

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.74:546.98

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ Pd(II) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2023 г. Р. В. Борисов^{a, b, *}, О. В. Белоусов^{a, b}, М. Н. Лихацкий^a, А. М. Жижаев^a

^aИнститут химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

^bСибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: roma_boris@list.ru

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 15.06.2023 г.

Принята к публикации 16.06.2023 г.

Исследованы процессы контактного взаимодействия металлических порошков никеля с размером агрегированных частиц 300–400 нм с водными растворами палладия(II) в автоклавах при повышенных температурах в кислых и щелочных средах. Установлено, что при контакте металлического никеля с водными растворами хлорида палладия(II) в 0.01 М соляной кислоте при температурах 100 и 130°C в течение 15 мин концентрация ионов двухвалентного палладия снижается до нуля; процесс сопровождается частичным переходом никеля в раствор. Осадки представляют собой смесь металлических частиц никеля и палладия переменного состава. В случае контакта металлического никеля с растворами хлорида тетраамминпалладия(II) при температурах 160 и 170°C в среде 0.1 М гидроксида калия образуются металлические частицы палладия размером 5–25 нм на поверхности более крупных частиц никеля. Рентгеновской фотоэлектронной микроскопией установлено строение биметаллических частиц.

Ключевые слова: нанопорошки, никель, палладий, биметаллы, гидротермальный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X23600573, **EDN:** DJLNBV

ВВЕДЕНИЕ

Контролируемый синтез биметаллических наночастиц и создание функциональных материалов на основе цветных и благородных металлов с заданными структурными характеристиками, химическим составом и строением относятся к ключевым проблемам современного материаловедения [1–5]. Такие материалы получили широкое распространение в самых разных областях ввиду особенностей структуры и сочетания физико-химических свойств.

К сожалению, использование моно- и биметаллических наночастиц цветных металлов, таких как никель, железо, кобальт, обладающих ярко выраженными ферромагнитными свойствами, ограничено вследствие невысокой химической стойкости [6, 7]. Поверхностная модификация подобных материалов химически инертными благородными металлами (золото, серебро, палладий, платина, родий) позволяет эффективно снизить скорость процесса окисления магнитных металлических наноматериалов, что расширяет возможности их применения [8, 9]. Среди ключевых областей использования указанных материалов можно отметить создание магнитных сенсоров, систем запи-

си и хранения информации [10, 11], применение в каталитических процессах органического синтеза и переработки нефтепродуктов [12, 13], в биологии и медицине (например, адресная доставка лекарств, контрастные вещества для диагностической визуализации и др.) [14, 15], электрохимии и электронике [16, 17].

В настоящее время для синтеза моно- и биметаллических наночастиц используют широкий спектр методов: осаждение из газовой фазы, совместное осаждение, золь-гель процесс, синтез в обратных мицеллах, термическое разложение двойных комплексных солей, цементацию, гидротермальный способ и другие [18–26]. Среди многообразия методов получения широкое распространение получило химическое восстановление из растворов соответствующих солей [22–27]. Наиболее часто синтез проводят в открытых системах в восстановительной среде в присутствии стабилизирующих агентов. Например, никель в виде наночастиц может быть синтезирован восстановлением солей в присутствии полиакрилатов натрия гидразингидратом [24] или тетрагидроборатом натрия [25–27]. Варьируя концентрацию стабилизатора и температуру процесса, можно получить ча-

стицы металла необходимого размера. В работе [27] синтезированы биметаллические частицы никель-золото с размерами ядра никеля 6–10 нм, покрытые слоем золота толщиной 1–2 нм. Материал получен восстановлением раствора сульфата никеля сверхстехиометрическим количеством тетрагидридобората натрия, а затем покрыт слоем золота цементацией.

Ввиду того, что наиболее часто восстановителем является газообразный водород, выделяющийся в ходе химических процессов, предпочтительнее использовать закрытые системы. Проведение процессов в автоклавах позволяет эффективно применять реагенты, практически не превышая стехиометрические соотношения, стандартизировать условия экспериментов и, что наиболее важно, снижать негативную нагрузку на окружающую среду [28–33]. Автоклавные процессы активно используются не только в гидрометаллургии цветных и благородных металлов, но и в биологических и химических исследованиях [28]. Например, ультратонкие частицы металлического никеля могут быть получены в закрытых системах при температурах $>110^{\circ}\text{C}$ [28, 30–32]. Так, в работе [31] соль никеля восстанавливали гидратом гидразина в присутствии поверхностно-активных веществ и щелочи в тефлоновом автоклаве. В [32] исследовано восстановление $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до ультрадисперсного металлического никеля с размером частиц 10 нм в гидротермальных условиях этиленгликолем при температуре $\sim 160^{\circ}\text{C}$ без загрязнения окружающей среды [32]. В работе [33] был проведен процесс восстановления никеля гидразином под действием микроволнового излучения при 100 и 140°C в водно-этиленгликолевой смеси в присутствии стабилизирующего агента, который оказывает существенное влияние на морфологию и магнитные свойства продукта.

Таким образом, химические методы, в том числе гидротермальные с использованием автоклавных технологий, перспективно использовать для получения биметаллических функциональных материалов на основе цветных и благородных металлов. Представляет интерес разработка методов синтеза биметаллических частиц Ni-Pd , не загрязненных стабилизирующими агентами и побочными продуктами синтеза.

Цель настоящей работы – исследование процессов формирования и установление особенностей строения биметаллических частиц никеля-палладия, образующихся в результате контакта порошков высокодисперсного никеля с растворами палладия(II) в гидротермальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “х. ч.”, PdCl_2 “ч.”, соляную кислоту “ос. ч. 20–4”, аммиак вод-

ный “ос. ч. 23–5”, гидроксид калия “х. ч.”, 64% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “х. ч.”, аргон газообразный высокой чистоты. Эксперименты проводили в лабораторных кварцевых и фторопластовых автоклавах объемом 30–45 см³, конструкция которых описана в работах [34–37]. Хлорид тетраамминпалладия(II) синтезировали по методике, представленной в работе [36].

Синтез исходных высокодисперсных металлических порошков никеля осуществляли восстановлением щелочных растворов $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гидразингидратом при температуре 110°C по методике, детально изложенной в работе [29].

Изучение растворимости высокодисперсных порошков никеля в растворах соляной кислоты различной концентрации проводили по следующей схеме. В кварцевый автоклав вливали определенный объем раствора соляной кислоты требуемой концентрации. Во фторопластовую чашечку, которую закрепляли на внутренней поверхности крышки автоклава, помещали требуемую навеску порошка никеля (обычно 100 мг). Через раствор с помощью капилляра в течение 1 ч пропускали аргон. Барботирование и герметизацию автоклава осуществляли в боксе, который заполняли аргоном. Затем автоклав в вертикальном положении вставляли в отверстие вала воздушного термостата, нагретого до заданной температуры (100 или 130°C). После прогрева реактора до необходимой температуры (40 мин) включали перемешивание, обеспечивая смешение твердой фазы и раствора. После термостатирования автоклав охлаждали проточной водой и разбирали. Аликвоту раствора отбирали для анализа, а осадок промывали деионизированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и сушили при температуре 100°C под вакуумом.

Формирование биметаллических частиц в результате взаимодействия металлического никеля с водными растворами палладия(II) проводили по аналогичной схеме. В кварцевый автоклав заливали свежеприготовленный раствор, полученный растворением навески хлорида палладия в соляной кислоте (обычно 0.01 моль/л) с добавлением хлорида калия до концентрации по хлорид-иону 0.1 моль/л. Добавление хлорида калия позволяло сохранить состояние палладия(II) в виде комплексного иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

Другой способ получения биметаллических частиц Ni-Pd – разложение хлорида тетраамминпалладия(II) в щелочных средах при температурах 160 – 180°C . Данный подход был реализован в работах [35, 37] для формирования наночастиц металлов платиновой группы (Pd , Pt , Pt-Pd , Ir-Pd) на углеродных подложках. Для этого во фторопластовый реактор помещали навеску порошка металлического никеля, заливали 20 мл раствора, приготовленного растворением навески хлорида тетраамминпалладия(II) в 0.1 М растворе KOH ,

затем продували систему аргоном и герметизировали. Автоклав помещали в нагретый до заданной температуры термостат на 40 мин и включали перемешивание в вертикальной плоскости. После эксперимента автоклав разбирали, жидкую фазу отбирали на анализ, а твердую многократно промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C.

Рентгеновские дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ от 30° до 90° с шагом 0.02° на настольном дифрактометре Proto AXRD (Proto Manufacturing, Канада) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения с накоплением в точке 3 с.

Исследование морфологических особенностей частиц проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборах TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 70 (Bruker, Германия) и S5500 (Hitachi, Япония). При помощи рентгеноспектрального микроанализа оценивали равномерность распределения частиц по носителю и их морфологию.

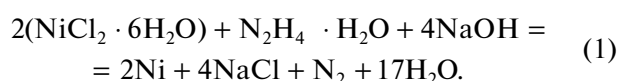
Регистрацию изотерм адсорбции азота для исследуемых материалов проводили на анализаторе ASAP-2420 (Micromeritics, USA) при 77 К. Расчет удельных поверхностей осуществляли с использованием модели БЭТ.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры записывали на спектрометре SPECS с полусферическим энергоанализатором RHOIBOS 150 MCD9 при возбуждении монохроматизированным $\text{MgK}\alpha$ -излучением анода рентгеновской трубки (1253.6 эВ) при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ для обзорных спектров или 8 эВ (узкие сканы). Обработку спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS. Максимум спектра C1s (285.0 эВ) углеводородных загрязнений был использован для коррекции электростатической подзарядки. Спектры $\text{Pd}3d_{5/2, 3/2}$ после вычитания нелинейного фона по Ширли аппроксимировали дублетами асимметричной гаусс-лоренцевой формы (параметры $\alpha = 1.1$, $\beta = 2.4$ и $\mu = 40$) со спин-орбитальным расщеплением 5.3 эВ и отношением интенсивностей 0.68 и 0.75 соответственно.

Содержание ионов никеля и палладия в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез исходных порошков металлического никеля в необходимом для работы количестве (10 г) проводили по ранее разработанной методике [29] при 110°C путем восстановления растворов хлорида никеля гидразин-гидратом в закрытых системах и последующего объединения материалов. Процесс получения никеля(0) в указанных условиях схематично может быть записан в виде уравнения:

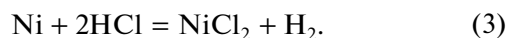


Согласно данным рентгенофазового анализа, твердая фаза представляет собой металлический никель с небольшим количеством (<1%) гидроксида никеля. Ранее в работе [29] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что несколько атомных слоев гидроксида покрывают ядро металлического никеля. По данным сканирующей электронной микроскопии, материал представлен частицами сферической формы с диаметром ~100–120 нм, которые агрегированы в более крупные образования размером 300–400 нм. Удельная поверхность материала составляет 8 м²/г. Все дальнейшие эксперименты проводили с использованием порошка никеля(0) с указанными выше структурными характеристиками.

Ввиду того, что в водных растворах хлористоводородной кислоты происходит растворение порошков металлического никеля, необходимо подобрать условия, которые позволят удалить поверхностные пленки окисленного никеля в соответствии с реакцией (2):



и не допустить значительного перехода в раствор металлического никеля, сопровождаемого выделением водорода (3):



Проведены эксперименты (табл. 1) по исследованию взаимодействия никеля с растворами соляной кислоты разной концентрации при температурах 100 и 130°C. С целью исключения процессов окисления никеля кислородом воздуха:



в автоклаве создавали инертную атмосферу.

Оптимальная концентрация соляной кислоты составляла не более 0.01 моль/л, что согласуется с расчетными данными. При такой концентрации соляной кислоты и температуре 130°C в раствор переходит <12% никеля, pH раствора смещается в нейтральную область. Процесс растворения никеля протекает в первые 15 мин, дальнейшее увеличение времени приводит к незначительным изменениям.

Взаимодействие металлического никеля с растворами Pd(II) в кислых средах

В предыдущих работах на примере систем Au–Pd, Au–Pt и других [34, 35, 38] было показано, что более электроположительным металлом можно восстанавливать благородные металлы из их водных растворов комплексных соединений. В результате формируются биметаллические частицы

Таблица 1. Доля растворенного никеля в зависимости от условий проведения автоклавных экспериментов (в атмосфере аргона)

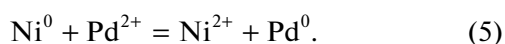
№ опыта	Условия экспериментов			α , %
	t , °C	τ , мин	C_{HCl} , моль/л	
1	100	15	0.001	3.3
2		30	0.001	3.4
3		60	0.001	3.9
4		120	0.001	4.0
5	130	15	0.1	98.1
6		60	0.1	100
7		15	0.01	7.6
8		60	0.01	12.8
9		15	0.001	5.5
10		60	0.001	7.3

Примечание. α – растворимость никеля.

Таблица 2. Изменение мольного соотношения $n(\text{Ni/Pd})$ в зависимости от условий проведения реакции контактного взаимодействия металлического никеля (100 мг) с хлоридом палладия(II) в 0.01 М растворе соляной кислоты

№ образца	Исходные условия				Твердая фаза после опыта
	t , °C	τ , мин	PdCl_2 , ммоль	$n(\text{Ni/Pd})$	
1	100	60	0.28	6.0	4.7
2		60	0.14	12.0	10.4
3		60	0.07	24.0	22.0
4	130	15	0.23	7.5	6.0
5		60	0.23	7.5	6.0
6		15	0.28	6.0	4.5
7		60	0.28	6.0	4.5

различного строения и заданного состава. Следует ожидать, что металлический никель будет восстанавливать Pd(II) из растворов:



Однако, в отличие от благородных металлов, расположенных в ряду напряжений правее водорода, никель в кислых средах способен растворяться с выделением водорода, который, в свою очередь, восстанавливает металлы платиновой группы. Поэтому эксперименты проводили при низких концентрациях соляной кислоты в растворе, чтобы предпочтительным был процесс контактного восстановления (цементации) палладия(II) металлическим никелем.

В табл. 2 приведены условия экспериментов и данные о составе осадков, полученных в результате процесса (5). В ходе гидротермальной обработки происходит растворение металлического никеля и восстановление палладия(II) до металла. Состав продуктов был рассчитан сведением

материального баланса количеств металлов в твердой и жидкой фазах. Процесс (5) при температуре 130°C протекает количественно уже в первые 15 мин. Варьируя начальные мольные соотношения ($n(\text{Ni/Pd})$), можно формировать осадки необходимого состава.

На рис. 1а приведены рентгеновские дифрактограммы продуктов взаимодействия металлического никеля с ионами двухвалентного палладия в солянокислых растворах в гидротермальных условиях. Рефлексы на дифрактограммах соответствуют двум фазам индивидуальных металлов: никеля (параметр решетки $a = 0.3524$ нм, JCPDS 65-2865) и палладия ($a = 0.3889$ нм, JCPDS 89-4897). Образование твердых никель-палладиевых растворов в указанных условиях не зафиксировано. Проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния с использованием уравнения Шеррера [42]. Размер кристаллитов палладия составил ~20 нм, а металлического никеля – ~30 нм.

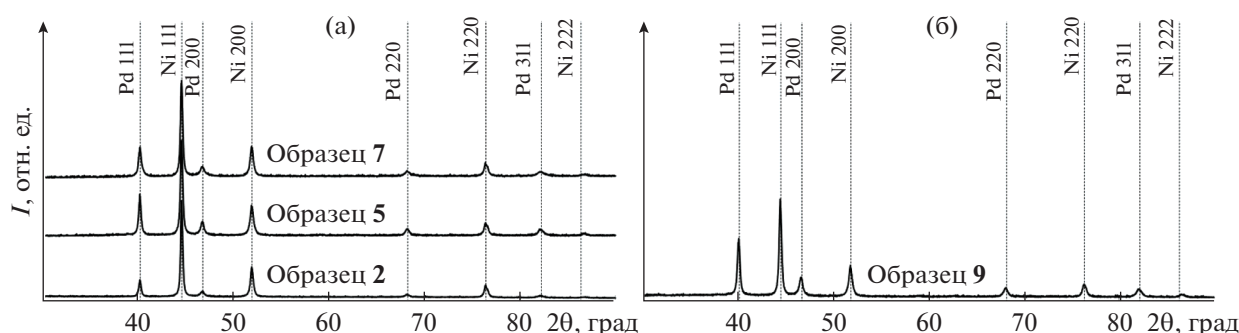


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм образцов: а – материалы, полученные контактным восстановлением палладия(II) металлическим никелем (образцы **2**, **5**, **7**, табл. 2); б – материал, полученный восстановлением хлорида тетраамминпалладия(II) на металлическом никеле при 170°C (образец **10**, табл. 3).

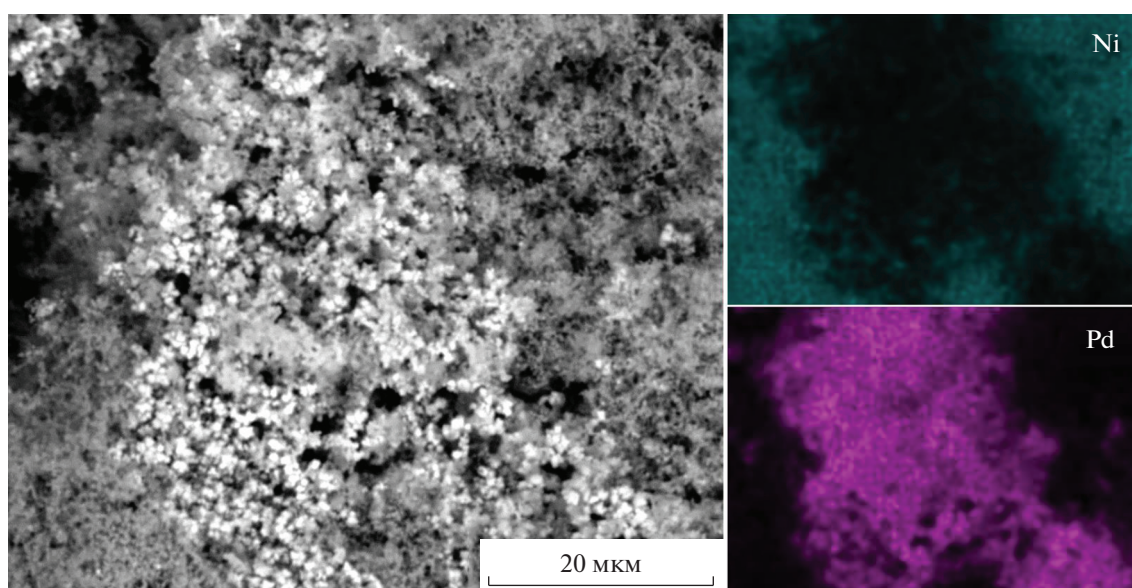


Рис. 2. СЭМ-изображение и карты распределения элементов согласно микрорентгеноспектральному анализу (образец **1**, табл. 2).

На рис. 2 приведены результаты элементного картирования типичного материала (образец **1**, табл. 2), полученного цементацией. Распределение палладия по исходному никелю неравномерно, при этом отдельно лежащие компактные частицы палладия не обнаружены. Разделить материал на магнитную и немагнитные фракции в слабом магнитном поле невозможно: частицы никеля и палладия прочно соединены. При большем увеличении обнаружено (рис. 3а), что материал (образец **1**, табл. 2) представляет собой смесь частиц преимущественно сферической формы.

На рис. 4 представлены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры до и после травления ионами Ag^+ для образцов с различным мольным соотношением Ni/Pd (образцы **1** и **3**, табл. 2). Соотношение поверхностной концентрации никеля к палладию в образце **1** составило 5 : 1, а после

травления Ag^+ в течение 5 мин оно снизилось до 4.1 : 1. Поверхностный состав хорошо коррелирует с объемным составом образца. Данный факт, по всей видимости, обусловлен тем, что материал представляет собой смесь достаточно крупных агрегатов никеля и палладия. Модель “ядро никеля—оболочка палладия” в этом случае не реализуется. Аналогичная ситуация наблюдается и в образце **3** (табл. 2). Поверхностное соотношение Ni/Pd составило 24 : 1, а после травления ионами Ag^+ — 18 : 1 (при объемном соотношении 22 : 1). Некоторое увеличение поверхностной концентрации палладия наряду с небольшим увеличением интенсивности линии $\text{Ni}2p$ может быть интерпретировано как экранирование крупными частицами Ni более тонких частиц Pd, ориентированных в сторону подложки. К тому же частицы никеля, обла-

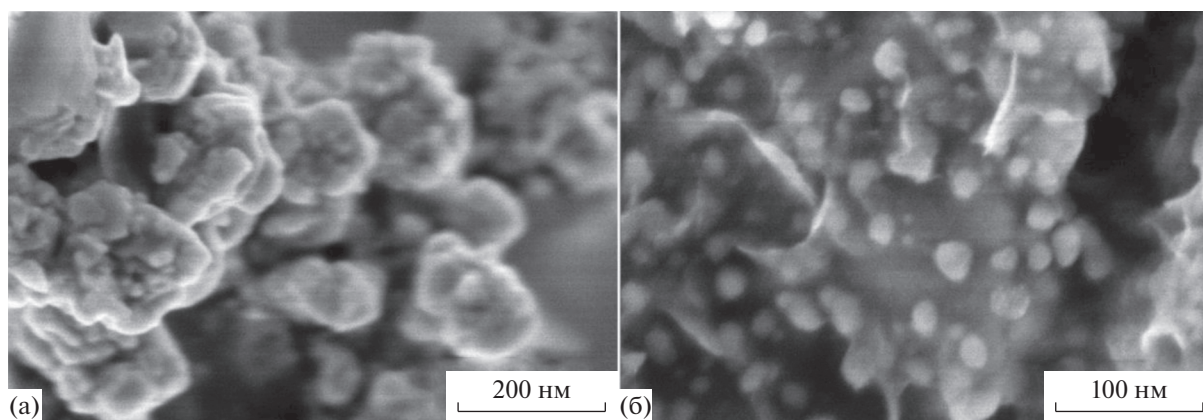


Рис. 3. СЭМ-изображение материалов: а – образец 1, табл. 2; б – образец 10, табл. 3.

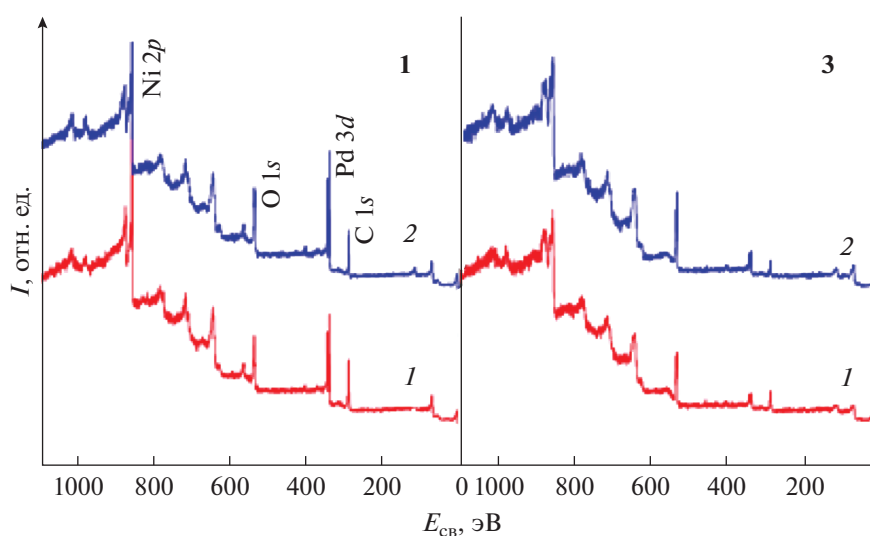
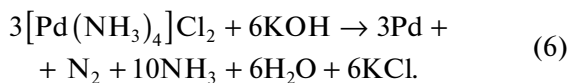


Рис. 4. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры материалов до (1) и после (2) травления ионами аргона в течение 5 мин 2.6 кВ для образцов, полученных контактным восстановлением (табл. 2).

дающие более низкой атомной массой, могут травиться ионами аргона более селективно.

*Взаимодействие металлического никеля
с щелочными растворами $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$*

В работах [36, 37] были изучены процессы восстановления хлорида тетраамминпалладия(II) внутрисферным аммиаком при температурах $\geq 170^\circ C$ в растворе 0.05–0.1 М гидроксида калия до наноразмерных металлических частиц палладия:



При добавлении в систему высокодисперсного никеля процесс восстановления аммиачно-хлоридного комплекса внутрисферным аммиаком протекает на его поверхности аналогично, как и в случае

добавления углеродного носителя [37]. При этом никель в указанных условиях не растворяется (концентрация в растворе после экспериментов ниже предела обнаружения (<0.1 мг/л)). Восстановление хлорида тетраамминпалладия(II) протекает количественно, что позволяет получать материалы с заданным содержанием металла (табл. 3). Попытка снизить температуру до $150^\circ C$ с целью замедления процессов возможного укрупнения частиц палладия приводит к неполному его восстановлению (остаточная концентрация в растворе 75 мг/л), поэтому дальнейшие эксперименты проводили при температурах 160 и $170^\circ C$. Полученные таким способом образцы состоят из двух металлических фаз: палладия и никеля (рис. 1б). Изменения уширения пиков никеля по сравнению с исходным материалом не наблюдается. Этот факт свидетельствует об отсутствии в данных условиях

Таблица 3. Условия экспериментов автоклавного взаимодействия металлического никеля (100 мг) с раствором хлорида тетраамминпалладия(II) в среде 0.1 М гидроксида калия

№ образца	$t, ^\circ\text{C}$	τ , мин	Твердая фаза после опыта
			$n(\text{Ni}/\text{Pd})$
8	160	240	3.5
9	170	120	3.4
10	170	240	3.5
11	170	240	10.5

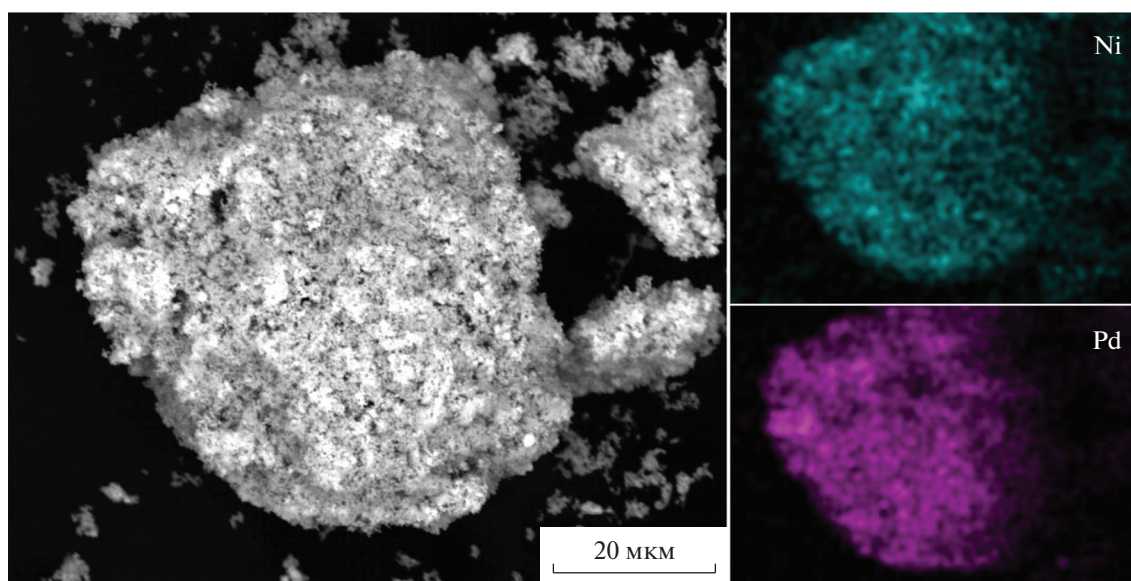
заметных эффектов укрупнения никелевых частиц, поэтому и не фиксируются твердые растворы замещения, что подтверждает описанный в работе [38] механизм их образования. Размер областей когерентного рассеяния палладия, рассчитанный из уширения рефлекса в направлении (111) по формуле Шеррера, составил 17 нм.

Электронно-микроскопические исследования с рентгеноспектральным анализом (рис. 5) показали, что палладий равномерно распределен по поверхности никеля с атомным содержанием ~20–30%. Сканирующей электронной микроскопией высокого разрешения (рис. 36) установлено, что частицы палладия имеют размеры 5–25 нм и равномерно распределены по поверхности более крупных частиц никеля.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 6), поверхностное отношение Ni/Pd для образца **10** (табл. 3), рассчитанное из обзорных спектров, составляет 1.07, что существенно отличается от объемного мольного отношения (3.5). После травления ионами Ag^+ в

течение 5 мин поверхностное отношение Ni/Pd практически не меняется и составляет 1.02. Существенное отличие поверхностного и объемного атомных отношений Ni/Pd подтверждает факт покрытия частиц никеля тонкими частицами палладия, что согласуется с результатами сканирующей микроскопии высокого разрешения (рис. 36).

Согласно рентгеновским фотоэлектронным спектрам высокого разрешения (рис. 6б), спектры 2*p*-линии никеля до травления представлены преимущественно окисленными формами, а после травления Ag^+ преобладает вклад металлической составляющей (энергия 852.9 эВ) [29, 39, 40]. По всей видимости, поверхность никеля в процессе нанесения палладия и последующей сушки материала несколько окисляется, что согласуется с данными для исходного никеля [29], когда металлический никель покрыт несколькими атомными слоями окисленных форм. Линия $\text{Pd}3d_{5/2, 3/2}$ (рис. 6в) до и после травления идентична по форме и подгоняется одной асимметричной компонентой

**Рис. 5.** СЭМ-изображение и карты распределения элементов для образца, полученного взаимодействием металлического никеля с раствором хлорида тетраамминпалладия(II) в 0.1 М КОН (170°C, 240 мин).

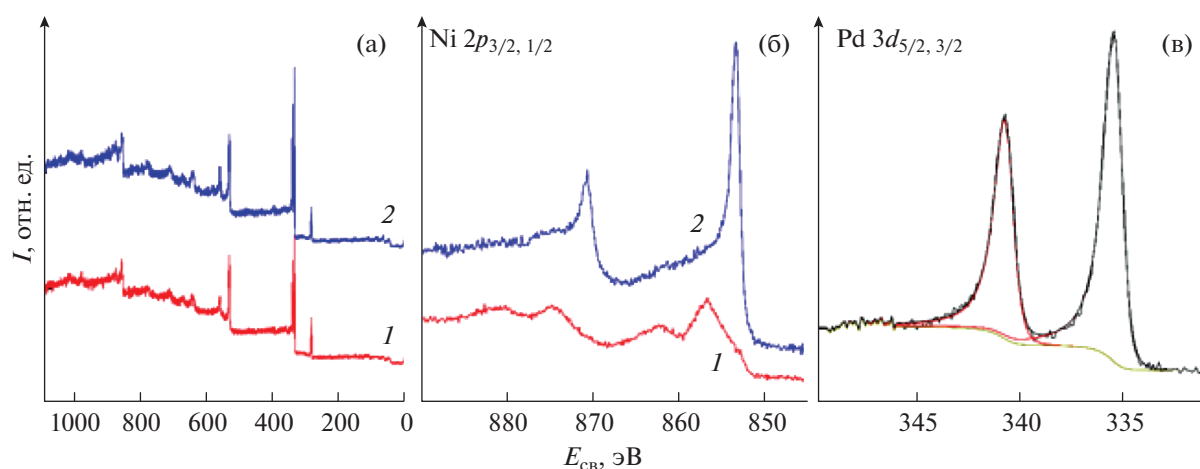


Рис. 6. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (образец **10**, табл. 3): а — обзорные до (1) и после (2) травления ионами аргона в течение 5 мин; б, в — линии высокого разрешения Ni2p (б) и Pd3d (в).

с энергией связи 335.4 эВ, что подтверждает нахождение палладия в металлической форме [37, 41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процессы восстановления комплексных соединений палладия(II) из кислых и щелочных растворов в гидротермальных условиях в присутствии высокодисперсного металлического никеля. Восстановление палладия(II) из солянокислых растворов металлическим никелем протекает количественно за 15 мин при температуре 130°C. Образующиеся частицы палладия расположены неравномерно относительно никеля. Материал представлен индивидуальными металлическими фазами: никеля и палладия. Поверхностное атомное отношение Ni/Pd для таких образцов коррелирует с объемным, что говорит о хаотичном распределении металлов, т.е. структура ядро никеля—оболочка палладия в данных условиях синтеза не реализуется — материал представляет собой сростки палладия(0) и никеля(0).

При контакте дисперсного порошка никеля с растворами хлорида тетраамминпалладия(II) в среде 0.1 М гидроксида калия в автоклаве (170°C) образуются металлические частицы палладия размером 5–25 нм на поверхности более крупных частиц никеля. Распределение никеля и палладия равномерно. Поверхностное атомное отношение Ni/Pd, рассчитанное из рентгеновских фотоэлектронных обзорных спектров, значительно выше, чем объемное, что наряду с данными сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения подтверждает строение биметаллических частиц — по поверхности крупных частиц никеля расположены наноразмерные частицы металлического палладия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jia M., Choi C., Wu T.S. et al. // Chem. Sci. 2018. V. 9. № 47. P. 8775. <https://doi.org/10.1039/C8SC03732A>
2. Ali S., Sharma A.S., Ahmad W. et al. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2021. V. 51. № 5. P. 454. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1743964>
3. Jamila N., Khan N., Bibi A. et al. // J. Chem. 2020. V. 13. № 8. P. 6425. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2020.06.001>
4. Gour A., Jain N.K. // Artificial Cells, Nanomedicine, Biotechnol. 2019. V. 47. № 1. P. 844. <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1577878>
5. Liu C.H., Liu R.H., Sun Q.J., Chang J.B. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 14. P. 6356. <https://doi.org/10.1039/C4NR06855F>
6. Soloveva A.Y., Eremenko N.K., Obraztsova I.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 444. <https://doi.org/10.1134/S0036023618040204>
7. Schnedlitz M., Fernandez-Perea R., Knez D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 32. P. 20037. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05765>
8. Chen D., Liu S., Li J., Zhao N. et al. // J. Alloys Compoun. 2009. V. 475. P. 494. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.115>

9. Almeida C.V., Tremiliosi-Filho G., Eguiluz K.I., Salazar-Banda G.R. // J. Catalysis. 2020. V. 391. P. 175.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.024>
10. Spasova M., Salgueiriño-Maceira V., Schlachter A. et al. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. № 21. P. 2095.
<https://doi.org/10.1039/B502065D>
11. Correa-Duarte M.A., Grzelczak M., Salgueiriño-Maceira V. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 41. P. 19060–19063.
<https://doi.org/10.1021/jp0544890>
12. Yin W., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A. et al. // Energies. 2020. V. 13. № 1. P. 285.
<https://doi.org/10.3390/en13010285>
13. Bumagin N.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. P. 832.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222050127>
14. Srinoi P., Chen Y.-T., Vittur V., Marquez M., Lee T. // Appl. Sci. 2018. V. 8. P. 1106.
<https://doi.org/10.3390/app8071106>
15. Maduraiveeran G., Rasik R., Sasidharan M., Jin W. // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 808. P. 259.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.12.027>
16. Šuljagić M., Stanković D., Mirković M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. Suppl. 1. P. S13.
<https://doi.org/10.1134/S003602362260201X>
17. Sun J., Yang F., Zhao D. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 6860.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b00434>
18. Sopoušek J., Kryštofová A., Premović M. et al. // Calphad. 2017. V. 58. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.05.002>
19. Fedorov P.P., Popov A.A., Shubin Y.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 2018.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601453>
20. Jia F.L., Zhang L.Z., Shang X.Y., Yang Y. // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 5. P. 1050.
<https://doi.org/10.1002/adma.200702159>
21. Senapati S., Srivastava S.K., Singh S.B., Mishra H.N. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 14. P. 6899.
<https://doi.org/10.1039/C2JM00143H>
22. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 2127.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601349>
23. Ioni Y.V., Chentsov, S.I., Sapkov I.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1711.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601076>
24. Vorobyev A.M., Titkov A.I., Logutenko O.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. P. 430.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222030100>
25. Yousefi S.R., Ghanbari D., Salavati-Niasari M. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2016. V. 27. P. 1244.
<https://doi.org/10.1007/s10854-015-3882-6>
26. Gubin S.P., Koksharov Y.A., Khomutov G.B. et al. // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 6. P. 489.
27. Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Bogomyakov A.S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 1. P. 1008.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07897>
28. Shafique M.K., Muhmood T., Lin S. et al. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 10. P. 108001.
29. Belousov O.V., Borisov R.V., Belousova N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1463.
<https://doi.org/10.1134/S003602362110003X>
30. Fesik E.V., Buslaeva T.M., Mel'nikova T.I. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 12. P. 1299.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518120038>
31. Du H., Wang Y., Yuan H. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 196. P. 84.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.190>
32. Zhang F., Chen Y., Zhao J. et al. // Chem. Lett. 2004. V. 33. № 2. P. 146.
<https://doi.org/10.1246/cl.2004.146>
33. Kashid S. B., Raut R.W., Malghe, Y.S. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 170. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.014>
34. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 308.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030038>
35. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 1474.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3242-z>
36. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1623.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620100034>
37. Borisov R.V., Belousov O.V., Likhatski M.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 1164.
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3517-z>
38. Belousov O.V., Belousova N.V., Sirotina A.V. et al. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 11697.
<https://doi.org/10.1021/la202686x>
39. Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R.S. et al. // Surf. Sci. 2006. V. 600. № 9. P. 1771.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.041>
40. Lenglet M., Hochu F., Durr J., Tuilier M.H. // Sol. St. Comm. 1997. V. 104. P. 793.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)00273-1](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00273-1)
41. Jenks C.J., Chang S.L., Anderegg J.W. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 6301.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.6301>
42. Patterson A.L. // Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 978.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>