектр которой представлен на рис. 2а, составляет 4.5 и 13 ат. % соответственно. Появление пика S на рис. 3б (содержание S 3 ат. %) объясняется следами прекурсора.

Фазовый состав и кристаллическая структура наночастиц были исследованы методом электронной дифракции. Характерная электронограмма группы наночастиц и спектр, полученный радиальным усреднением электронограммы, представлены на рис. 4а, 4б соответственно. На электронограмме отчетливо проявляется кольцо, соответствующее межплоскостному расстоянию 0.25 нм (показано стрелкой), которое может соответствовать отражениям от плоскостей {111} соединения Cu<sub>2</sub>O ( $d_{111} = 0.246$  нм [32]) и/или от плоскостей {002} ( $d = 0.253$  нм) и ( $\bar{1}11$ ), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ),

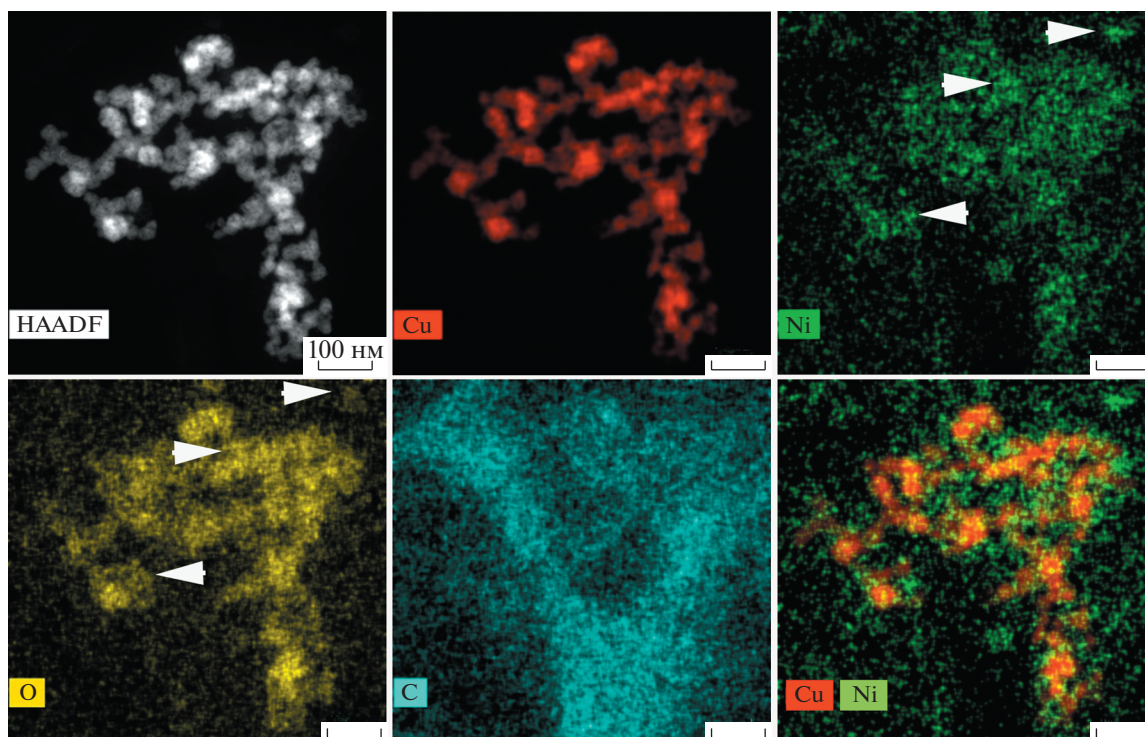


Рис. 2. Темнопольное ВКТП ПРЭМ-изображение и результаты элементного картирования Cu, Ni, O, C и Cu+Ni.

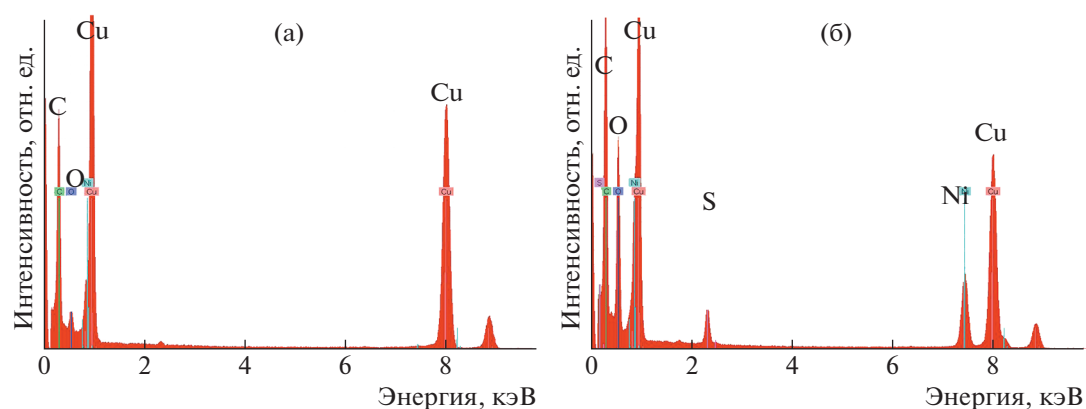


Рис. 3. ЭРМ-спектры наночастиц с содержанием Ni: а – относительно высоким, б – низким.

$(11\bar{1})$ ,  $(1\bar{1}1)$  (для всех  $d = 0.252$  нм) соединения CuO с моноклинной элементарной ячейкой [33]. Кроме двух оксидов меди на спектре распределения интенсивностей показаны максимумы, соответствующие отражениям от плоскостей соединения NiO [34]. Так, в области спектра, отвечающей самому интенсивному пику 200 ГЦК-NiO с межплоскостным расстоянием  $d = 0.208$  нм, проявляется слабый пик.

Исследования наночастиц, проведенные методом ВРПЭМ, подтверждают присутствие оксидов меди и никеля. Анализ ряда изображений

кристаллических решеток наночастиц, одно из которых приведено на рис. 5а, показывает периодичность и углы между плоскостями, характерные для  $\text{Cu}_2\text{O}$ , моноклинной фазы CuO и ГЦК-NiO. Это подтверждено анализом двумерных спектров Фурье (рис. 5в, 5д, 5ж) различных областей наночастицы – кристаллитов, выделенных квадратами с номерами 1–3 на рис. 5а, увеличенное изображение которых представлено на рис. 5б, 5г, 5ж. Исследования методом ВРПЭМ полностью подтвердили полученные методом ПРЭМ данные о том, что наночастицы представляют собой поликристаллы размером 5–10 нм.

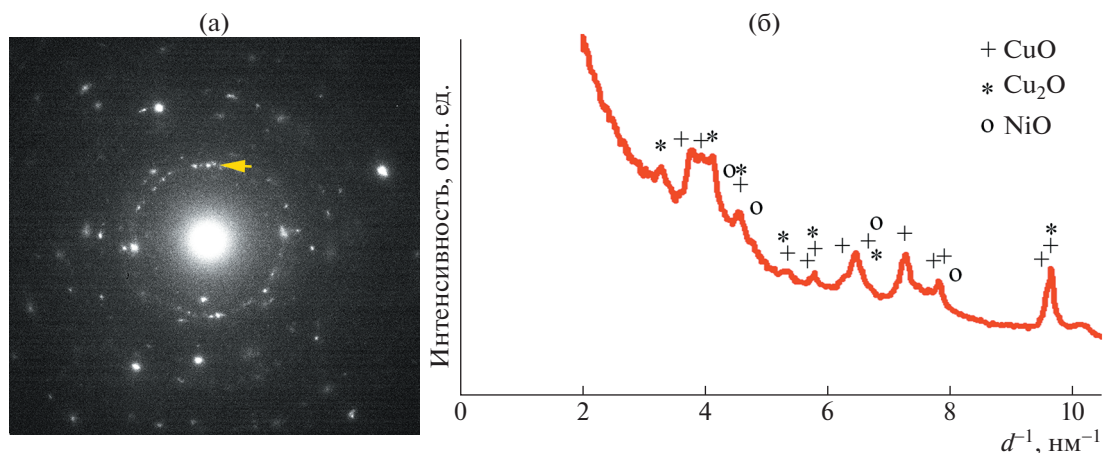
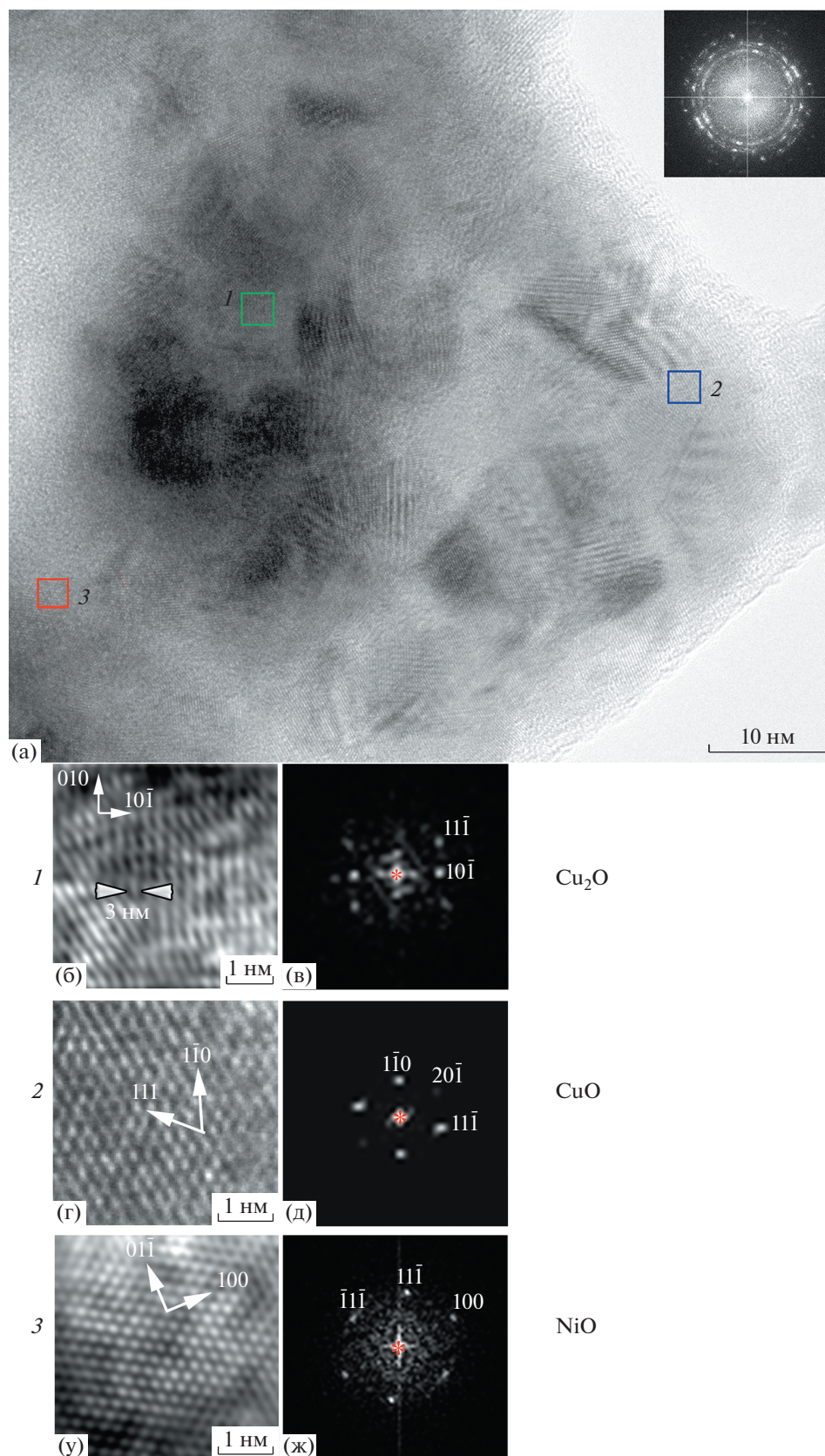


Рис. 4. Электронограмма группы наночастиц (а) и соответствующий спектр, полученный радиальным усреднением (б). Стрелкой показано кольцо, соответствующее межплоскостному расстоянию 0.25 нм.

Малые размеры и наложения кристаллитов на ВРПЭМ-изображениях наночастиц, проявляющиеся в виде муара, значительно затрудняют фазовый анализ материала. Но проведенные исследования нескольких наночастиц дают основания утверждать, что ближе к периферическим областям чаще встречаются зерна со структурой  $\text{CuO}$  (моноклинная сингония, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 0.46837(5)$ ,  $b = 0.34226(5)$ ,  $c = 0.51288(6)$  нм,  $\beta = 99.54(1)^\circ$  [33]). Так, на рис. 5г представлено ВРПЭМ-изображение кристаллической решетки зерна  $\text{CuO}$  в проекции на плоскость (112) и соответствующий двумерный спектр Фурье (рис. 5д). Ближе к центральным областям встречаются зерна  $\text{Cu}_2\text{O}$  (кубическая сингония, пр. гр.  $Pn\bar{3}m$ ,  $a = 0.427$  нм [32]). ВРПЭМ-изображение одного из зерен  $\text{Cu}_2\text{O}$  в проекции на плоскость (101) после фильтрации и соответствующий двумерный спектр Фурье приведены на рис. 5б, 5в. Двумерный спектр Фурье с кольцами (рис. 1а, вставка) однозначно свидетельствует об отсутствии текстуры кристаллитов оксидов меди, формирующих наночастицы. Кроме оксидов меди в периферических областях наночастиц встречаются зерна ГЦК-NiO (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 0.41762$  нм [34]). ВРПЭМ-изображение одного такого зерна в проекции на плоскость (011) представлено на рис. 5е, а соответствующий двумерный спектр Фурье – на рис. 5ж.

*ПЭМ/ПРЭМ/ЭРМ высушенного порошка.* Образцы высушенного порошка, нанесенного на сетку в электронном микроскопе, представляли собой относительно большие конгломераты “слипшихся” наночастиц размером более 200 нм. Прозрачными для электронов областями оказались только края таких конгломератов. Одно из ВРПЭМ-изображений края конгломерата представлено на рис. 6а. Анализ изображений и ЭРМ

показали, что микроструктура конгломератов вблизи края близка к микроструктуре наночастиц золя, а именно представляет собой группы кристаллитов  $\text{Cu}_2\text{O}$ , моноклинной фазы  $\text{CuO}$  и ГЦК-NiO. Можно заметить, что размеры кристаллитов в конгломератах высушенного порошка изменились в большую сторону по сравнению с кристаллитами в наночастицах золя. Так, на рис. 6а квадратом показан ограненный кристалл  $\text{Cu}_2\text{O}$  с продольным размером более 20 нм, увеличенное изображение которого приведено на рис. 6б, а двумерный спектр Фурье, однозначно указывающий на принадлежность кристаллической решетки соединению  $\text{Cu}_2\text{O}$  в ориентации, параллельной [011], – на рис. 6в. Отметим, что рефлексы 100 в спектре Фурье появились как результат двойной дифракции. В [35] обсуждается вопрос о том, как морфология кристаллов  $\text{Cu}_2\text{O}$  зависит от условий формирования, а именно температуры, длительности синтеза и концентрации полимера. Обнаружено, что формированию октаэдрических частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  с гранями, параллельными {111}, способствует высокая концентрация полимера ПВП (выше 4.5 ммоль), а кубических кристаллов с гранями, параллельными {100}, – низкая концентрация полимера (0.5 ммоль), причем время реакции и температура не оказывают существенного влияния на морфологию кристаллов. В исследуемых в настоящей работе образцах форма кристаллитов  $\text{Cu}_2\text{O}$  представляет собой комбинацию призмы с пирамидой. Равномерный характер контраста призмы позволяет предположить, что ее грани параллельны плоскостям {100}. В свою очередь, грани пирамиды параллельны плоскостям {111}, причем относительная площадь поверхности призмы больше. Таким образом, можно предположить, что в процессе синтеза полимер взаимодействует со свободными поверхно-



**Рис. 5.** ВРПЭМ-изображение наночастиц золя (а), квадратами и цифрами выделены зерна  $\text{Cu}_2\text{O}$  (1),  $\text{CuO}$  (2), ГЦК- $\text{NiO}$  (3), показаны их увеличенные изображения (б, г, е) и соответствующие двумерные спектры Фурье (в, д, ж). На вставке – двумерный спектр Фурье от всех зерен, изображенных на рисунке.

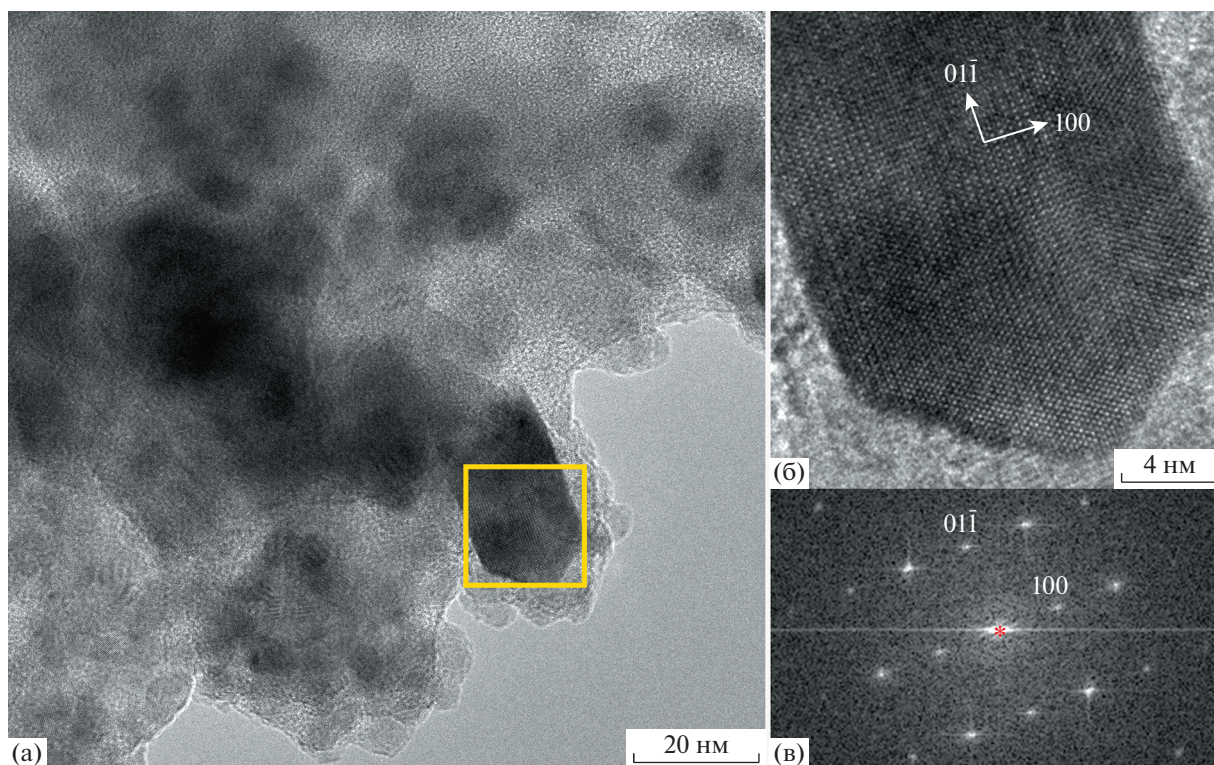


Рис. 6. ВРПЭМ-изображение края конгломерата кристаллитов высушенного образца (а), квадратом выделен кристалл  $\text{Cu}_2\text{O}$ , показаны его увеличенное изображение (б) и соответствующий двумерный спектр Фурье (в).

стями растущих кристаллов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и его концентрация неоднородно распределена по образцу.

Методами ПЭМ, электронной дифракции и ЭРМ обнаружить кристаллиты Cu или Ni не удалось. Возможно, они находятся в объеме конгломератов наночастиц, но, как было отмечено выше, их выявление из-за малых размеров и суперпозиции оказалось невозможным. Поэтому был применен метод РФА.

**РФА.** Дифрактограмма образца представлена на рис. 7. Отчетливо видны пики при значениях  $2\theta$ :  $12.2^\circ$ ,  $36.5^\circ$ ,  $38.6^\circ$ ,  $43.3^\circ$ ,  $50.5^\circ$ ,  $61.4^\circ$ ,  $74.2^\circ$ . Идентификация полученных экспериментальных данных с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF) показала следующие фазы в исследуемом образце: медь (ГЦК-Cu) – PDF 01-085-1326, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 0.3615$  нм [36]; куприт ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) – PDF 01-078-2076, пр. гр.  $Pn\bar{3}m$ ,  $a = 0.4267$  нм [37]; оксид меди (м-CuO) – PDF 01-089-2530, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 0.46839$ ,  $b = 0.34734$ ,  $c = 0.51226$  нм,  $\beta = 99.73^\circ$  [38] и оксид никеля (ГЦК-NiO) – PDF 01-089-7130, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 0.41944$  нм [39]. На рис. 7 сопоставлены значения углов  $2\theta$  и интенсивностей пиков дифрактограммы исследуемого образца и стандартных образцов (PDF). Сравнивая интенсивности рефлексов, можно

оценить массовое соотношение фаз в образце. Однако вследствие того, что рефлексы каждой из фаз накладываются (метод RIR весьма чувствителен к наложению рефлексов) и формируют суммарную интенсивность, однозначно идентифицировать и оценить процентное соотношение нельзя. Так, предполагая наличие четырех фаз (ГЦК-Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO, ГЦК-NiO), т.е. интерпретируя суммарную интенсивность вблизи значения  $2\theta = 43^\circ$  как наложение трех рефлексов: ГЦК-Cu 111  $2\theta = 43.3^\circ$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  200  $2\theta = 42.3^\circ$ , ГЦК-NiO 200  $2\theta = 43.1^\circ$  и вблизи  $2\theta = 36.5^\circ$  как сумму четырех рефлексов  $\text{Cu}_2\text{O}$  111  $2\theta = 36.4^\circ$ , м-CuO  $\bar{1}11$   $2\theta = 35.3^\circ$ , м-CuO 002  $2\theta = 35.5^\circ$ , ГЦК-NiO 111  $2\theta = 37.1^\circ$ , получили следующее соотношение:  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 23.8, ГЦК-Cu – 29.7, м-CuO – 12.9, ГЦК-NiO – 33.7 мас. %. То есть суммарное содержание меди и медных соединений около 66 мас. %. Отметим, что в случае наложения рефлексов программное обеспечение PDXL позволяет провести разделение пиков по предложенным фазам, т.е. разложить общий пик на составляющие. Конечно, в этом случае нельзя с высокой вероятностью утверждать, что соотношение фаз именно такое, однако эти данные были использованы для оценочных характеристик состава исследуемого образца. Содержание ГЦК-NiO по данным РФА отличается в большую сторону от данных ЭРМ, что,

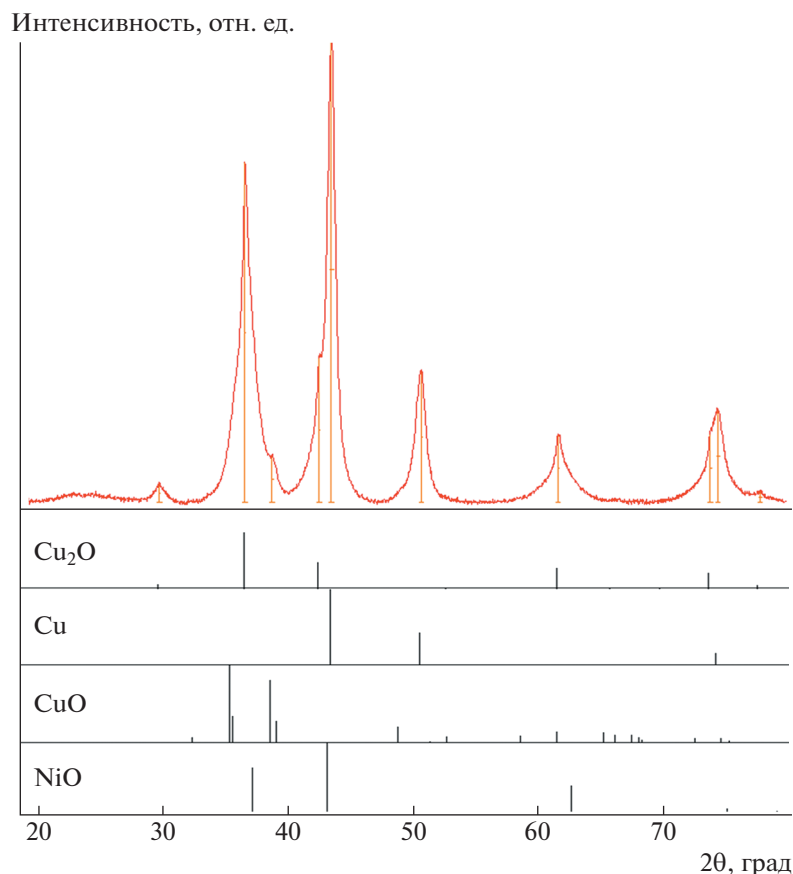


Рис. 7. Дифрактограмма образца и идентифицированные фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ .

возможно, связано с большей локальностью ЭРМ в сочетании с неравномерностью распределения никельсодержащих частиц. Заметим, что массовый состав композита, определенный методом РФА, ближе к расчетному, полученному по оценке реакций синтеза.

Таким образом, полученные в ходе комплексных исследований результаты позволяют предположить, что микроструктура конгломератов частиц построена по типу ядро–оболочка: медные частицы в окружении частиц оксидов меди и частицы и макромолекулы с более мелкими никельсодержащими частицами.

Благодаря особенностям частиц, такая система имеет широкий спектр применения в нефтехимической переработке, синтезе аммиака и в трехкомпонентном катализе, в частности, в качестве катализатора доокисления  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования наночастиц на основе меди и никеля, полученных методом восстановления солей в растворе с добавлением полимера, показали, что в золе содержатся дендритные структуры, состоящие из округлых поликристаллических на-

ночастиц размером 20–80 нм. Наночастицы состоят из кристаллитов оксидов меди. К внешней поверхности наночастиц присоединяются и кристаллиты  $\text{NiO}$ .

Порошок, полученный после центрифугирования и сушки, представляет собой относительно большие конгломераты наночастиц размером более 200 нм. РФА показал, что конгломераты состоят из кристаллитов фаз ГЦК- $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , м- $\text{CuO}$  и ГЦК- $\text{NiO}$ . По данным ПЭМ, электронной дифракции и ЭРМ кристаллиты, составляющие внешние слои, — это оксиды меди и никеля, причем размеры отдельных кристаллитов достигают 20 нм, т.е. в 2–4 раза больше, чем размеры кристаллитов в наночастицах золя. Кристаллиты  $\text{Cu}_2\text{O}$  в основном занимают внутреннюю часть наночастиц, а моноклинная фаза  $\text{CuO}$  — внешнюю. Результаты РФА указывают, что внутри конгломератов могут находиться частицы ГЦК- $\text{Cu}$ , образующие “ядро”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F-X. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 3722. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482>



2. *Ojha N.K., Zyryanov G.V., Majee A. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 353. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.004>
3. *Tamilvanan A., Balamurugan K., Ponappa K. et al.* // *Int. J. Nanosci.* 2014. V. 14. P. 1430001.  
<https://doi.org/10.1142/s0219581x14300016>
4. *Muneekeaw S., Chang K.-C., Kurniawan A. et al.* // *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* 2020 V. 107. P. 171.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.11.008>
5. *Aguilar M.S., Esparza R., Rosas G.* // *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin.* 2019. V. 29. P. 1510.  
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65058-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65058-2)
6. *Sonobe K., Tanabe M., Yamamoto K.* // *ACS Nano.* 2020. V. 14. № 2. P. 180.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07582>
7. *Qiwu W., Jianlong Y., Jingfang R. et al.* // *Catalysis Lett.* 1990. V. 4. P. 63.
8. *Hashemizadeh S.A., Biglari M.* // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2018. V. 29. P. 13025.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-9424-2>
9. *Yun Y.S., Park D.S., Yi J.* // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 3191.  
<https://doi.org/10.1039/C4CY00320A>
10. *Seemala C.M., Cai R., Kumar C.E. et al.* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 2. P. 2152.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03572>
11. *Kytsya A.R., Bazylyak L.I., Zavalij I.Yu. et al.* // *Appl. Nanosci.* 2021.  
<https://doi.org/10.1007/s13204-021-01742-6>
12. *Das S.K., Das A., Gaboardi M. et al.* // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 7629.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-86776-0>
13. *Mary J., Manikandan A., Kennedy L.J. et al.* // *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin.* 2014. V. 24. P. 1467.
14. *Ban I., Stergar J., Drogenik M. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 2254.
15. *Moganavally P., Suresh R., Deepa M.* // *Int. J. Chem-Tech Res.* 2015. V. 8. P. 109.
16. *Ferk G., Stergar J., Makovec D. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 648. P. 53.
17. *Park B.K., Jeong S., Kim D. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 311. P. 417.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.039>
18. *Kim M.H., Lim B., Lee E.P. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 4069.  
<https://doi.org/10.1039/B805913F>
19. *Saikova S.V., Vorob'ev S.A., Nikolaeva R.B. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. P. 1122.
20. *Feng Z.V., Lyon J.L., Croley J.S. et al.* // *J. Chem. Educ.* 2009. V. 86. № 3. P. 368.  
<https://doi.org/10.1021/ed086p368>
21. *Ostaeva G.Yu., Isaeva I.Yu., Grushina V.V. et al.* // *Polym. Sci. B.* 2018. V. 60. № 4. P. 455.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090418040085>
22. *Ostaeva G.Yu., Isaeva I.Yu., Morenko I.V. et al.* // *Polym. Sci. B.* 2019. V. 61. P. 254.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090419030096>
23. *Akpanbayev R.S., Mishra B., Baikonurova A.O. et al.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. P. 3150.
24. *Ban I., Stergar J., Drogenik M. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323 P. 2254.
25. *Stergar J., Ferk G., Ban I. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 576. P. 220.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.130>
26. *Xiao K., Qi X., Bao Z. et al.* // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. P. 1591.
27. *Moganavally P., Suresh R., Deepa M.* // *IOSR J. Appl. Chem. (IOSR-JAC).* 2014. V. 7. № 11. Ver. I. P. 34.
28. *Ferk G., Stergar J., Makovec D. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 648. P. 53.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.067>
29. *Lasemi N., Rupprechter G.* // *Catalysts.* 2020. V. 10. P. 1453.  
<https://doi.org/10.3390/catal10121453>
30. *Vivek S., Preethi S., Kumar T.H.V. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 816. P. 152608.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152608>
31. *Das S.K., Das A., Gaboardi M.* // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 7629.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-86776-0>
32. *Neuburger M.C.* // *Z. Phys.* 1930. B. 67. S. 845.
33. *Asbrink S., Norrby L.J.* // *Acta Cryst. B.* 1970. V. 26. P. 8.
34. *Kedesdy H., Drukalsky A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. P. 5941.
35. *Sui Y., Fu W., Yang H. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2010. V. 10. P. 99.  
<https://doi.org/10.1021/cg900437x>
36. *Swanson H.E., Tatge E.* // *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ.* 1953. V. 539. № 359. P. 1.
37. *Restori R., Schwarzenbach D.* // *Acta Cryst. B.* 1986. V. 42. P. 201.
38. *Calos N.J., Forrester J.S., Schaffer G.B.* // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 122. P. 273.
39. *Taylor D.* // *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 1984. V. 83. P. 5.