САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Канева Мария Витальевна

Послойный синтез наночастиц Pt(0), Ru(0) и гидратированных двойных оксидов, содержащих Ir(III,IV), Rh(III) или Ru(IV) и ряд переходных металлов, и изучение их практически важных свойств

Научная специальность 1.4.15. Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Толстой Валерий Павлович

Санкт-Петербург

2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 12

1.1. Водные растворы хлоридов Pt(IV), Ru(III, IV), Rh(III) и Ir(IV) как реагенты для послойного синтеза наноразмерных материалов 12

1.2. Методы послойной химической сборки наноматериалов с использованием водных растворов реагентов 19

1.3. Физико-химические свойства и методы синтеза сложных оксидов Ru(IV), Rh(III) и Ir(III, IV) 25

1.4. Физико-химические свойства и методы синтеза наночастиц Ru(0) и Pt(0) 31

1.5. Основные области практического применения тонкослойных структур соединений благородных металлов 35

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 39

2.1. Методики стандартизации поверхности подложек 39

2.2. Методики приготовления растворов реагентов 40

2.3. Методики послойного синтеза 41

2.4. Физические методы исследования синтезированных соединений 43

2.5. Методики исследования электрохимических свойств синтезированных соединений 44

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 48

3.1. Послойный синтез гидратированных двойных оксидов, содержащих Ir(III,IV), Rh(III) или Ru(IV) и ряд переходных металлов 48

3.1.1. Синтез $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$ с использованием в качестве реагентов раствора $Cu(CH_3COO)_2$ и коллоидного раствора, содержащего наночастицы $IrO_x \cdot nH_2O$ 48

3.1.2. Синтез $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$ с использованием в качестве реагентов раствора SnF_2 и коллоидного раствора, содержащего наночастицы $IrO_x \cdot nH_2O$ 54

3.1.3. Синтез $Rh_{0,2}MnO_y \cdot nH_2O$ с использованием в качестве реагентов растворов $Mn(CH_3COO)_2$ и $Na_3[Rh(OH)_6]$ 59

3.1.4. Синтез $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$ с использованием в качестве реагентов раствора $Mn(CH_3COO)_2$ и раствора смеси солей $RuOHCl_3$ и NaClO 64

3.1.5. Синтез $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$ с использованием в качестве реагентов раствора $Ni(CH_3COO)_2$ и раствора смеси солей $RuOHCl_3$ и NaClO 69

3.2. Синтез методом ионного наслаивания наночастиц Pt(0) и Ru(0)..... 75

3.2.1. Синтез наночастиц Pt(0) с использованием в качестве реагентов растворов Na_2PtCl_6 и $NaBH_4$..... 75

3.2.2. Синтез наночастиц Ru(0) с использованием в качестве реагентов растворов $RuCl_3$ и $NaBH_4$ 81

3.3. Синтез методом ионного наслаивания мультислоев [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k* с использованием в качестве реагентов растворов $CoCl_2$, Na_2PtCl_6 и $NaBH_4$..... 87

3.4. Изучение морфологии слоев платины, полученных на поверхности никеля при его контакте с водным раствором H_2PtCl_6 в результате реакции гальванического замещения..... 97

3.5. Изучение практически важных свойств синтезированных соединений..... 100

3.5.1. Примеры применения микросвитков платины в качестве микромоторов для движения в водных растворах H_2O_2 и подложек для получения спектров комбинационного рассеяния света в условиях усиления сигнала поверхностью.... 100

3.5.2. Изучение электрохимических свойств нанослоев $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$ и $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$ в составе электродов суперконденсаторов с электролитом на основе водного раствора Na_2SO_4..... 104

3.5.3. Изучение электрокаталитических свойств нанослоев $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$, $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$, [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k* и наночастиц Pt(0), Ru(0) в реакциях выделения водорода и кислорода при электролизе воды в кислой и щелочной областях 107

Основные результаты и выводы 122

Благодарности 125

Список сокращений..... 126

Список литературы 127

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важным направлением в препаративной химии твердого тела является разработка новых методов синтеза наночастиц и нанослоев неорганических соединений, в том числе, соединений благородных металлов, которые находят широкое применение при изготовлении устройств электрохимической энергетики, катализаторов, солнечных элементов, газовых и жидкостных сенсоров, термодатчиков, электрохромных и фотохромных материалов и др. Благодаря своим уникальным свойствам, они используются в аэрокосмической, автомобильной, химической, энергетической, электротехнической и электронной промышленности, а также в медицине.

Главной проблемой использования благородных металлов на практике безусловно является их высокая стоимость. В связи с чем предпринимаются многочисленные попытки, направленные на снижения их расхода, в том числе и путем использования в различных изделиях не блочных благородных металлов, а различного типа тонкослойных и наноразмерных. При создании таких наноматериалов следует учитывать и особенности их синтеза, в частности, среди возможных методов предпочтение обычно отдают экономически и энергетически не затратным и экологически безопасным. Стоит отметить, что многие из известных на сегодняшний день стратегий синтеза не полностью отвечают указанным требованиям, поэтому до сих пор проблема получения наноматериалов, содержащих благородные металлы, остается во многом открытой.

Примечательно, что за последние два десятилетия было приложено много усилий для разработки новых более экономичных и надежных стратегий синтеза наночастиц и нанослоев, используемых в материалах с настраиваемыми физико-химическими свойствами, а также биохимическими функциональными возможностями. Недавняя интеграция нанотехнологий и материаловедения привела к разработке новых нанокомпозитных материалов с улучшенными каталитическими, электрическими, оптическими и другими свойствами. Наноразмерные частицы различных неорганических соединений нашли достойное применение в составе многих наноматериалов из-за их уникальной морфологии и зависящих от размера свойств, которые существенно отличаются от их объемных аналогов. Основными задачами в области получения таких наноматериалов являются обоснование условий их

контролируемого синтеза и создание научных основ технологий производства таких наноматериалов в составе высокоэффективных устройств различного типа.

Анализ литературы в области препаративной химии подобных соединений показывает, что в последнее время все большее внимание стало уделяться их так называемому послойному синтезу, в том числе, с использованием растворов реагентов по методикам послойной химической сборки. Ранее на примерах синтеза многих соединений было показано, что применение подобных подходов дает возможность более прецизионно контролировать морфологические параметры наносимых слоев, проводить синтез в наиболее мягких условиях и с использованием легкодоступных реагентов, наносить покрытия на подложки сложной формы и т.д. Одним из методов послойного синтеза является так называемый метод Ионного Наслаивания (ИН), который основан на последовательной и многократной обработке подложек растворами солей металлов без использования специальных растворов полиэлектролитов. Данное обстоятельство открывает, по нашему мнению, перед препаративной химией новые возможности. Причем, ранее данный метод фактически не использовался при получении покрытий, содержащих благородные металлы (за исключением Au и Ag).

Целью настоящей работы являлось обоснование условий послойного синтеза на поверхности никеля (а для ряда составов и титана) нанослоев гидратированных двойных оксидов, содержащих Ir(III,IV), Rh(III) или Ru(IV) и один из переходных металлов, а также условий подобного синтеза наночастиц Pt(0), Ru(0) и изучение их практически важных свойств. Выбор данных соединений был определен, с одной стороны, большим потенциалом их использования в составе практически значимых функциональных материалов, с другой – отсутствием в научной литературе сведений об условиях их послойного синтеза с использованием именно растворов реагентов. Важной составляющей работы являлась также часть, посвященная изучению особенностей получения тонкослойных структур Pt(0) на поверхности никеля с использованием реакций гальванического замещения (РГЗ) при его взаимодействии с раствором H_2PtCl_6.

При достижении данной цели работы последовательно решали следующие задачи:

1. Разработка новых маршрутов послойного синтеза гидратированных двойных оксидов, содержащих Ir(III,IV), Rh(III) или Ru(IV) и один из переходных металлов, а также наночастиц Pt(0) и Ru(0) и мультислоев с общей формулой $[n\mathrm{Co(OH)_2}\text{-}m\mathrm{Pt}]k$.

2. Изучение особенностей получения слоев Pt(0) на поверхности никеля в условиях РГЗ при его взаимодействии с раствором H_2PtCl_6.
3. Исследование синтезированных соединений с использованием современных методов СЭМ, ПЭМ, ПЭМ-ВР, СПЭМ, РСМА, РФА, РФЭС и др.
4. Изучение влияний ряда условий послойного синтеза на морфологию, состав и другие структурно-химические особенности синтезированных соединений.
5. Исследование практически важных свойств (электрокаталитических, электрохимических и др.) синтезированных соединений и оценка возможности их применения в качестве высокоэффективных функциональных материалов.

Научная новизна

1. Предложен и экспериментально обоснован способ синтеза нанослоев $Cu_{0,3}IrO_y{\cdot}nH_2O$ и $Sn_{0,7}IrO_y{\cdot}nH_2O$, основанный на использовании в качестве одного из реагентов коллоидного раствора $IrO_x{\cdot}nH_2O$, а второго – раствора одной из солей соответственно Cu(II) или Sn(II). Установлено, что нанослои $Cu_{0,3}IrO_y{\cdot}nH_2O$ на поверхности титана состоят из нанокристаллов размером 2-3 нм с кристаллической структурой подобной рутилу, а нанослои $Sn_{0,7}IrO_y{\cdot}nH_2O$ являются аморфными.

2. Предложены и экспериментально обоснованы способы послойного синтеза гидратированных оксидов $A_xMnO_y{\cdot}nH_2O$ [A = Ru(IV) или Rh(III)], основанные на использовании в качестве одного из реагентов соли Mn(II) и второго – щелочного раствора, соответственно, RuO_4 или $Na_3[Rh(OH)_6]$, а также способ синтеза $Ru_{0,3}NiO_y{\cdot}nH_2O$, основанный на использовании в качестве одного из реагентов раствора RuO_4, а второго – раствора соли Ni(II). Впервые показано, что синтезированные на поверхности никеля нанослои $Ru_{0,4}MnO_y{\cdot}nH_2O$ образованы совокупностью нанокристаллов с морфологией нанолистов и кристаллической структурой бирнессита, а нанослои $Ru_{0,3}NiO_y{\cdot}nH_2O$ – наночастицами с подобной морфологией, но являются аморфными. Их прогрев в аргоне при температуре 200°C приводит к появлению кристаллической структуры, а именно подобной тригональной структуре NiOOH, причем после такой обработки нанолисты становятся перфорированными с порами размером около 1 нм.

3. Показано, что при обработке по методике ИН окисленной поверхности никеля в водных растворах $RuCl_3$ и $NaBH_4$ наблюдается образование слоя нанокомпозита Ru^0_x-$RuO_y \cdot nH_2O$, состоящего из плоских глобул гидратированного оксида Ru(III,IV) с планарными размерами около 100 нм и наночастиц Ru(0) размером 5-9 нм.

4. Впервые обнаружен эффект образования частично сформированных микросвитков со стенками толщиной 120-140 нм, состоящих из нанокристаллов Pt(0), на поверхности полированных образцов никеля после ее обработки в растворе H_2PtCl_6 в условиях РГЗ. Данные микросвитки могут быть удалены с поверхности в результате последовательной обработки образца в растворах KOH и HCl, при этом в водной суспензии и после ее высыхания они в основном сохраняют свою морфологию.

5. Впервые показано, что при обработке поверхности никеля по методике ИН в соответствии со специальными программами растворами $CoCl_2$ и $NaBH_4$, а также Na_2PtCl_6 и $NaBH_4$ на ней образуются мультислои композитов, состоящие из $Co(OH)_2$ с морфологией нанолистов и наночастиц Pt(0). Причем, изменяя программу синтеза, удается в широких пределах изменять морфологию синтезированных мультислоев и, тем самым, ряд их практически важных свойств.

6. Впервые установлено, что нанослои $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$ и $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$ на поверхности титана могут проявлять высокоэффективные электрокаталитические свойства в Реакции Выделения Кислорода (РВК) при электролизе воды в кислой области. Нанослои Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ и композитов $[n\mathrm{Co(OH)_2}\text{-}m\mathrm{Pt}]k$ на поверхности пеноникеля, а также микросвитки из Pt(0) на поверхности никеля демонстрируют подобные свойства в Реакции Выделения Водорода (РВВ) при электролизе воды в щелочной области, а нанослои $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$ и $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$ на поверхности пеноникеля – свойства электрохимически активных элементов в составе электродов суперконденсаторов с электролитом на основе Na_2SO_4. Также впервые показано, что микросвитки Pt(0) на поверхности никеля могут быть использованы в качестве подложек при регистрации спектров КРС с усилением полезного сигнала поверхностью с коэффициентом усиления на уровне 10^5-10^6, а подобные микросвитки, отделенные от поверхности никеля – в качестве микромоторов, осуществляющих вращательные или поступательные движения в растворах H_2O_2.

Практическая значимость

В результате выполнения работы получен целый ряд практически значимых результатов, и в том числе показана эффективность применения нанослоев $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$ и $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$ на поверхности титана в качестве электрокатализаторов в РВК при электролизе воды в кислой области, нанослоев Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ и мультислоев [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k* на поверхности пеноникеля и слоев микросвитков из Pt(0) на поверхности полированной фольги из никеля – как электрокатализаторов в РВВ при электролизе воды в щелочной области, нанослоев $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$ и $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$ на поверхности пеноникеля – в качестве электрохимически активных элементов в составе электродов суперконденсаторов с электролитом на основе Na_2SO_4, микросвитков Pt(0) на поверхности полированной фольги из никеля – подложек при регистрации спектров КРС с усилением полезного сигнала поверхностью, а также подобных микросвитков, отделенных от поверхности никеля – в качестве микромоторов, осуществляющих вращательные или поступательные движения в растворе H_2O_2.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование при послойном синтезе в качестве одного из реагентов щелочного водного раствора RuO_4 или $Na_3[Rh(OH)_6]$, а также коллоидного раствора $IrO_x \cdot nH_2O$ дает возможность получить широкий круг нанослоев гидратированных сложных оксидов отмеченных благородных металлов с рядом переходных металлов, и в том числе $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$, $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$, $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$, $Rh_{0,2}MnO_y \cdot nH_2O$ и $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$.

2. Условия синтеза с использованием методологии ИН слоев нанокомпозита с общей формулой Ru^0_x-$RuO_y \cdot nH_2O$, включающие многократную и попеременную обработку подложки растворами $RuCl_3$ и $NaBH_4$.

3. Экспериментальные результаты и модель образования на полированной поверхности никеля в результате его взаимодействия с раствором H_2PtCl_6 в условиях РГЗ частично сформированных микросвитков Pt(0) со стенками, состоящими из наночастиц, образующих по их толщине градиент пористости.

4. Синтез рядов мультислоев, содержащих нанослои $Co(OH)_2$ и наночастицы Pt(0), удается выполнить методом ИН с использованием в качестве реагентов растворов $CoCl_2$, Na_2PtCl_6 и $NaBH_4$ и различных программ обработки ими подложек, в том числе программ, которые можно охарактеризовать наиболее простой общей формулой [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k*, где *n*, *m* и *k* – простые целые числа, обозначающие число циклов ИН при синтезе каждого из составов (величины *n* и *m*) и число их повторов (величина *k*). Изменяя величины *n*, *m* и *k*, можно получать мультислои с различной морфологией и с различными электрокаталитическими свойствами и выбирать среди них оптимальные.

5. Нанослои $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$ и $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$ на поверхности титана проявляют высокую электрокаталитическую активность в РВК при электролизе воды в кислой области. Нанослои Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ и композитов [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k* на поверхности пеноникеля, а также слои микросвитков из Pt(0) на поверхности фольги из никеля могут быть рекомендованы в качестве электрокатализаторов в РВВ при электролизе воды в щелочной области. Нанослои $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$ и $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$ на поверхности пеноникеля проявляют свойства электрохимически активных элементов в составе электродов суперконденсаторов с электролитом на основе Na_2SO_4, а слои микросвитков Pt(0) на поверхности никеля – подложек при регистрации спектров КРС с усилением полезного сигнала поверхностью, также подобные микросвитки – свойства микромоторов, осуществляющих вращательные или поступательные движения в растворе H_2O_2.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах:

1. Tolstoy V.P., Kaneva M.V., Fedotova N., Levshakova A., Low temperature synthesis of $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanocrystals by successive ionic layer deposition and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction during water splitting in acidic medium. Ceramics International. 2020. Vol. 46 (12). P. 20122-20128. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.087 (журнал из списка Q1).

2. Tolstoy V.P., Kaneva M.V., Lobinsky A.A., Koroleva A.V., Direct successive ionic layer deposition of nanoscale iridium and tin oxide on titanium surface for electrocatalytic application in oxygen evolution reaction during water electrolysis in acidic medium // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 834. P. 155205. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155205 (журнал из списка Q1).
3. Kaneva M.V., Tolstoy V. P. The “rolling up” effect of platinum layer obtained on nickel surface by interaction with solution of H_2PtCl_6 and its electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water electrolysis in alkaline medium // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2021. Vol. 12(5). P. 630-633. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-5-630-633.
4. Kaneva M.V., Reveguk A.A., Tolstoy V.P., SILD-preparation of nanostructured Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ thin films: Effect of deposition cycles on electrocatalytic properties // Ceramics International. 2022. Vol. 48(8). P. 11672-11677. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.025 (журнал из списка Q1).
5. Kaneva M.V., Gulina L.B., Tolstoy V.P., Pt nanoparticles synthesized by successive ionic layers deposition method and their electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water splitting in the acidic medium // Journal of Alloys and Compounds. 2022. Vol. 901. P. 163640. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163640 (журнал из списка Q1).

Результаты были представлены на следующих научных мероприятиях:

1. Kaneva M.V., Gulina L.B., Tolstoy V.P., Nanoscale iridium and tin oxide on titanium surface as electrocatalyst in oxygen evolution reaction during water electrolysis in acidic medium, **XXXI European congress “Nanomaterials and Materials Engineering”**, Paris, France, 12 February 2020 (устный доклад).
2. Kaneva M.V., Tolstoy V.P., Synthesis of $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanocrystals by successive ionic layer deposition and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction during water splitting in acidic medium, **Science SPbU – 2020**, Saint Petersburg, 25 December 2020 г. (стендовый доклад).
3. Толстой В.П., Канева М.В., Кукло Л.И., Батищева Е.В., Новые высокоэффективные электрокатализаторы для реакций выделения водорода и кислорода при электролизе воды, синтезированные методом ионного наслаивания,

II Всероссийская конференция с международным участием «Водород. Технологии. Будущее», Томск, 25-27 октября 2021 г. (устный доклад).

4. Канева М.В., Толстой В.П., Послойный синтез наночастиц Ru^0 и нанослоев сложных оксидов $M_xRuO_y{\cdot}nH_2O$ [M = Fe(III), Cu(II), Mn(IV) и др.] и их электрокаталитические свойства в реакции разложения воды при электролизе в щелочной области, **II международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2021**, Санкт-Петербург, 8-9 декабря 2021 г. (устный доклад).
5. Толстой В.П., Канева М.В. Золи оксидов иридия (III) и рутения (IV) как реагенты при послойном синтезе электрокатализаторов для реакций разложения воды при электролизе, **VI международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» «SOL-GEL 2020»,** Самарканд, Узбекистан, 11-15 октября 2021 года (заочное участие).
6. Толстой В.П., Канева М.В., Батищева Е.В., Мелешко А.А. Новые электрокатализаторы для реакций выделения водорода и кислорода при электролизе воды в кислом и щелочном растворах, **IX Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»** г. Черноголовка, Московская обл., 20-23 июня 2022 г. (приглашенный доклад).

Личный вклад автора

Автор самостоятельно провела эксперименты по синтезу соединений, выполнила интерпретацию результатов их исследования различными физическими методами, принимала активное участие в обсуждении и формулировке выводов, представляла результаты на конференциях, семинарах кафедры, участвовала в написании статей.

Структура диссертации:

Диссертация изложена на 152 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка литературы и содержит 64 рисунка, 10 таблиц и 252 ссылки.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Водные растворы хлоридов Pt(IV), Ru(III, IV), Rh(III) и Ir(IV) как реагенты для послойного синтеза наноразмерных материалов

Хлорид платины (IV). Наиболее часто используемыми реактивами в химии платины являются комплексные хлориды H_2PtCl_6, H_2PtCl_4 и их соли щелочных и щелочноземельных элементов [1-3]. Отмечают, что в процессе гидролиза хлорокомплексов Pt(IV) в водных растворах могут образовываться различные по составу аквахлоридные, гидроксоаквахлоридные и гидроксохлоридные комплексы. В таблице 1.1 приведены основные продукты гидролиза хлорокомплексов Pt(IV) образующиеся в водных растворах при различных значениях pH [4].

Таблица 1.1 – Продукты гидролиза хлоридных комплексов Pt(IV) в состоянии равновесия при различных значениях pH раствора [4]

Условия гидролиза	Состав комплекса
> 3 M HCl	$[PtCl_6]^{2-}$
0,1-3 M HCl	$[PtCl_6]^{2-}$
0,05 M HCl	20% $[PtOHCl_5]^{2-}$, 80% $[PtCl_6]^{2-}$
0,01 M HCl	$[PtOHCl_5]^{2-}$, $[Pt(OH)_2Cl_4]^{2-}$
pH = 7-13	$[Pt(OH)_5Cl]^{2-}$
0,1 M NaOH	$[Pt(OH)_6]^{2-}$

В другом исследовании [5] сообщают, что хлоридный комплекс $[PtCl_6]^{2-}$ при приготовлении водного раствора не подвергается заметному гидролизу. Потенциометрические измерения, проведенные для раствора с концентрацией 0.5×10^{-3} моль/л, показали, что доля некоординированных ионов Cl^- не превышала 5% от общего количества хлорид ионов в комплексе и практически не менялась в течение суток.

Результаты исследования кинетических параметров показали низкую скорость реакции замещения хлоридных лигандов на гидроксильные [4, 6, 7]. В таблице 1.2 приведены константы кислотной диссоциации некоторых аквахлоридных комплексов платины [4].

Таблица 1.2 – Значения констант кислотной диссоциации хлоридных комплексов Pt(IV) [4]

Реакции в растворе	Константа диссоциации, t = 25-50°C
$[Pt(H_2O)Cl_5]^- \leftrightarrow [PtOHCl_5]^{2-} + H^+$	5,0
$[Pt(H_2O)_2Cl_4] \leftrightarrow [Pt(H_2O)(OH)Cl_4]^- + H^+$	4,2
$[Pt(H_2O)(OH)Cl_4]^- \leftrightarrow [Pt(OH)_2Cl_4]^{2-} + H^+$	6,2

В ряде работ [6, 8, 9] отмечают, что для комплекса $[PtCl_6]^{2-}$ в концентрированной щелочи при комнатной температуре характерен медленный процесс замещения (время полупревращения может достигать одних суток) с образованием смеси гидроксохлороплатинатов $[PtCl_n(OH)_{6-n}]^{2-}$ (n = 1-6). Однако ввиду кинетической инертности формы $[PtCl(OH)_5]^{2-}$, в растворе практически не образуется продукта полного замещения, а именно, аниона $[Pt(OH)_6]^{2-}$. При этом отмечают, что продолжительное кипячение щелочного раствора $[PtCl_6]^{2-}$ может приводить к количественному образованию комплекса $[Pt(OH)_6]^{2-}$. В отличие от других платиновых металлов все продукты гидролиза Pt(IV) растворимы в воде, даже полученные при кипячении. Низкая скорость щелочного гидролиза комплексов платины при комнатной температуре была положена в основу многих методов, в том числе разделения платины и других благородных металлов в смеси [6, 10].

В отличие от соединений Pt(IV) комплексные хлориды Pt(II) легче подвергаются гидролизу. При комнатной температуре процесс гидролиза начинается при pH = 5-7, а при кипячении раствора – при pH около 3 и сопровождается образованием нерастворимых продуктов [4]. Также, отмечают, что в избытке щелочи $[PtCl_4]^{2-}$ анионы гидролизуются с образованием $[Pt(OH)_4]^{2-}$, однако скорость промежуточных стадий невелика, в связи с чем полное превращение $[PtCl_4]^{2-}$ в $[Pt(OH)_4]^{2-}$ может протекать более недели [11].

Хлориды рутения (III, IV). Зачастую во многих исследованиях, требующих использования растворов соединений рутения, применяют растворы хлоридов рутения (III) и (IV), а также различные металлорганические соединения [12, 13].

Известно, что в водных солянокислых растворах соединения Ru(III,IV) гидролизуются, в результате чего образуются ионы различного состава в зависимости от pH раствора. Изучение равновесия в растворах хлоридных комплексов Ru(IV) являлось

предметом многих исследований [4, 14]. В таких растворах были обнаружены комплексные соединения $[Ru(OH)_2]^{2+}$, $[Ru(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ru(OH)_2Cl_2(H_2O)_2]^0$, $[Ru(OH)_2Cl_2]^0$, $[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$ и $[RuCl_6]^{2-}$, а также рассчитаны соответствующие константы (Таблица 1.3). Было показано, что комплексный анион $[RuCl_6]^{2-}$ подвергается акватации, образующиеся продукты ионизируются с образованием мономерных гидроксохлоридных форм [4].

Таблица 1.3 – Значения констант равновесия гидроксохлоридных комплексов Ru(IV) [4]

Реакции в растворе	Константа равновесия, t = 25°C
$[Ru(OH)_2]^{2+} + 2Cl^- \leftrightarrow [Ru(OH)_2Cl_2]^0$	-
$[Ru(OH)_2Cl_2]^+ + 2Cl^- \leftrightarrow [Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$	0,23
$[Ru(OH)_2Cl_3]^- + Cl^- \leftrightarrow [Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$	2,28

Кроме этого, были проведены исследования, направленные на изучение равновесий в растворах хлоридных комплексов Ru(III). Установлено, что в таких растворах в зависимости от концентрационных условий образуются аквахлоридные комплексы состава $[Ru(H_2O)_nCl_{6-n}]^{3-n}$. Некоторые из подобных комплексов, а также константы равновесий приведены в таблице 1.4 [4].

Таблица 1.4 – Значения констант равновесия хлоридных комплексов Ru(III) [4]

Реакции в растворе	Константа равновесия, t = 25°C
$[Ru(H_2O)_5Cl]^{2+} + Cl^- \leftrightarrow [Ru(H_2O)_4Cl_2]^+$	≈ 3,0
$[Ru(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^- \leftrightarrow [Ru(H_2O)_3Cl_3]$	2,7
$[Ru(H_2O)_3Cl_3] + Cl^- \leftrightarrow [Ru(H_2O)_2Cl_4]^-$	0,8
$[Ru(H_2O)_2Cl_4]- + Cl^- \leftrightarrow [Ru(H_2O)Cl_5]^{2-}$	≈ 0,14
$[Ru(H_2O)Cl_5]^{2-} + Cl^- \leftrightarrow [RuCl_6]^{3-}$	≈ 0,1

Отмечают [4], что в растворах, где концентрация HCl не превышает 3 М возможно протекание реакций частичного гидролиза:

$$[RuCl_n]^{3-n} + H_2O \leftrightarrow [Ru(OH)Cl_{n-1}]^{3-n} + H^+ + Cl^-$$

Результаты изучения кинетики и механизма обмена хлорид-ионов в комплексах Ru(III), показали, что с уменьшением числа хлорид-ионов в координационной сфере константы скоростей их акватации уменьшаются [4].

При нагревании либо под действием щелочей или аммиака водный раствор хлоридов рутения гидролизуется, выделяя тонкодисперсную гидратированную окись [14].

Известно о влиянии сильных окислителей на растворы, содержащие рутений. А именно такие окислители как NaClO, $KMnO_4$, HIO_4 способны при определенных условиях окислить Ru(III,IV) до RuO_4 [14, 15, 16]. Четырехокись рутения – сильный окислитель, восстанавливается под действием HCl до Ru (IV) [14, 15].

Хлорид родия (III). Традиционными стартовыми реактивами в химии родия являются его хлоридные комплексы (хлорид родия (III) и гидрат гексахлородиата(III) натрия) [17, 18]. В зависимости от концентрационных и других условий комплексные хлориды Rh(III) могут существовать в виде катионных, нейтральных или анионных хлорокомплексов. Весь ряд аквахлорокомплексов Rh(III) состава $[RhCl_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$ (n = 1-6) был идентифицирован, и были получены значения констант образования данных комплексов (Таблица 1.5) [6, 19]. Было показано, что в кислой и нейтральной средах гидролиз протекает преимущественно с образованием комплексов с числом хлоридных лигандов от 2 до 6, однако полного замещения хлоридных лигандов водой не происходит.

Таблица 1.5 – Значения констант образования аквахлорокомплексов Rh(III) [6, 19]

Комплекс	Константа образования, t = 25°C
$[RhCl(H_2O)_5]^{2+}$	$2{,}8\cdot10^{2}$
$[RhCl_2(H_2O)_4]^{+}$	$3{,}5\cdot10^{4}$
$[RhCl_3(H_2O)_3]$	$8{,}3\cdot10^{5}$
$[RhCl_4(H_2O)_2]^{-}$	$1{,}2\cdot10^{7}$
$[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$	$4{,}6\cdot10^{8}$
$[RhCl_6]^{3-}$	$2{,}7\cdot10^{8}$

Отмечают, что для аквахлорокомплексов характерны кислотные свойства, и процесс гидролиза, который протекает через акватацию исходной частицы и начинается при значении pH более 2,9, можно записать следующим образом [4, 6]:

$$[RhCl_6]^{3-} + nH_2O \rightarrow [Rh(H_2O)_{n-1}OHCl_{6-n}] + nCl^- + H^+$$

Некоторые константы кислотной диссоциации хлороаквакомплексов Rh(III) были представлены в работе [4] (Таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Значения констант диссоциации хлоридных комплексов Rh(III) [4]

Равновесие	Константа диссоциации, t = 55°C
$[Rh(H_2O)Cl_5]^{2+} \leftrightarrow [RhOHCl_5]^{3-} + H^+$	7,3 ± 0,1
$[Rh(H_2O)_2Cl_4]^- \leftrightarrow [Rh(H_2O)(OH)Cl_4]^{2-} + H^+$	6,0 ± 0,1
$[Rh(H_2O)_3Cl_3]^- \leftrightarrow [Rh(H_2O)_2(OH)Cl_3]^- + H^+$	4,8 ± 0,1

В щелочных растворах замещение хлорид-иона на гидроксильный анион происходит со сравнительно более высокой скоростью. Кроме этого, при добавлении к водным растворам хлорокомплексов Rh(III) гидроксидов щелочных металлов наблюдается постепенно выпадение осадка гидроокиси родия (III) при значениях pH 5-10 [20].

Однако, при взаимодействии хлорокомплексов с сильно щелочными растворами ($C \geq 1$ М) выпадения осадка не происходит, но цвет раствора изменяется в связи с образованием комплекса $[Rh(OH)_6]^{3-}$ [21]. Данное явление можно объяснить тем, что в таких растворах существует равновесие $[Rh(H_2O)(OH)_5]^{2-} + OH^- \leftrightarrow [Rh(OH)_6]^{3-} + H_2O$, которое смещается в ту или иную сторону при варьировании концентрации щелочи. Отмечают, что частица $[Rh(H_2O)(OH)_5]^{2-}$ является более реакционно-способной, поскольку ее заряд меньше, что способствует уменьшению кулоновского взаимодействия между реагирующими анионами, кроме этого она имеет в своем составе молекулу воды, которая может быть замещена на соответствующий металлсодержащий анион [6]. В случае уменьшения концентрации щелочи доля аквагидроксомплексов в равновесии увеличивается, следовательно, реакция поликонденсации ускоряется, и наблюдается выпадение осадка гидроокиси Rh(III). Из этого следует вывод, что при достаточно высокой концентрации щелочи в растворе скорость процесса

поликонденсации в несколько раз ниже, чем скорость замещения хлоридных лигандов на гидроксидные.

Особый интерес для исследований представляют гидроксокомплексы родия в высших степенях окисления, получение которых проводят в концентрированных водных растворах щелочей с добавлением различных окислителей: O_3, BrO^-, ClO^-, $S_2O_8^{2-}$. Конечными продуктами окисления в зависимости от условий являются либо супероксокомплексы Rh(III), либо оксогидроксокомплекс родия (VI) состава $[RhO_2(OH)_4]^2$, а промежуточными соединениями предположительно являются комплексы Rh(IV) [6, 22, 23]. Авторы предполагают, что в системе помимо окисления может наблюдаться образование полиядерных комплексов с мостиковым гидроксо- и супероксо- лигандами. Тем не менее, ими была экспериментально показана возможность окисления Rh(III) до Rh(VI).

Хлориды иридия (III, IV). Наибольшее значение для анализа и исследований имеют комплексные хлориды Ir(III) и (IV) и их соли типа X_3IrCl_6 и X_2IrCl_6, где X = H^+, Na^+, K^+, NH^+ и др. [24]. Соединения X_2IrCl_6 изоморфны подобным соединениям платины (IV) и близки к ним по некоторым свойствам. В водных разбавленных растворах комплексные хлориды иридия при нагревании легко гидролизуются с образованием нерастворимых продуктов [4].

Таблица 1.7 – Состав продуктов акватации и гидролиза хлоридных комплексов иридия (III, IV) (t = 25°C) [4, 25]

Условия гидролиза	Комплексное соединение Ir(IV)	Комплексное соединение Ir(III)
> 3M HCl	$[IrCl_6]^{2-}$	$[IrCl_6]^{3-}$
3-0,1 M HCl	$[IrCl_6]^{2-}$	$[IrCl_5(H_2O)]^{2-}$
0,05-0,01 M HCl	$[IrCl_6]^{2-}$ $[Ir(OH)_2Cl_4]^{2-}$	$[Ir(H_2O)_2Cl_4]^-$ $[Ir(OH)_2Cl_4]^{3-}$
pH = 7	$[Ir(OH)_2Cl_4]^{2-}$	$[Ir(OH)_2Cl_4]^{3-}$ $[Ir(H_2O)_2Cl_4]^-$
pH = 13	$[Ir(OH)_4Cl_2]^{2-}$ $[Ir(OH)_6]^{2-}$ $IrO_2 \cdot 2H_2O$	$[Ir(OH)_4Cl_2]^{3-}$ $[Ir(OH)_6]^{3-}$
> 0,1 M NaOH	Восстановление до Ir(III) $IrO_2 \cdot 2H_2O$	$Ir_2O_3 \cdot xH_2O$

Хорошо изучены равновесия в растворах хлоридных комплексов иридия (IV) [4, 25]. В зависимости от pH раствора образуются различные по составу хлороаквакомплексы и гидроксохлоридные комплексы (Таблица 1.7). При концентрации HC1 > 3 М в растворе преобладают ионы $[IrCl_6]^{2-}$; в нейтральном растворе хлоридных комплексов иридия (IV) существуют два гидроксохлоридных комплекса $[Ir(OH)_2Cl_4]^{2-}$ и $[Ir(OH)_4Cl_2]^{2-}$.

Щелочной гидролиз хлорокомплексов Ir(IV) широко используется для приготовления аморфного оксида иридия ($IrO_x \cdot nH_2O$) – активного катализатора электроокисления воды [26]. Предполагают, что при кипячении щелочных растворов хлорокомплексы иридия трансформируются в $[Ir(OH)_6]^{2-}$ анион, а также может происходить спонтанное восстановление хлоридного комплекса $[IrCl_6]^{2-}$ в $[IrCl_6]^{3-}$ [4, 14]. Были предложены различные механизмы протекания реакции восстановления [4, 14, 25]:

$$4[IrCl_6]^{2-} + 2H_2O \leftrightarrow 4[IrCl_6]^{3-} + O_2 + 4H^+$$
$$4[IrCl_6]^{2-} + 4OH^- \leftrightarrow 4[IrCl_6]^{3-} + O_2 + H_2O$$
$$4[IrCl_6]^{2-} + 2Cl^- \leftrightarrow 4[IrCl_6]^{3-} + Cl_2.$$

Отмечают, что на каждый моль гексахлориридата(IV) выделяется 1/4 моля кислорода. Затем внутренняя координационная сфера комплекса изменяется (наиболее быстро при нагревании) с образованием желто-зеленого раствора гидроксоиридата(III), который окисляется кислородом с образованием бесцветных растворов $[Ir(OH)_6]^{2-}$. Реакция восстановления протекает мгновенно, а две последующие реакции протекают медленно [25]. При дальнейшем нагревании происходит образование коллоидных частиц $IrO_x \cdot nH_2O$.

Анализируя имеющиеся данные для комплексных хлоридов ряда благородных металлов (Pt, Ru, Rh, Ir) стоит отметить различную скорость гидролиза рассмотренных комплексов, т.е. замещения хлоридных лигандов на гидроксильные. Процесс поликонденсации, протекающий с образовавшимися гидроксокомплексами металлов, наблюдается в разной степени практически во всех рассмотренных случаях, кроме соединений Pt(IV). В случае хлорокомплексов Rh(III) и Ru(III, IV) нет необходимости поддерживать высокую температуру для инициации процесса поликонденсации. Однако, в сильнощелочных растворах (C ≥ 1 М) солей Rh(III) образуются $[Rh(OH)_6]^{3-}$ и

ряд полиядерных комплексов. Таким образом, комплексы Rh(III) являются уникальными объектами для изучения и создания новых материалов на его основе. Нагревание до температуры 90°C щелочных (pH = 13) растворов содержащих $[Ir(OH)_6]^{2-}$ приводит к образованию золей гидратированного оксида иридия ($IrO_x \cdot nH_2O$). Процессы гидролиза с участием соединений иридия осложняются спонтанным переходом между двумя степенями окисления (3+ и 4+) в зависимости от pH раствора. Кроме этого, особый интерес представляют соединения рутения и родия в высших степенях окисления, синтез которых легко осуществить в лабораторных условиях и использовать при разработке различных методик синтеза композитных материалов.

1.2. Методы послойной химической сборки наноматериалов с использованием водных растворов реагентов

За последние годы методы послойной химической сборки (ПХС) получили сравнительно широкое применение при синтезе слоев неорганических, органических и гибридных неорганических и органических соединений. Подобные методы основаны на проведении на поверхности подложки последовательных реакций адсорбции реагентов и удалении их избытка и продуктов реакций, в результате чего на ней формируются нанослои контролируемого состава и толщины [27]. Многократное повторение отмеченных процессов адсорбции приводит к увеличению толщины таких слоев пропорционально числу циклов обработки.

Согласно [28] методы ПХС, как правило, классифицируют на 3 основные группы в зависимости от используемых реагентов (Рисунок 1.1). Первый метод синтеза, при котором используются реагенты в молекулярном виде, определяют как молекулярное наслаивание (МН). В случае использования коллоидных растворов, имеет место коллоидное наслаивание (КН), а при синтезе с использованием растворов электролитов – ионное наслаивание (ИН). В тоже время, если при ПХС в качестве реагентов используют растворы электролитов и молекулы в газовой или жидкой фазах, то такой метод логично охарактеризовать как ионно-молекулярное наслаивание (ИМН), если молекулы и коллоидные растворы – молекулярно-коллоидное наслаивание (МКН), а если растворы электролитов и коллоидные растворы – ионно-коллоидное наслаивание (ИКН).

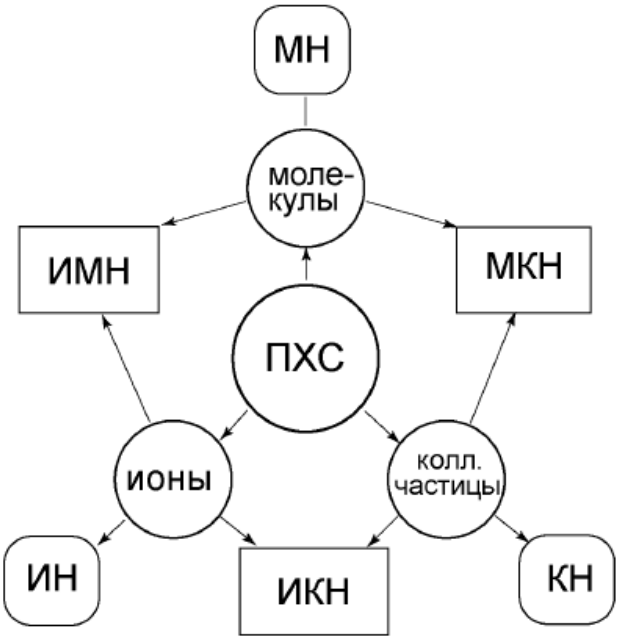

Рисунок 1.1 – Классификация методов ПХС. МН – молекулярное наслаивание, ИН – ионное наслаивание, КН – коллоидное наслаивание, ИМН – ионно-молекулярное наслаивание, МКН – молекулярно-коллоидное наслаивание, ИКН – ионно-коллоидное наслаивание [28]

Работы С.И. Кольцова и В.Б. Алесковского середины 60-х годов XX века дали основополагающие результаты в области послойного синтеза методом МН и продемонстрировали возможности синтеза нанослоев неорганических соединений, на поверхности широкого круга подложек в результате необратимых и последовательных реакций адсорбции газообразных летучих реагентов [29, 30]. В процессе синтеза низкомолекулярные и газообразные летучие реагенты вступают в реакцию с функциональными группами поверхности подложки, в результате чего происходит формирование ковалентных связей и образование слоя, толщина которого ограничена эффектом «самонасыщения» [31, 32]. Очевидно, что сравнительно узкий круг наносимых в данных условиях слоев накладывал некоторые ограничения на применение метода, что значительно повлияло на его дальнейшее развитие.

В настоящее время все большее внимание уделяется синтезу нанослоев с использованием в качестве реагентов истинных и коллоидных растворов, компоненты которых при взаимодействии на поверхности подложки образуют труднорастворимые соединения. Впервые послойный синтез с использованием коллоидных растворов провели Д. Киркланд [33] и Р. Айлер [34]. Условия синтеза с участием катионов и

анионов из растворов были независимо описаны на примере получения слоев ZnS и MnO_2 в патентах соответственно Я. Николау [35] и В.П. Толстого [36] с сотрудниками.

Стоит отметить, что метод ИН (в англоязычном варианте этого названия Layer-by-Layer (LbL) synthesis или Successive Ionic Layer Deposition (ИН), Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR)) занял достойное место среди всех жидкофазных методов синтеза слоев различных соединений за счет довольно простой схемы синтеза и его выполнения в условиях, так называемой «мягкой химии». Данный метод основан на проведении последовательных многократных реакций адсорбции из растворов электролитов катионов и анионов, которые на поверхности подложки при взаимодействии образуют слой труднорастворимого соединения.

Синтез методом ИН, как правило, состоит из четырех последовательных стадий: 1) адсорбции ионов из раствора первого реагента; 2) промывки от избытка реагента, 3) адсорбции противо-ионов из раствора второго реагента и взаимодействия адсорбированных реагентов и 4) повторной промывки от избытка реагента и продуктов реакции (Рисунок 1.2) [27]. На первом этапе происходит адсорбция катионов на поверхности подложки с образованием двойного электрического слоя, где катионы образуют внутренний положительный слой, а противо-ионы из раствора – внешний. На стадии промывки избыток адсорбированных ионов удаляется с поверхности. На третьей стадии в результате введения противо-ионов в систему образуется труднорастворимое соединение. На последнем этапе в процессе промывки с поверхности удаляется избыток не прореагировавших ионов. Теоретическая толщина слоя, синтезируемого за один цикл ИН, составляет один монослой. Многократное повторение циклов ИН позволяет получать тонкие слои заданного состава.

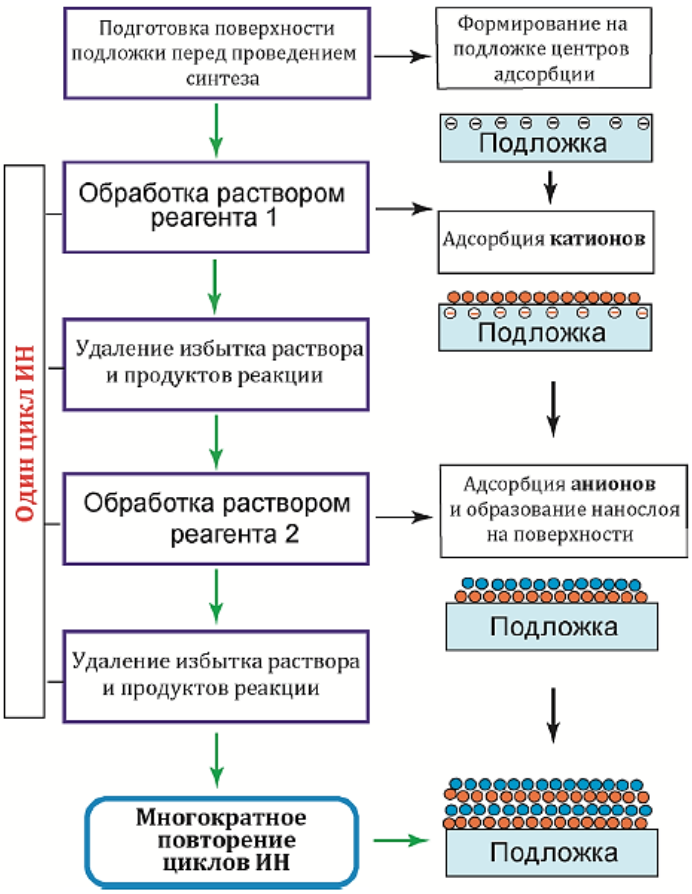

Рисунок 1.2 – Блок-схема последовательности обработок подложки реагентами и промывными жидкостями в процессе синтеза методом ИН [27]

Суммарная реакция образования слоя на поверхности в данном случае имеет вид:

$$M_1A_1 + M_2A_2 \rightarrow M_2A_1(\text{тв.})\downarrow + M_1A_2,$$

где M – катион (например, Ag^+, Au^+, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, и др.), A – анион (например, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, S^{2-}, и др.).

Следует учитывать, что отмеченные особенности синтеза методом ИН могут быть реализованы с участием многочисленных химических реакций образования труднорастворимых соединений. В связи с этим методы ИН классифицируют на несколько подгрупп в соответствии с основными типами реакций катионов и анионов в растворах [27]. Первую группу составляют методы, основанные на реакциях, протекающих на поверхности без изменения степени окисления адсорбированных катионов и анионов при их взаимодействии. Одним из таких примеров может служить синтез слоя CdS [37]. При взаимодействии адсорбированных аква-комплексов Cd^{2+} с анионами HS^- происходит замещение молекул воды из координационной сферы катионов кадмия и возникает сравнительно прочная химическая связь Cd-S. После

стадии высушивания наблюдается удаление молекулы воды с поверхности и образование слоя безводного CdS.

Вторую группу составляют методы, включающие окислительно-восстановительные процессы, в частности, реакции, в которых адсорбированный катион окисляется ($Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$) [38], адсорбированный катион восстанавливается ($Ag^{+} \rightarrow Ag^{0}$) [39], адсорбированный анион восстанавливается ($Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$) [27] и др. В указанных случаях молекулы или ионы окислителя и восстановителя, принимающие участие в реакции и находящиеся в растворе, не входят в состав синтезируемого слоя. Однако обратная ситуация также возможна, когда труднорастворимое соединение непосредственно состоит из адсорбируемых на первом этапе ионов, а также молекул или ионов окислителя и восстановителя. Например, в ходе окислительно-восстановительной реакции ($Sn^{2+} + MoO_4^{2-} \rightarrow Sn_xMoO_y$) на поверхности подложки образуется многокомпонентный нанослой, являющийся продуктом химических превращений первого реагента и реагента-окислителя [40].

В последнюю группу входят своеобразные «сопряженные» реакции ИН. При этом на поверхности одновременно протекает окислительно-восстановительная реакция и реакция адсорбции других катионов или анионов с образованием труднорастворимого соединения. Например, при обработке адсорбированного слоя Ce^{3+} раствором, содержащим H_2O_2 и OH^-, протекают реакции $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ и адсорбции H_2O_2 и OH^- с образованием нанослоя $Ce(OH)^{4-}_x(OOH)_x$ [41].

Результаты отмеченных экспериментальных работ показывают, что на первом этапе отработки методик синтеза каждого из новых соединений основными задачами являются определение оптимальных значений концентрации и pH растворов реагентов и выбор их составов. При выборе таких условий, в частности, можно воспользоваться основными положениями ПХС, которые были сформулированы ранее при отработке условий синтеза нанослоев методом МН с использованием в качестве реагентов газообразных неорганических соединений [42]. Так, отмечалось, что при ПХС необходимо выбирать условия протекания необратимых реакций между низкомолекулярными реагентами и функциональными группами поверхности подложки с формированием ковалентных связей и образованием слоя, толщина которого ограничена эффектом «самонасыщения». В состав этого слоя должны входить реакционно-способные функциональные группы, которые могут вступать в реакцию с

низкомолекулярными реагентами на последующих циклах обработки. Кроме этого, в ходе многостадийного процесса синтеза необходимо проводить обязательное удаление избытка реагентов и продуктов реакций с подложки после каждой стадии обработки.

Использование в процессе синтеза ИН водных растворов по аналогии с реакциями с газообразными реагентами позволяет достичь условий насыщения при адсорбции как катионов, так и анионов [37]. Это достигается за счет того, что при адсорбции из растворов толщина адсорбированного слоя фактически не изменяется, начиная с некоторого времени обработки реагентом, поскольку наступает эффект “насыщения” количества адсорбированного вещества в результате формирования на поверхности такого слоя заряда, имеющего тот же знак, что и заряд самих ионов в растворе, и возникновения эффекта отталкивания последних от поверхности подложки. Однако в случае синтеза методом ИН образование такого слоя не является гарантией успешного многостадийного синтеза слоев заданного состава, поскольку для множества адсорбированных соединений на поверхности не образуются центры адсорбции катионов или анионов на последующих циклах ИН.

В этой связи необходимо обращать внимание на выбор условий образования таких центров на поверхности на каждом цикле ИН. При их выборе, как правило, определяют условия образования осадка при взаимодействии растворов предполагаемых реагентов и проверяют его нерастворимость в избытке каждого из растворов таких реагентов. Также важным условием при синтезе является необратимая адсорбция ионов, входящих в состав синтезируемого слоя, при обработке подложки в растворе каждого из реагентов, и отсутствие десорбции адсорбированных ионов на стадии удаления избытка реагентов. Эти проблемы могут быть решены за счет правильного выбора соответствующего растворителя, который не будет вымывать реагент из синтезированного слоя, а также путем выбора условий адсорбции, при которых на поверхности образуется прочный внутрисферный адсорбционный комплекс.

С целью обоснования условий многостадийного процесса послойного синтеза важно провести анализ равновесий в растворах реагентов с помощью компьютерных программ, таких как, Visual Minteq 2.40b и Hydra-Medusa, которые моделируют гидрохимические равновесия в растворах комплексных соединений, в том числе и растворах, содержащих осадок или коллоидные частицы вещества. Использование данных программ для каждого раствора «катионного» и «анионного» реагентов

позволяет определить значения pH начала образования слоя синтезируемого труднорастворимого соединения, а также области наименьшей растворимости слоя и подложки. На основании чего далее можно определить условия наименьшей растворимости подложки и слоя, а именно состав (катионный и анионный), концентрацию и pH растворов реагентов. Данный алгоритм аналогично повторяется при выборе условий синтеза каждого слоя заданного состава.

Подводя итог, необходимо отметить, что к настоящему времени методы ПХС были апробированы уже на примере сравнительно широкого круга неорганических соединений. Прежде всего показаны возможности синтеза труднорастворимых соединений различного состава с участием растворов солей наносимых металлов и коллоидных растворов, в результате протекания реакций без изменения степени окисления катионов и анионов, а также окислительно-восстановительных реакций, в том числе сопряженных реакций с одновременной адсорбцией других катионов. Обоснованы способы синтеза широкого ряда оксидов, гидроксидов, сульфидов и других соединений переходных металлов, а также соединения некоторых благородных металлов, в частности, серебра и золота. Безусловно метод ИН дает новые возможности синтеза нанослоев и других соединений, в том числе и содержащих благородные металлы ряда Ru, Rh, Pt и Ir. Можно предположить, что особенности данного метода позволят получить наноразмерные частицы, а также сложные оксиды (гидроксиды) и композиты указанных элементов, путем варьирования условий проведения синтеза.

1.3. Физико-химические свойства и методы синтеза сложных оксидов Ru(IV), Rh(III) и Ir(III, IV)

Оксиды рутения, родия и иридия обладают уникальными свойствами, благодаря которым находят применение в химической, энергетической, автомобильной промышленности.

Рутений образует только одну устойчивую твердую оксидную фазу — RuO_2. Диоксид рутения (IV) кристаллизуется со структурой рутила, что отражает сильную тенденцию Ru^{4+} приобретать октаэдрическую координацию [12]. Как правило, порошки RuO_2 от коммерческих поставщиков являются поликристаллическими, где большинство граней ориентировано вдоль направления [110] [12]. Диоксид рутения относится к

классу металлопроводящих оксидов, удельное электрическое сопротивление которого составляет при комнатной температуре 35,2 ± 0,5 мкОм·см, что в 2 раза выше, чем у металлического рутения (около 16 мкОм·см) [43]. Высокая электронная проводимость RuO_2 является одной из предпосылок его использования в качестве электрокатализаторов и покрытий на электрических контактах в устройствах микроэлектроники. Важно, что сопротивление RuO_2 увеличивается с повышением температуры, что характерно для металлической проводимости [43].

Наиболее изученными оксидными фазами иридия являются IrO_2 и Ir_2O_3 [14, 24]. Подобно оксиду рутения (IV) IrO_2 кристаллизуется по типу рутила и образует гидраты состава $IrO_2 \cdot 2H_2O$ или $Ir(OH)_4$ [14, 44]. Оксид иридия (III) менее устойчив, чем оксид иридия (IV), что обуславливает трудности при его получении в чистом виде. Поэтому на сегодняшний день наночастицы оксида иридия (IV) находят наибольшее применение в различных отраслях промышленности. Стоит также отметить, что IrO_2 обладает наилучшей каталитической активностью в реакциях выделения кислорода при электролизе в кислой среде [45, 46].

Стабильной оксидной фазой родия является Rh_2O_3, который существует в двух полиморфных модификациях [47]: Rh_2O_3 (I) низкотемпературная со структурой корунда и Rh_2O_3 (II) высокотемпературная форма, имеющая орторомбическую структуру [48]. Оксид родия (IV) стабилен только при высоком давлении кислорода и имеет структуру рутила [47]. Существуют гидратированные формы оксидов родия (III) и (IV) $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ и $RhO_2 \cdot 2H_2O$ [47].

За последние несколько лет большой интерес исследователей привлекают процессы допирования рядом переходных металлов отмеченных оксидов благородных металлов (в частности, IrO_2, RuO_2 и Rh_2O_3), поскольку это является одной из возможностей повысить их активность по отношению к какой-либо реакции (например, РВК или РВВ) и улучшить свойства оксидов рутения, иридия и родия (магнитные, электронные и др.).

В исследовании [49] было продемонстрировано, что кобальт в $RuIrCoO_x$ оказывает значительное влияние на электронные свойства поверхности и это приводит к снижению барьеров в РВК и к более высокой движущей силе реакции.

Положительный эффект наблюдается и в случае допирования IrO_2 атомами Cu, Ni [50], Mn [51] и Cr [52]. Обнаружено, что IrO_2 претерпевает Ян-Теллеровское искажение,

а орбиталь e_g частично заполняется после связывания с Cu, Ni, Mn и Cr, что ослабляет взаимодействие между катализатором и O и, как следствие, повышает активность оксида иридия в РВК.

Аналогичный принцип используют при синтезе высокоэффективных электрокатализаторов на основе допированного оксида рутения (IV), например, $Ru_{1-\delta}Cu_{\delta}O_{2-\delta}$ [53] или $Cu_5Ru_1O_x$ [54]. Введение в структуру атомов Cu может модулировать электронные структуры, повышая активность в РВК и вызывая образование каталитически более активных участков на поверхности.

Авторы работы [55] представили стратегию стабилизации RuO_2 субмонослойными количествами поверхностного IrO_x со структурой типа рутила. Субмонослойные количества IrO_x на поверхности RuO_2 защищают Ru от растворения за счет более высокого потенциала растворения Ir. Также ранее было показано [56], что объемные смешанные оксиды иридия и рутения демонстрируют повышенную стабильность по сравнению с чистым RuO_2, стабилизация свойств которого связана с поверхностными явлениями.

В последние годы вызывают значительный интерес тонкие пленки состава $SrRuO_3$, $SrIrO_x$ и $Sr_{0.95}Na_{0.05}RuO_3$ со структурой перовскита, проявляющие высокую каталитическую активность в РВК [57]. А структуры типа $Sr_{n+1}Ir_nO_{3n+1}$ [58] и $BaIrO_3$ [59], где Ir имеет тот же формальный заряд, что и в IrO_2, являются магнитными изоляторами с экзотическими электронными и магнитными свойствами. В то время как IrO_2, напротив, обладает парамагнитными свойствами [60].

К настоящему времени разработано большое количество различных методов синтеза оксидов Ru(IV), Rh(III) и Ir(III, IV), в частности, гидротермальный синтез [61], химическое осаждение из паровой фазы (ХОПФ) [62], атомно-слоевое осаждение (АСО) [63-65], электрохимическое осаждение [66, 67] и др. Интересным направлением является синтез тонких пленок или нанослоев оксидов благородных металлов на проводящих подложках с использованием растворов комплексных соединений благородных металлов. Рассмотрим некоторые из известных методик синтеза таких нанослоев более подробно.

Атомно-слоевое осаждение. Известные методики АСО для создания тонких пленок на основе оксидов благородных металлов основаны на реакциях взаимодействия

кислорода с лигандами металла-предшественника [64]. Особенностью метода АСО является его проведение при повышенной температуре, обычно, в диапазоне от 200 до 400°С и при рабочем давлении 0,1-10 кПа [65]. Рост пленки методом АСО самоограничен и основан на поверхностных реакциях, что дает возможность контролировать процесс осаждения в атомном масштабе. Контроль толщины выращенной пленки может быть достигнут с точностью ~0,1. Å для монослоя [12].

Известно о получении тонких пленок оксидов благородных металлов, в частности, RuO_2 [68-70] и IrO_2 [71, 72] в диапазоне температур 180-300°С. Ключевыми параметрами, определяющими образование таких пленок, являются температуры их осаждения. В таблице 1.8 приведены условия синтеза тонких пленок RuO_2 с использованием различных прекурсоров, определенные в ряде работ, выполненных за последнее время.

Таблица 1.8 – Условия синтеза RuO_2 методом АСО

Прекурсор	Реагент	Температура осаждения, °С	Скорость осаждения (Å/цикл)	Ссылка
$Ru(DMBD)(CO)_3$	O_2	220-240	0,65	[73]
$Ru(DMPD)_2$	O_2	200	-	[74]
RuO_4	H_2	240	1,8	[75]
$Ru(EtCp)_2$	O_2	280	0,3	[76]
(EtCp)Ru(DMPD)	O_2	250	-	[77]

Для синтеза оксида иридия (IV) в качестве прекурсора используют, например, ацетилацетонат иридия (III) ($Ir(Acac)_3$) или (этилциклопентадиенил)(1,5-циклооктадиен) иридия (Ir(EtCp)(COD)) и др., и реакции проводят в диапазоне температур 200-250°С [71, 72]. Отмечают, что при синтезе оксидов благородных металлов важно контролировать состав газовой фазы, давление и температуру осаждения. В частности, было установлено, что при использовании в качестве прекурсора (этилциклопентадиенил)(1,5-циклооктадиен) иридия (Ir(EtCp)(COD)) и O_2 в процессе АСО формируется межфазный слой металлического Ir между подложкой SiO_2 и синтезируемым слоем IrO_2, удаление которого возможно путем повышения парциального давления до 3 Торр [72].

Таким образом, возможности метода АСО при получении покрытий из оксидов отмеченных благородных металлов во многом определяются условиями проведения синтеза, в частности, температурой осаждения, парциальным давлением, а также правильным выбором прекурсоров, которые зачастую представляют собой металлорганические соединения.

Методы электрохимического синтеза. Процессы электрохимического осаждения нашли применение и при нанесении пленок, содержащих оксиды благородных металлов. Например, проводили осаждение коллоидных частиц IrO_x, предварительно полученных кислотным гидролизом раствора K_2IrCl_6, на проводящие подложки [78, 79]. Известно о методике формирования пленок гидратированного RuO_2 с толщиной около 700 нм, полученной за 600 циклов электроосаждения в импульсном режиме [67], а также композита, состоящего из высокоупорядоченных мезопористых тонких пленок Ru/RuO_2, на проводящих подложках FTO [80]. В последней работе тонкие пленки Ru/RuO_2 были исследованы в качестве катализатора в реакции выделения кислорода, однако показали достаточно высокие значения перенапряжения при низких плотностях тока (порядка 200 мВ при 3 мА/см^2).

Методы электрохимического осаждения показали большие возможности в области получения тонких пленок благородных металлов, а также их оксидов. Однако данный метод требует детальной проработки условий проведения синтеза, в частности, подбора состава электролита, дополнительных реагентов, препятствующих протеканию различных побочных процессов, а также значений плотности тока для каждого из типов подложек.

Методы послойного синтеза с использованием растворов реагентов. Слои двойного оксида SnO_2-RuO_2 на подложке нержавеющей стали были получены в работе [81]. При таком синтезе в качестве катион-содержащих реагентов использовали растворы 0,05 М хлорида олова (II) ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) и 0,01 М хлорида рутения (III) ($RuCl_3 \cdot xH_2O$), а реагентов, содержащих гидроксилы – 1% раствор H_2O_2 и горячую воду при температуре 70°С.

На рисунке 1.3 представлена схема синтеза слоев SnO_2-RuO_2 на подложках из нержавеющей стали. Толщина синтезированных слоев находилась в диапазоне от 0,5 до

1 мкм. Удельная емкость электрода суперконденсатора с пленкой SnO_2–RuO_2 составила 185 Ф/г.

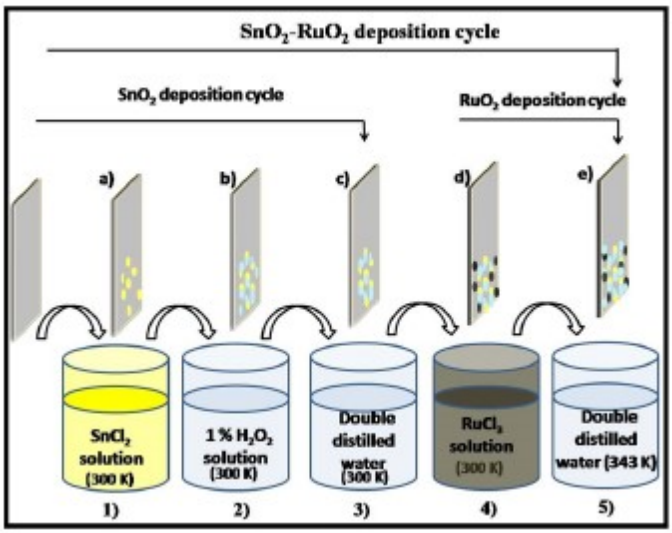

Рисунок 1.3 – Схема синтеза методом ИН слоев SnO_2-RuO_2 [81]

Электроды на основе IrO_x были приготовлены с использованием методологии послойного последовательного осаждения отрицательно заряженных стабилизированных цитратом наночастиц IrO_x и катионного полимера полидиаллилдиметиламмонийхлорида (PDDA) [82, 83]. Особенности этого синтеза схематически представлены на рисунке 1.4. При синтезе подложки – стекла со слоем FTO погружали в раствор положительно заряженного полимера (PDDA), промывали и погружали в раствор отрицательно заряженного цитрат-стабилизированного IrO_x. Повторяя эту процедуру, получали слой катализатора с толщиной, задаваемой числом циклов ИН.

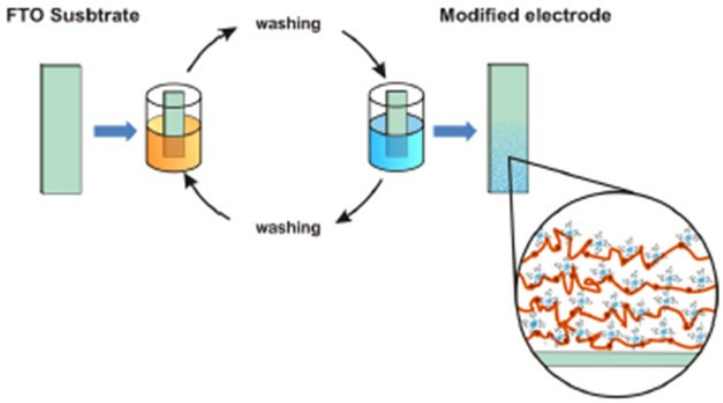

Рисунок 1.4 – Послойное осаждение слоев IrO_x/PDDA на поверхность электрода FTO [83]

Авторы отмечают, что полученные слои IrO_x/PDDA были аморфными, при этом наночастицы IrO_x были хорошо диспергированы в матрице полимера [83]. Значения перенапряжения в реакции выделения кислорода для лучшего из таких образцов составили 0,22 В и 0,28 В при плотности тока 0,1 мА/см^2 для кислой и щелочной сред, соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о сравнительно низкой электрокаталитической активности таких слоев IrO_x/PDDA.

1.4. Физико-химические свойства и методы синтеза наночастиц Ru(0) и Pt(0)

Все металлы платиновой группы (МПГ), в том числе рутений и платина, сочетают в себе высокую коррозионную и термическую стойкость, стабильность электрических, термоэлектрических и механических свойств, а также обладают высокими тепло- и электропроводностью и прочностью. МПГ достаточно устойчивы к химическому воздействию [84]. Они проявляют способность поглощать значительные количества газообразных H_2 и O_2, переводя их в химически активное состояние. Указанное явление имеет большое значение для катализа процессов гидрогенизации и окисления.

Металлический рутений кристаллизуется в гексагональной плотноупакованной кристаллической структуре, кристаллическая решетка платины кубическая гранецентрированная [85]. Платина – один из самых плотных материалов (плотность 21,09-21,45 г/см^3). Рутений в свою очередь обладает чрезвычайно высокой твердостью и плавится при значительно более высокой температуре, чем платина. В связи с чем рутений зачастую применяется в качестве легирующей добавки. Так в сплаве платины и рутения, последний сильно упрочняет платину и повышает ее температуру плавления [43].

Наночастицы стали основой важных материалов из-за их формы и зависящих от размера химических и физических свойств, которые резко отличаются от их объемных аналогов. Основными задачами в области синтеза таких материалов являются контроль и управление процессами при создании материалов с одним из размеров в нанометровом масштабе, а также производство наноматериалов для изготовления высокоэффективных устройств различного рода.

В последние десятилетия исследователи интересовались изучением наночастиц или малых кластеров материалов из благородных металлов. Основные изменения,

наблюдаемые в системах гораздо меньшей размерности, связаны в первую очередь с удельной площадью поверхности. Отношение площади поверхности (S) на единицу массы (m) материала для сферических частиц с радиусом (r) и плотностью (ρ) определяется уравнением [84]:

$$\frac{S}{m} = {4\pi r^2}\Big/\left(\frac{4}{3\pi r^3 \rho}\right) = {3}/{rp}$$

Следовательно, удельная площадь поверхности сферической частицы обратно пропорциональна ее размеру и существенно увеличивается для частиц диаметром менее 100 нм.

Известно, что для атомов, находящихся вблизи поверхности, число ближайших соседних атомов будет меньшим по сравнению с атомами внутри кристаллов и это оказывает влияние на возможность образования ими химических связей с соседями. Относительно большая площадь поверхности определенно изменит общую энергию системы, что приведет к образованию метастабильных структур в наноразмерных системах, которые отличаются от объемной структуры и могут вызвать простое сжатие или расширение нормальной кристаллической решетки, что, в свою очередь, может изменить другие характеристики.

Кроме того, высокое отношение площади поверхности к объему и различная кристаллографическая структура влияют на химическую реакционную способность. Так, например, катализаторы, состоящие из металлических наночастиц, могут увеличивать скорость, селективность и эффективность химических реакций, и одновременно являются экологичными с точки зрения использования небольшого количества материала в качестве катализатора и возможности повторного их использования.

Примечательно, что за последние два десятилетия было положено много усилий для разработки новых стратегий надежных методов синтеза наночастиц, используемых в материалах с настраиваемыми физико-химическими, оптическими и термическими свойствами, а также биохимическими функциональными возможностями.

Недавние попытки создания материалов на основе благородных металлов привели к многообещающим результатам, а именно успешно синтезированы материалы с низким содержанием драгоценных металлов и превосходной активностью, и, что

немаловажно, с более низкой стоимостью. Однако стоит учитывать и особенности разрабатываемых методов, которые должны соответствовать ряду условий: они должны быть экономически и энергетически не затратными, и экологически безопасными, что имеет решающее значение для достижения больших результатов в крупномасштабных производствах. Стоит отметить, что многие из известных на сегодняшний день стратегий синтеза не могут ответить указанным требованиям, поэтому до сих пор проблема синтеза наноматериалов на основе благородных металлов остается открытой.

К настоящему времени разработано большое количество различных методов синтеза наночастиц благородных металлов, в частности, гидротермальный синтез [61], химическое осаждение из паровой фазы [62], атомно-слоевое осаждение [63], электрохимическое осаждение [86] и многие другие. Как правило, в основе синтеза наночастиц благородных металлов лежит реакция химического восстановления соответствующих катионов M^{n+}, которую проводят как в органических, так и в водных растворах [87].

Широко применяемым методом получения наночастиц рутения является так называемый синтез с использованием полиолов (таких как, этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, полиэтиленгликоль или другие простые полиэфиры) [88]. При высоких температурах многие полиолы способны восстанавливать ионы благородных металлов до металлической формы. Как правило, синтез проводят при температуре порядка 200-300°C, что позволяет получать частицы с размером 2-3 нм [89]. Этот эффект обусловлен тем, что чем ниже температура синтеза, тем ниже скорость реакции зародышеобразования, т.е. происходит образование меньшего количества зародышей и, следовательно, формирование более крупных наночастиц меньшего количества [87]. Безусловно, использование высоких температур при синтезе металлических наночастиц является недостатком метода и энергозатратным фактором.

Во многих случаях использование органического растворителя нежелательно из-за различных факторов, например, загрязнения образующихся наноструктур некоторыми органическими соединениями [87]. Поэтому синтез наночастиц благородных металлов в водной среде зачастую наиболее благоприятен, и такие методы синтеза постоянно интенсивно развиваются.

Наночастицы платины и рутения могут быть синтезированы в водном растворе, например, восстановлением катионов Pt^{n+} и Ru^{n+} боргидридом натрия [90]. Однако, в этом случае необходимо контролировать размер образующихся наночастиц, в частности, поддерживая pH реакционной смеси и количества добавляемого реагента-восстановителя. Кроме этого, добавки некоторых соединений-стабилизаторов могут существенно влиять на стабильность, размер и форму образующихся наночастиц. При этом тип стабилизатора обычно играет ключевую роль в синтезе металлических наночастиц. Во многих случаях для получения однородных наноразмерных частиц и для препятствия их агломерации используют полиэтиленимин [91], поливинилпирролидон [92], полиэтиленгликоль [93], бромид цетилтриметиламмония [94] и др. Как правило, чем сильнее взаимодействие между поверхностью наночастиц и молекулами стабилизатора, тем меньше размер образующихся наночастиц [95]. Важным фактором, влияющим на синтез металлических наночастиц, является концентрация стабилизирующего агента. Как правило, увеличение концентрации стабилизатора приводит к образованию более мелких наночастиц. Это связано с тем, что образовавшиеся зародыши непосредственно окружены большим количеством молекул стабилизирующего агента.

Известны случаи применения для синтеза наночастиц Pt метода ПХС с использованием в качестве одного из реагентов раствора полиэлектролита, например, послойная адсорбция полиэлектролита и катионов металла Pt^{2+} использовалась для модифицирования трубчатых керамических мембран наночастицами Pt^0 [96]. Процесс модифицирования включал последовательное пропускание через мембрану раствора полиакриловой кислоты, воды и раствора полиэтиленимина, содержащего катионы Pt^{2+}, путем добавления к нему раствора K_2PtCl_4. Для образования наночастиц Pt через мембрану пропускали раствор $NaBH_4$ для восстановления Pt^{2+} (Рисунок 1.5) и промывали мембрану водой. При этом средний размер синтезируемых наночастиц составлял 3,2 нм. В данном случае при синтезе использовали раствор соли Pt^{2+}, который легче подвергается восстановлению, чем соединения платины в более высокой степени окисления.

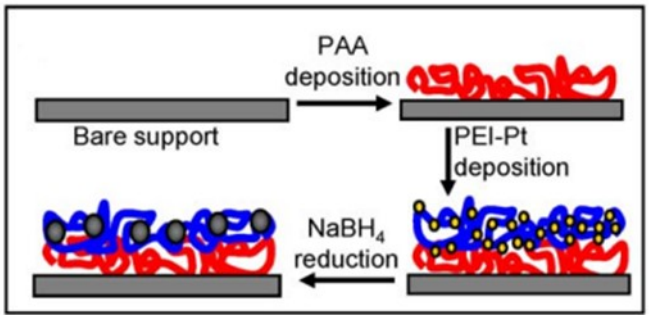

Рисунок 1.5 – Схема модифицирования поверхности мембраны с использованием послойного нанесения пленок полиакриловой кислоты, полиэтиленимина, катионов Pt^{2+} с последующим восстановлением [96]

Обращают также на себя внимание результаты работы [97], в которой отмечено, что для применения наночастиц благородных металлов в технологии топливных элементов для достижения высокой каталитической активности не рекомендуется использовать органические соединения или использовать их минимальное количество. Это становится понятным в том числе и с учетом того, что для ряда приложений использование органических соединений, в том числе стабилизаторов, в некоторых случаях требует дополнительной стадии удаления органики перед стадией проведения электрохимического анализа.

1.5. Основные области практического применения тонкослойных структур соединений благородных металлов

Уникальные свойства наночастиц соединений благородных металлов вызывают огромный интерес со стороны научного сообщества и привели к расширению исследований в этой области и поиску областей их применения. Наноразмерные частицы благородных металлов приобрели первостепенное значение благодаря своим превосходным функциональным свойствам, что обуславливает разнообразие их применения во многих областях: в аэрокосмической, автомобильной, химической, энергетической, электротехнической и электронной промышленности, а также в медицине.

Благородные металлы ряда Ru, Rh, Ir, Pt относят к металлам платиновой группы. Все платиновые металлы светло-серые и тугоплавкие, обладают рекордно большой

среди всех веществ плотностью. Платиновые металлы химически инертны, однако обладают очень хорошими каталитическими свойствами и широко используются в качестве катализаторов в промышленности. За последние десятилетия автомобильная промышленность стала основным потребителем металлов платиновой группы, которые используются в качестве катализаторов для преобразования вредных выхлопных газов: угарного газа, оксидов азота и несгоревших углеводородов в менее вредные газы [87]. Платиновые металлы обладают высокой каталитической активностью в реакциях гидрирования (например, бензола и циклогексена), что обусловлено высокой растворимостью в них водорода [87]. Зачастую каталитическая активность наноструктур зависит от их размера, формы и кристаллической структуры – то есть каталитическая активность наночастиц напрямую зависит от метода их синтеза. Это показывает, насколько важным является совершенствование методов синтеза наночастиц металлов платиновой группы для повышения контроля их размера, формы, кристаллической структуры и гомогенности.

Платина. Наноразмерные частицы платины были созданы, прежде всего, для применения в области катализа [98]. Платина широко используется как катализатор окисления монооксида углерода, например, образующегося в двигателях внутреннего сгорания [99], а также как универсальный электрод в электрохимических экспериментах [100].

Кроме того, известно, что на сегодняшний день ископаемые виды топлива (уголь, нефть, природный газ) становятся все менее предпочтительными в качестве долгосрочных источников энергии из-за проблем с дефицитом и экологическими последствиями (например, выброс CO_2). Газообразный водород, с другой стороны, приобрел популярность как топливо высокой чистоты, потому что единственным побочным продуктом его реакции с O_2 является H_2O. Острая потребность в более чистых альтернативных источниках энергии привела к исследованиям топливных элементов и, следовательно, электрокатализаторов. Благородные металлы, прежде всего Pt, хорошо известны как наиболее подходящие катализаторы для реакций на поверхности электродов топливных элементов [101-103]. Наиболее эффективное использование платины в топливных элементах достигается за счет использования наночастиц, обладающих большой электрохимически активной поверхностью. Однако

из-за их высокой стоимости было приложено много усилий для повышения их эффективности.

Кроме этого, наночастицы платины широко используются для биомедицинского применения, например, в качестве противомикробных и противовирусных агентов, средств диагностики, носителей лекарств и имплантатов [104, 105]. Другие потенциальные применения наночастиц Pt, описанные в литературе, связаны с терапией рака [106].

Рутений. Материалы на основе наночастиц рутения (Ru, RuO_2, $RuO_2 \cdot xH_2O$ и др.) считаются одними из наиболее перспективных традиционных электродных материалов, поскольку они обладают отличной электропроводностью, высокими удельными емкостями, обратимыми окислительно-восстановительными свойствами, широкими диапазонами потенциала [107]. Соединения на основе рутения применимы в электронике как толстопленочные резисторы [108]. Аморфная и кристаллическая формы RuO_2 электроактивны и, таким образом, по праву считаются подходящими электродными материалами для применения в электрохимических суперконденсаторах [109]. Значение удельной емкости RuO_2 в нейтральной среде может достигать 250 Ф/г, в кислой и щелочной средах – до 1000-1700 Ф/г [109].

Наночастицы комплексных соединений рутения с металлоорганическими лигандами на различных носителях применяются в солнечных элементах [110]. Существует широкий спектр работ, направленных на исследование наночастиц рутения как в гомогенных, так и в гетерогенных катализах [111]. В течение последних нескольких лет наночастицы рутения рассматриваются в качестве потенциальных более дешевых аналогов дорогостоящим катализаторам в электролизерах и топливных ячейках, а именно платины в реакциях выделения водорода и оксида иридия в реакциях выделения кислорода при электролизе [13, 112].

Катализаторы на основе наночастиц рутения на различных носителях рассматриваются как важные катализаторы окисления таких соединений, как спирты, D-глюкоза, 5-гидроксиметилфурфурол и т. Д. Окисление спиртов имеет важное значение как в промышленных, так и в научных исследованиях [113].

В области медицины Ru-содержащие наноматериалы в сочетании с такими металлами, как платина и палладий, или с неметаллами, такими как фосфор и кислород,

нашли применение в качестве противоопухолевых, противомикробных и антиоксидантных средств [114].

Иридий. Иридий отличается от других элементов платиновой группы наибольшей плотностью. В последние годы наночастицы Ir были испытаны в качестве сенсоров O_2, H_2O_2, CO и др. [115-117] и биосенсоров, например, глюкозы [118, 119].

Как и упомянутые ранее благородные металлы, иридий проявляет отличную каталитическую активность, в частности, при окислении и восстановлении органических соединений [120, 121], при деградации красителей [122] и в реакциях гидрирования [123]. На сегодняшний день катализаторы, содержащие наночастицы оксида иридия (IV), остаются наилучшими катализаторами в реакциях выделения кислорода при электролизе в кислой среде [45, 50, 124]. Недавнее исследование [125] показало, что независимо от применения способ синтеза наночастиц иридия будет влиять на конечные свойства, кроме этого, в большинстве случаев активность, селективность и стабильность катализаторов на основе соединений иридия зависят от носителя.

Родий. Родий – один из самых редких элементов, встречающихся на Земле, что замедлило его освоение в научной сфере. В первую очередь родий использовали для изготовления ювелирных изделий из белого золота [98]. Родий в настоящее время широко используется, как катализатор в системах очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания с целью уменьшения выбросов NO_x и CO [98, 126]. Следовательно, одной из преобладающих областей использования родия является автомобильная промышленность. Альтернативные варианты использования наночастиц родия включают катализ [127]. Широкое применение наночастицы родия нашли в реакциях гидрирования органических соединений [128, 129]. В области медицины известно о применении наночастиц родия при фототерапии рака [130, 131].

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методики стандартизации поверхности подложек

В качестве подложек для синтеза нанослоев и наночастиц были использованы пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-7.5 с ориентацией <100> (размером около 0,35 х 10 х 25 мм), титановой фольги (99,9%, размером 0,2 х 5 х 20 мм), никелевой фольги (99,9%, размером 0,2 х 5 х 20 мм), а также пеноникеля производства ООО «ЭКАТ» пористость 80 – 110 ppi, где ppi – количество пор на дюйм (размером 0,6 х 8 х 20 мм), предварительно обработанные перед синтезом по известным методикам в растворах органических растворителей, кислот или щелочей.

Пластины монокристаллического кремния промывали в ацетоне под действием ультразвука в течение 10 минут на установке УЗВ-1.3 (с источником ультразвука мощностью 50 Вт и частотой 35 кГц) для удаления органических примесей и далее травили в концентрированной HF в течение 15 минут, затем многократно отмывали от избытка кислоты дистиллированной водой. Далее подложки обрабатывали в нагретом до 60-70°C щелочном растворе H_2O_2 в течение 30 мин, который готовили смешением концентрированных растворов реагентов при соотношении объемных концентраций $H_2O : NH_4OH : H_2O_2 = 5 : 1 : 1$, с целью удаления с поверхности слоя Si-H- и Si-F-групп [132]. После этого кремниевые подложки тщательно промывали деионизованной водой и сушили на воздухе в течение 30 минут при температуре 60°C.

Пластины титановой фольги обрабатывали в ацетоне 10 минут под действием ультразвука, затем по методике [133] в течение 30 минут в кипящем 10% растворе щавелевой кислоты или кипятили в HCl (37%) с добавлением NaF (0,15 М) в течение 2 минут согласно методике [134]. Далее подложки тщательно промывали деионизованной водой и сушили на воздухе в течение 30 минут при температуре 60°C.

Пластины никелевой фольги и пеноникель обрабатывали в ацетоне 10 минут под действием ультразвука, далее в течение 30 минут в нагретом до 60°C растворе 3 М HCl также под действием ультразвука [132]. После обработки в HCl подложки тщательно промывали деионизованной водой и сушили на воздухе в течение 30 минут при температуре 60°C.

2.2. Методики приготовления растворов реагентов

Для синтезов использовались как водные растворы солей, так и коллоидные растворы. При приготовлении растворов навеску соли растворяли в деионизованной воде, приготовленной на мембранном деионизаторе ДМЭ-1Б. В ряде экспериментов, например при предварительной промывке подложек от избытка реагентов использовалась дистиллированная вода, приготовленная с помощью дистиллятора УПВА-5. Время между приготовлением растворов и синтезом составляло не менее 30 минут. Для измерения pH растворов использовали ионометр “pH-420” производства ООО «НПО Аквилон» (диапазон измерения pH от -0.5 до 14 ± 0,02).

Для приготовления растворов были использованы следующие реактивы:

$H_2IrCl_6 \cdot xH_2O$, H_2PtCl_6, $RuOHCl_3$, $RhCl_3 \cdot xH_2O$ (все ОАО «Aurat»), $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а.), $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (ч.), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (х.ч.), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.), $CoCl_2 \cdot 4H_2O$ (ч.), $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ (х.ч.), NaF (ч.д.а.), $HCl_{(конц.)}$ (х.ч., 37%), HF (осч., 45%), HNO_3 (х.ч.), KOH (ч.д.а.), NaOH (х.ч.), $HclO_4$ (70%), этанол (экстра) (все АО «Вектон»), H_2O_2 (осч., 30-35%), NaClO (все АО «ЛенРеактив»), $NH_4OH_{(конц.)}$ (осч.) (все ООО «Нева Реактив»), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, SnF_2, $NaBH_4$ (все «Aldrich»).

Коллоидный раствор смеси наночастиц $IrO_x \cdot nH_2O$ и $Na_2[Ir(OH)_6]$ был получен согласно методике [26], путем щелочного гидролиза H_2IrCl_6. Для этого pH раствора H_2IrCl_6 (0,005 М) доводили до значений 12,5-13,0 с помощью 1 М раствора NaOH. После добавления NaOH красно-коричневая окраска исходного раствора H_2IrCl_6 быстро исчезла и появилась желто-зеленая окраска. Это можно объяснить гидролизом связей Ir–Cl и образованием комплекса $[Ir(OH)_6]^{2-}$. Полученный таким образом раствор выдерживали при температуре 90°C в течение 30 минут. К концу реакции раствор становился темно-синим, в результате конденсации анионов $[Ir(OH)_6]^{2-}$ и образования наночастиц $IrO_x \cdot nH_2O$. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и замеряли его pH, значение которого составляло 10,5. В полученном растворе иридий существует в двух формах: 70% в виде комплекса $[Ir(OH)_6]^{2-}$, а оставшиеся 30% представляют собой наночастицы $IrO_x \cdot nH_2O$ размером 1-2 нм [26].

Раствор $RuCl_3$ был получен по методике, описанной в [135], где исходными реагентами служили $RuOHCl_3$ и C_2H_5OH. Для этого навеску $RuOHCl_3$ растворяли в

смеси 20 см^3 H_2O, 0,5 см^3 C_2H_5OH, 0,5 см^3 HCl. Далее раствор кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 1 часа. При этом окраска раствора изменилась с темно-коричневой до оранжево-красной в связи с процессом восстановления Ru(IV) до Ru(III). pH раствора корректировали до значения 3,5 путем добавления 1M NaOH.

Раствор RuO_4 был получен согласно методике, изложенной в работе [136]. Для этого в водный раствор $RuOHCl_3$ (C = 0,005 М) был добавлен концентрированный раствор NaClO до значения его концентрации равной 0,25 М. Реакция окисления Ru(IV) до Ru(VIII) сопровождается изменением окраски исходного раствора с темно-коричневой до светло-желтой [14, 15].

Концентрированный раствор $RhCl_3$ (C = 0,6 М) разбавляли раствором NaOH (C = 1 М) до того момента, когда концентрация $RhCl_3$ стала бы равной 0,005 М и значение pH раствора составляло бы значение около 13,0. При таком значении pH не происходит выпадение осадка гидроксида родия (III) и образуется растворимое комплексное соединение $Na_3[Rh(OH)_6]$ [6, 22, 23, 137].

Раствор Na_2PtCl_6 готовили путем прибавления к раствору H_2PtCl_6 (C = 0,005 М) раствора NaOH (C = 1 М) до значений pH в диапазоне 6,0-7,0.

2.3. Методики послойного синтеза

Для проведения послойного синтеза нанослоев и наночастиц в автоматизированном режиме была использована специальная установка, изготовленная в лаборатории кафедры химии твердого тела СПбГУ (Рисунок 2.1). Установка состоит из блока управления (1), электромеханического привода (2), емкостей с химическими реагентами (3) и емкости с промывной жидкостью (4). Многочисленные испытания такой установки показали возможность выполнения синтеза в результате 100 и более циклов наслаивания.

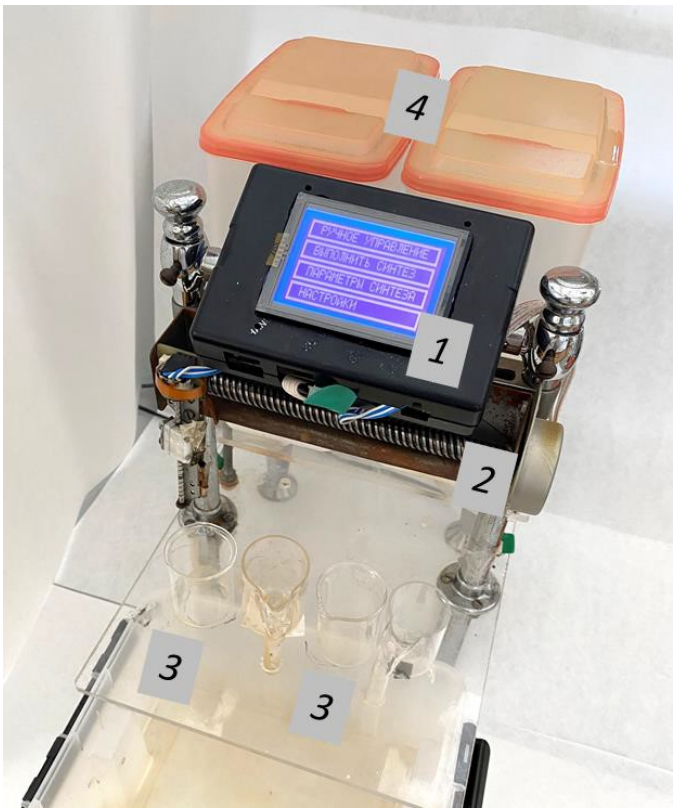

Рисунок 2.1 – Изображение лабораторной автоматизированной установки для послойного синтеза покрытий на поверхности блочных подложек. *1* – блок управления, *2* – электромеханический привод, *3* – химические емкости с реагентами, *4* – емкости с промывными жидкостями

Предварительно подготовленные подложки закреплялись в держателях установки и последовательно обрабатывались путем погружения в растворы реагентов по заданной схеме (Рисунок 2.2). Элементарный цикл послойного синтеза заключался в последовательном погружении подложки в раствор первого реагента, затем в промывную жидкость – дистиллированную воду, далее в раствор второго реагента и снова в промывную жидкость. В результате такой обработки на поверхности подложки происходило образование одного нанослоя синтезированного вещества. Синтез последующих слоев осуществлялся за счет многократного повторения циклов. В ряде экспериментов, например, при синтезе мультислоев, состоящих из нанослоев $Co(OH)_2$ и наночастиц Pt(0), число реагентов было не 2, а 3, и элементарные циклы повторяли по специальным программам, изложенным в п. 3.3. Время обработки образцов в каждом реагенте и промывной жидкости составляло 30-60 секунд, синтез проводился при комнатной температуре и атмосферном давлении.

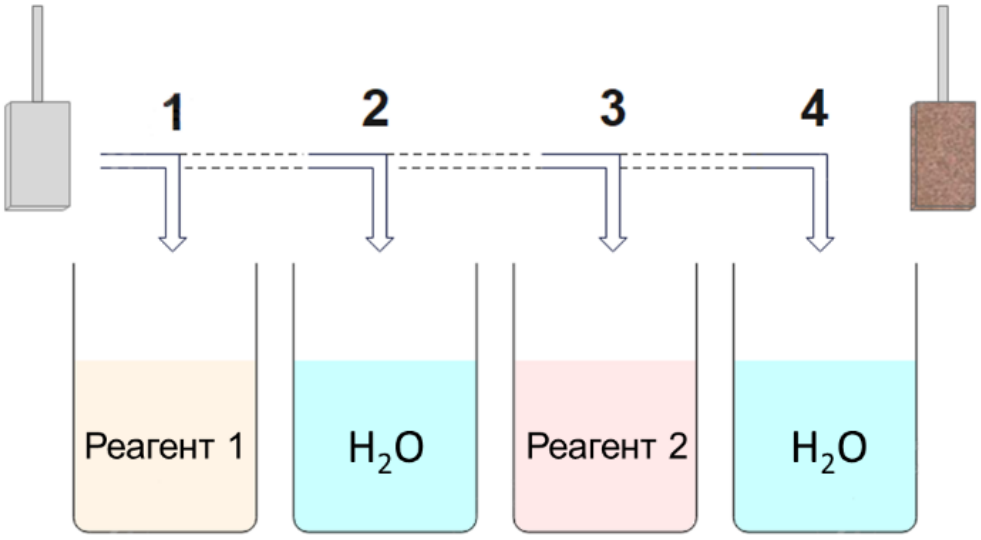

Рисунок 2.2 – Схема последовательности операций при одном цикле обработки реагентами и растворителем при синтезе нанослоев труднорастворимых соединений на поверхности подложки методами ИН, ИКН и КН. *1* – обработка подложки в растворе реагента 1, *2* – промывка подложки от избытка реагента 1 и продуктов реакции, *3* – обработка подложки в растворе реагента 2, *4* – промывка подложки от избытка реагента 2 и продуктов реакции

Подробные условия синтеза гидратированных двойных оксидов, содержащих Ir(III,IV), Rh(III) или Ru(IV) и один из переходных металлов, а также наночастиц Pt(0), Ru(0) и композитов [nCo(OH)$_2$-mPt]k будут приведены в каждом параграфе главы 3.

2.4. Физические методы исследования синтезированных соединений

Исследования синтезированных соединений проводились методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР), сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ), ИК-Фурье спектроскопии, включая спектроскопию диффузного отражения (ДО), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), дифракции рентгеновских лучей и электронографии.

СЭМ-микрофотографии получали с использованием электронных микроскопов Zeiss Merlin и Zeiss EVO-40EP при ускоряющем напряжении 4-20 кВ. Микроскоп Zeiss EVO-40EP был оборудован энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford INCA 350 с детектором площадью 30 мм^2. Часть СЭМ изображений обрабатывали с помощью компьютерной программы ImageJ 1.53e. Микрофотографии ПЭМ, ПЭМ-ВР, СПЭМ, электронограммы и часть энергодисперсионных рентгеновских спектров были получены с помощью микроскопа Zeiss Libra 200, укомплектованного детектором для РСМА Oxford INCAx-act площадью 80 мм^2.

Рентгенодифракционный анализ синтезированных образцов проводили с помощью исследовательского комплекса Rigaku Miniflex II с использованием излучения CoK_α (λ = 0,178897 нм) и CuKα (λ = 0,154056 нм) при напряжении 30 кВ и токе 10 мА (исследуемая область углов 2θ от 15 до 70°, 0,03 град/шаг, время задержки 1,5 с). ИК-Фурье спектры пропускания слоев на поверхности кремния регистрировали на спектрометре ФСМ 2201 по дифференциальной методике по отношению к спектру пропускания пластины кремния без синтезируемого слоя, а спектры ДО синтезированных слоев на поверхности никелевой фольги и пеноникеля получали с помощью приставки ДО также по дифференциальной схеме по отношению с спектру чистой подложки. Спектры КРС были зарегистрированы с помощью спектрометра производства Bruker (модель Senterra) при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт, область фокусировки излучения на образце имела диаметр около 1 мкм. Рентгенофотоэлектронные спектры образцов получали с использованием спектрометра ESCALAB 250Xi включающей источник рентгеновского излучения Al-K_α линии с энергией 1486,6 эВ.

2.5. Методики исследования электрохимических свойств синтезированных соединений

Синтезированные соединения как потенциальные материалы для электрокатализаторов были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с линейной разверткой потенциала. Электрохимическую активность электродов, полученных с использованием методики послойного синтеза, исследовали с помощью установки, состоящей из управляемого компьютером потенциостата Elins P-30I и трех-

электродной электрохимической ячейки (Рисунок 2.3). В качестве рабочего электрода использовались пластины титана/никеля/пеноникеля с соединениями, нанесенными на их поверхность методом ИН, ИКН или КН. Платиновую фольгу или углеродный стержень использовали в качестве вспомогательного электрода. Хлорсеребряный (Ag/AgCl ($KCl_{нас.}$)) или ртутьоксидный (Hg/HgO) электрод служил электродом сравнения в кислом/нейтральном или щелочном электролите, соответственно. В качестве электролита при определении электрохимических характеристик использовали растворы 0,1 М $HClO_4$ или 1 М KOH, насыщенные Ar в течение 10 мин, а также раствор 1 М Na_2SO_4.

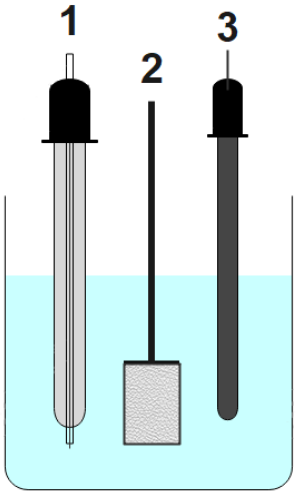

Рисунок 2.3 – Схема трех-электродной электрохимической ячейки. 1 – электрод сравнения (хлорсеребряный или ртутьоксидный электрод), 2 – рабочий электрод (титан или никель с соединениями, нанесенными на их поверхность методом ИН, ИКН или КН), 3 – вспомогательный электрод (платиновая фольга или углеродный стержень)

Метод ЦВА основан на непрерывном линейном изменении напряжения (или потенциала) с различной заданной скоростью его развертки от E_1 до E_2 и обратно и регистрации зависимости I-E (ток – потенциал).

Электрохимическая активность синтезированных соединений в реакции выделения кислорода (РВК) в кислой или щелочной среде (0,1 М $HClO_4$ или 1 М KOH) была исследована в диапазоне потенциалов от 0 до 1,3 В или от 0 до 0,6 В, соответственно. Электрохимическая активность синтезированных соединений в реакции

выделения водорода (РВВ) в кислой или щелочной среде (0,1 М $HClO_4$ или 1 М KOH) была исследована в диапазоне потенциалов от 0 до -0,35 В или от 0 до -1,2 В, соответственно. Поляризационные кривые записывали при скорости сканирования 2-20 мВ/с. Все электрохимические измерения проводились с 90 процентной iR-компенсацией. Значение потенциала от шкалы Ag/AgCl или Hg/HgO электрода было преобразовано в шкалу стандартного водородного электрода согласно уравнению Нернста [138].

$$E = E_{Ag/AgCl\ (Hg/HgO)} + 0.059 \cdot pH + 0.197\ (В),$$

где $E_{Ag/AgCl} = 0{,}197 \pm 0{,}005$ В или $E_{Hg/HgO} = 0{,}098 \pm 0{,}005$ В.

Значения перенапряжения (η) рассчитывали в зависимости от протекающей реакции согласно уравнениям:

$$\eta = E - 1.23\ (РВК)$$
$$\eta = E\ (РВВ).$$

Уравнение $|\eta| = b \cdot \log(|j|) + a$, использовали для расчета наклона Тафеля (η – перенапряжение, a – коэффициент, b – наклон Тафеля, and j – плотность тока) [139].

Стабильность электрокатализаторов в РВК и РВВ определялась методом гальваностатических измерений путем регистрации зависимости $E = f(t)$ (потенциал – время) при заданном значении плотности тока (10 мА/см^2) или методом ЦВА при многократном циклировании со скоростью 100 мВ/с в ранее указанных диапазонах потенциалов для РВК и РВВ.

Общепринятым методом определения удельной емкости суперконденсаторов является метод гальваностатических измерений, в основе которого лежит процесс регистрации зависимости $E = f(t)$ (потенциал – время) при заданном значении тока. На первой стадии измерения происходит зарядка суперконденсатора при постоянном токе до заданного потенциала и в дальнейшем – его разрядка при постоянном токе. Расчет удельной емкости суперконденсатора проводят по изменению напряжения при разряде постоянным током, которое определяется графическим путем из заряд-разрядных кривых.

В данной работе удельную емкость C (Ф/г) рассчитывали по гальваностатическим функциям заряда-разряда по уравнению [140]:

$$C = \frac{I}{m(\frac{\Delta V}{\Delta t})}$$

где I (мА) – гальваностатический ток, ΔV (мВ) – величина окна потенциала, Δt (с) – время разряда, а m (г) – масса электроактивного материала электрода. Массу загрузки активного материала на пеноникелевой основе измеряли методом разности масс пеноникелевого электрода с нанесенным электроактивным материалом и чистого пеноникеля с использованием точных весов OHAUS Pioneer™ PA54C.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первой стадии работы был выполнен широкий круг экспериментов с целью определения ряда соединений, которые могут быть получены в условиях послойного синтеза с использованием водных растворов хлоргидроксокомплексов Pt(II,IV), Ru(III,IV), Rh(III) и Ir(IV) и растворов солей переходных металлов из ряда, как правило, хлоридов или ацетатов Mn(II), Fe(II,III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Sn(II), Ti(III) и др., а также растворов восстановителя – $NaBH_4$. Подложками при таких синтезах служили пластины кремния, никеля или титана. При определении оптимальных условий синтеза варьировали концентрацию и pH растворов реагентов, время и последовательность обработки ими и т.д., а сам синтез выполняли с использованием автоматизированной установки и нанослои получали в результате 20-40 циклов наслаивания. Причем на предварительной стадии работы характеризовали полученные соединения, в основном, методами СЭМ и РСМА. В результате многочисленных экспериментов был получен большой массив экспериментальных данных и ряд синтезированных соединений, которые, по нашему мнению, могут найти применение на практике, и был подробно охарактеризован методами ПЭМ. ПЭМ-ВР, СПЭМ, РФЭС, электронографии и др. Результаты исследования именно этих соединений приведены в настоящей главе.

3.1. Послойный синтез гидратированных двойных оксидов, содержащих Ir(III,IV), Rh(III) или Ru(IV) и ряд переходных металлов

3.1.1. Синтез $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$ с использованием в качестве реагентов раствора $Cu(CH_3COO)_2$ и коллоидного раствора, содержащего наночастицы $IrO_x \cdot nH_2O$

Синтез слоев данного состава проводили с использованием в качестве реагентов раствора $Cu(CH_3COO)_2$ (C = 0,01 М, pH равновесный) и коллоидного раствора, содержащего наночастицы $IrO_x \cdot nH_2O$ (pH = 10,5), способ приготовления которого изложен в методической части в п. 2.2. При получении такого раствора в качестве исходного реагента использовали раствор H_2IrCl_6 с концентрацией 0,005 М. Подложками для синтеза служили пластины фольги из титана.

На первом этапе синтеза подложки погружали в раствор $Cu(CH_3COO)_2$, затем выдерживали в нем, извлекали и промывали в дистиллированной воде. Далее погружали в коллоидный раствор $IrO_x \cdot nH_2O$, также выдерживали в нем, извлекали и промывали дистиллированной водой. Одна такая последовательность составляла один цикл ИКН. В процессе синтеза в зависимости от поставленной задачи число таких циклов для различных образцов варьировали от 10 до 50. Время обработки в растворах реагентов и воде составляло 30 с. После синтеза образцы промывали дистиллированной и деионизованной водой и сушили на воздухе. Часть образцов прогревали в среде аргона при температурах 100, 200, 300 или 400 °С в течение 30 мин.

Согласно СЭМ результатам нанослой, синтезированный на поверхности титановой фольги в результате 30 циклов ИКН и прогретый при температуре 200°С в потоке аргона, имеет толщину около 60 нм и состоит из нанокристаллов (Рисунок 3.1). С учетом этого значения толщины была определена толщина слоя, образующегося на подложке в результате одного цикла ИН, и она составила 2 нм.

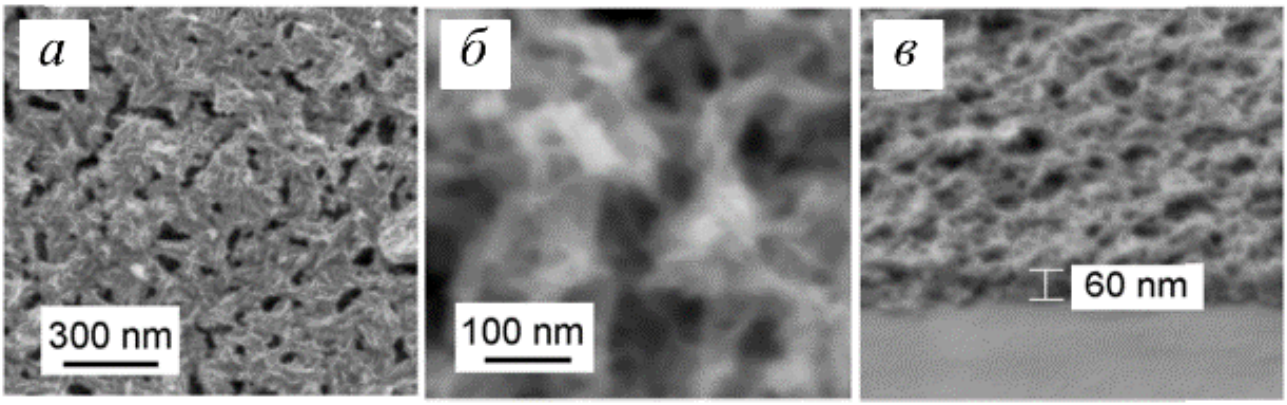

Рисунок 3.1 – Электронные микрофотографии нанослоя $Cu_xIrO_y \cdot nH_2O$, полученного на поверхности Ti-фольги после 30 циклов ИКН и прогретого в потоке аргона при 200 °С в течение 30 мин. *а*, *б* – вид сверху, *в* – вид под углом 60° на скол слоя

О кристаллической структуре этих нанокристаллов можно судить из полученной рентгеновской дифрактограммы (Рисунок 3.2). Так, максимумы при 28,0°, 40,0° и 53,4° указывают на образование тетрагональной кристаллической структуры, аналогичной структуре рутила (JCPDS 15–790) [141]. Кроме того, на дифрактограмме можно

заметить два дополнительных пика низкой интенсивности около 24,3° и 48,0°. Они могут быть обусловлены примесями $CuCO_3$ с тригональной кристаллической структурой [142], образование которых возможно в результате адсорбции CO_2 из воздуха.

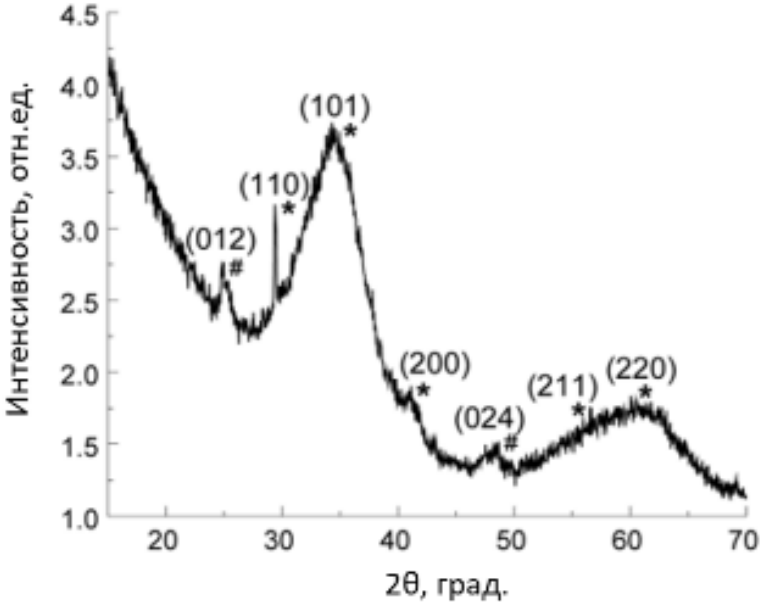

Рисунок 3.2 – Рентгеновская дифрактограмма нанокристаллов $Cu_xIrO_y \cdot nH_2O$, синтезированных в результате 50 циклов ИКН и прогретых в потоке аргона при 200 °С в течение 30 мин (*) – $Cu_xIrO_y \cdot nH_2O$, (#) – $CuCO_3$ (CoK_α)

О морфологии и кристаллической структуре полученных нанокристаллов также можно судить по результатам исследований методами ПЭМ и ПЭМ-ВР (Рисунок 3.3). Наблюдаемые ранее методом СЭМ нанокристаллы фактически представляют собой агломераты более мелких нанокристаллов размером 2-3 нм. Кроме того, межплоскостное расстояние в кристаллической решетке этих нанокристаллов составляет 0,22 нм, что соответствует расстоянию в кристаллической решетке рутилоподобной модификации IrO_2 (Рисунок 3.3*б*) [143, 144].

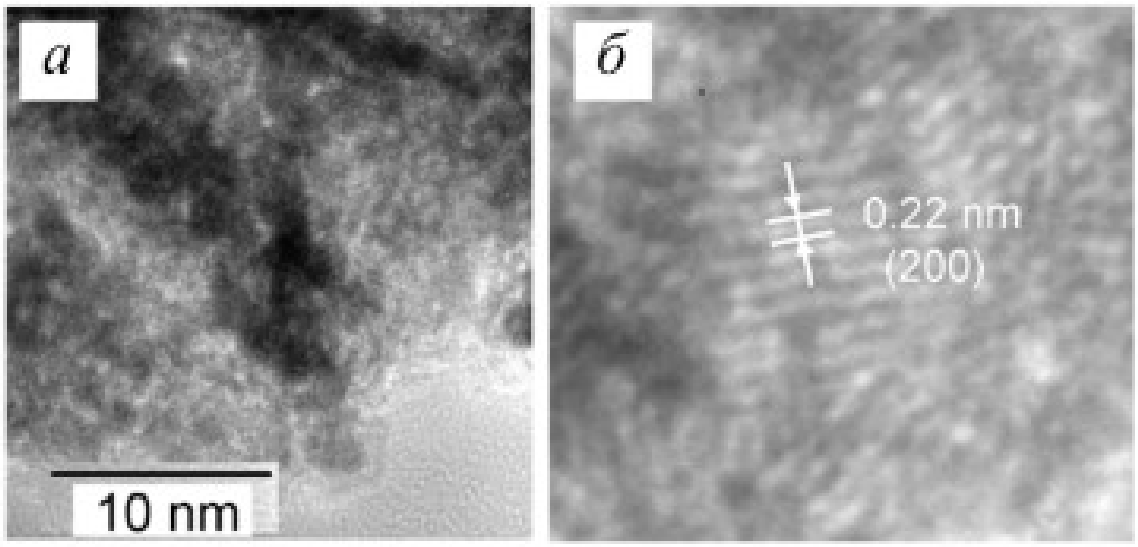

Рисунок 3.3 – ПЭМ (*а*) и ПЭМ-ВР (*б*) – изображения нанокристаллов $Cu_xIrO_y \cdot nH_2O$, синтезированных в результате 50 циклов ИКН и прогретых в потоке аргона при 200°С в течение 30 мин

Химический состав синтезированных нанослоев был определен методом РСМА. Было установлено, что в их составе присутствуют атомы Ir, Cu, O и Ti (Рисунок 3.4). Сигналы от Ti в энергодисперсионном рентгеновском спектре, очевидно, обусловлены атомами, находящимися в подложке. Атомное соотношение концентраций элементов Cu и Ir составило 0,3/1,0. Относительное содержание кислорода при таком анализе не оценивалось, поскольку кислород также содержится в молекулах адсорбированной на поверхности воды.

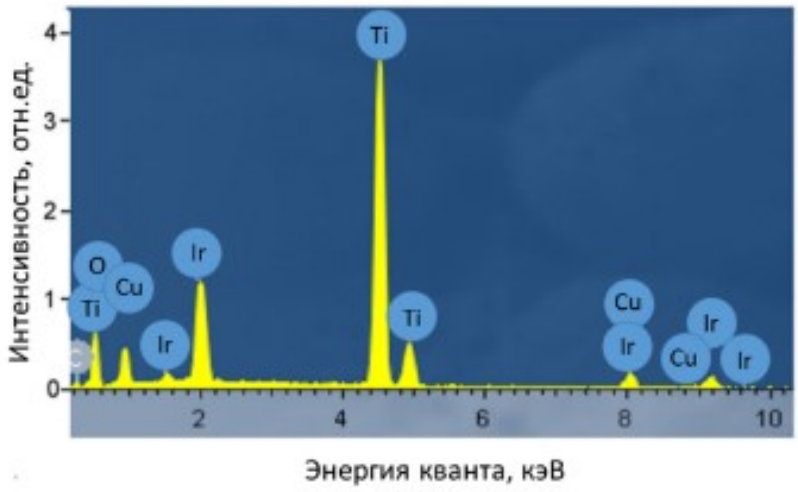

Рисунок 3.4 – Энергодисперсионный рентгеновский спектр нанослоя $Cu_xIrO_y \cdot nH_2O$ на поверхности титана, синтезированного в результате 50 циклов ИКН и прогретого в потоке аргона при 200°С в течение 30 мин

Образцы до и после прогрева при температуре 200°C также были охарактеризованы методом ИК Фурье-спектроскопии (Рисунок 3.5). Полосы поглощения валентных колебаний O-H групп с минимумами при 3441 и 3091 $см^{-1}$ в спектре *1* (Рисунок 3.5(*1*)) указывают на наличие в исходном образце молекул воды и групп M-OH. При анализе спектра следует отметить полосы поглощения с минимумами при 530 и 453 $см^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям связей Ir-O [145] и Cu-O [146]. После прогрева образца при 200°C в спектре *2* на рисунке 3.5 практически исчезают полосы поглощения связей O-H и остается одна широкая полоса поглощения с минимумом 530 $см^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями связей Ir-O и Cu-O в кристаллической структуре $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$. Существенно более высокое поглощение в области волновых чисел (4000-1500 $см^{-1}$) является характерной чертой этого спектра, которая указывает на наличие сравнительно высокой электронной проводимости в таком образце.

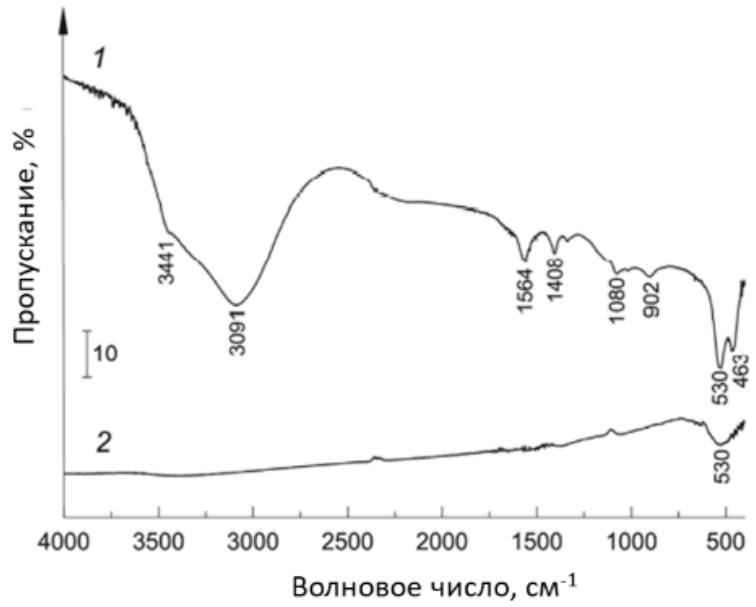

Рисунок 3.5 – ИК-Фурье-спектры пропускания нанослоя $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$ на поверхности кремния до (*1*) и после прогрева при 200°C (*2*). Количество циклов ИКН при синтезе данного образца составило 50

Важная информация о степени окисления катионов меди и иридия в образцах была получена из РФЭ-спектров (Рисунок 3.6). Спектр 2*p*-электронов меди характеризуется пиками с максимумами при 932,5 и 952,5 эВ, которые указывают на степень окисления части катионов меди, равной 1+, и пиками при 934,4 и 954,3 эВ, характерными для катионов меди в степени окисления 2+ [147]. Соотношение

концентраций Cu^{+} и Cu^{2+} оказалось равным 1,0. В спектре 4*f*-электронов иридия присутствуют пики с максимумами при 62,1 и 65,1 эВ, которые относят к Ir^{4+} [148]. Спектр 1*s*-электронов кислорода характеризуется одним широким пиком с максимумом при 531,1 эВ. Деконволюция этого пика на отдельные более узкие позволяет выделить пики с максимумами при 530,3, 531,5 и 532,0 эВ, которые указывают на химические связи M-O-M, M-OH и молекулы воды в составе нанослоя.

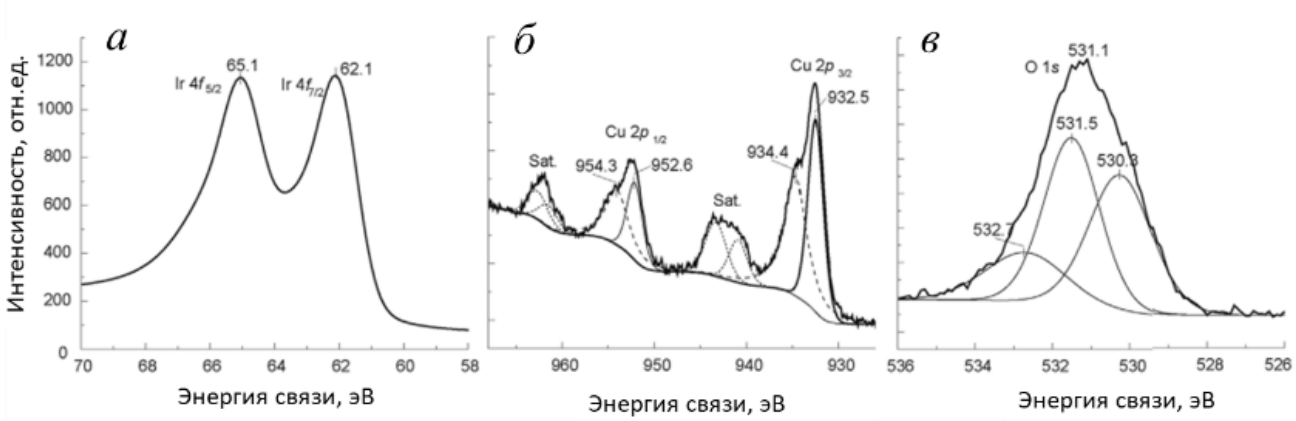

Рисунок 3.6 – РФЭ-спектры Ir 4*f* (*а*), Cu 2*p* (*б*) и O 1*s* (*в*) нанослоя $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$, синтезированного в результате 20 циклов ИКН и прогретого при 200°C

С учетом полученных экспериментальных данных можно построить схемы химических реакций, протекающих на поверхности подложки. На первом этапе при обработке подложки в растворе ацетата меди на поверхности адсорбируются катионы меди, далее, после промывки образца водой, на ней формируется слой $Cu(OH)_2$.

$$[Ti]OH + Cu^{2+}{}_{aq} + 2H_2O \rightarrow [Ti]OH \cdot Cu(OH)_2 + 2H^{+}$$

Затем в результате обработки подложки в коллоидном растворе, содержащем наночастицы $IrO_x \cdot H_2O$ и соль $Na_2[Ir(OH)_6]$, происходит адсорбция таких наночастиц и, возможно, анионов $[Ir(OH)_6]^{2-}$, что приводит к образованию зародышей нанокристаллов $Cu_{0,3}Ir(OH)_x$. В этом соединении медь присутствует в виде Cu^{2+}, а иридий – в виде Ir^{3+} и Ir^{4+}. Важно, что группы Ir-OH в водном растворе диссоциируют следующим образом: Ir-OH → $Ir\text{-}O^{-}$ + H^{+}. Благодаря чему заряд на поверхности синтезированного слоя становится отрицательным, и на стадии обработки подложки в растворе $Cu(CH_3COO)_2$ возникают центры адсорбции катионов меди. Таким образом, предложенная последовательность реакций адсорбции приводит к формированию на поверхности

подложки слоя $Cu_{0,3}Ir(OH)_x$, толщина которого увеличивается пропорционально количеству циклов ИКН.

Затем при прогреве часть молекул воды удаляется, нанослой уплотняется, и происходит формирование нанокристаллов $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$ с размером 2-3 нм, образующие более крупные поликристаллы. Кроме того, мы предполагаем, что одновременно протекает окислительно-восстановительная реакция, в результате которой часть катионов меди восстанавливается с Cu^{2+} до Cu^{+}, а часть катионов Ir^{3+} переходит в Ir^{4+}.

Примечательно, что данные нанокристаллы образуются в результате нагрева при относительно низкой температуре – 200°C. Эта температура кристаллизации значительно ниже температуры образования кристаллов IrO_2 [149] в процессах получения оксидов иридия с участием водных растворов солей иридия, осаждении и золь-гель методах, которая составила 450°C. Можно предположить, что такое снижение температуры связано с наличием уникальных условий при синтезе методом ИКН. В частности, при таком синтезе на каждом цикле обработки происходит промывка образца дистиллированной водой, в результате чего продукты реакции удаляются с поверхности и благодаря этому не требуется высокотемпературная обработка для удаления их избытка. С другой стороны, снижение температуры образования нанокристаллов может быть связано с присутствием в структуре катионов меди, которые как это было показано на примере $Bi_{1.6}Cu_xTi_2O_7$ [150], $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-x}$ [151] и Ba_2FeMoO_{6-x} [152], повышают “лабильность” структурно-химических превращений при термической обработке сложных оксидов.

Результаты, представленные в этом разделе, изложены в статье [153].

3.1.2. Синтез $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$ с использованием в качестве реагентов раствора SnF_2 и коллоидного раствора, содержащего наночастицы $IrO_x \cdot nH_2O$

Синтез слоев данного состава проводили с использованием в качестве реагентов раствора SnF_2 (C = 0,01 М, pH равновесный) и коллоидного раствора, содержащего наночастицы $IrO_x \cdot nH_2O$, особенности приготовления которого изложены в методической части в п. 2.2. При получении такого раствора в качестве исходного реагента использовали раствор H_2IrCl_6 с концентрацией 0,005 М. Данные растворы находились в

контакте с атмосферой воздуха, и поэтому можно констатировать, что часть катионов Sn(II) первого раствора была окислена кислородом воздуха, и в растворе SnF_2 фактически присутствовали коллоидные частицы гидроксофторида олова (II, IV). Эффекты образования таких наночастиц сравнительно хорошо изучены и изложены во множестве работ, например, для растворов $SnCl_2$ – в статье [154]. При изложении особенностей методики синтеза $Sn_xIrO_y{\cdot}nH_2O$, таким образом, можно считать, что в качестве реагентов фактически были использованы коллоидные растворы, и сама методика может рассматриваться в соответствии с приведенной в п. 1.2 классификацией как методика КН. Подложками для синтеза служили пластины фольги из титана.

На первом этапе синтеза подложки погружали в раствор SnF_2, затем выдерживали в нем, извлекали и промывали в дистиллированной воде. Далее погружали в коллоидный раствор $IrO_x{\cdot}nH_2O$, также выдерживали в нем, извлекали и промывали дистиллированной водой. Одна такая последовательность составляла один цикл КН, и в процессе синтеза в зависимости от поставленной задачи число таких циклов для различных образцов варьировали от 10 до 50. Время обработки в растворах реагентов и воде составляло 30 с. После синтеза образцы промывали деионизованной водой и сушили на воздухе. Часть образцов прогревали в среде аргона при температурах 100, 200, 300 или 400 °C в течение 30 мин.

Как показано на электронных микрофотографиях (Рисунок 3.7), нанослой $Sn_xIrO_y{\cdot}nH_2O$ состоит из наночастиц с размерами в несколько десятков нанометров. На рисунке 3.7*а* приведена микрофотография, сделанная в режиме вторичных электронов, которая позволяет оценить топологию поверхности нанослоя и сделать вывод о том, что он состоит из агломератов наночастиц. В то же время на рисунке 3.7*б* изображение получено в обратно-рассеянных электронах, и оно свидетельствует о фазовой однородности полученного нанослоя. Микрофотография на рисунке 3.7*в* подтверждает образование на поверхности подложки в результате 30 циклов КН нанослоя толщиной 90 нм, и это позволяет сделать вывод о том, что после одного цикла КН образуется слой толщиной около 3 нм.

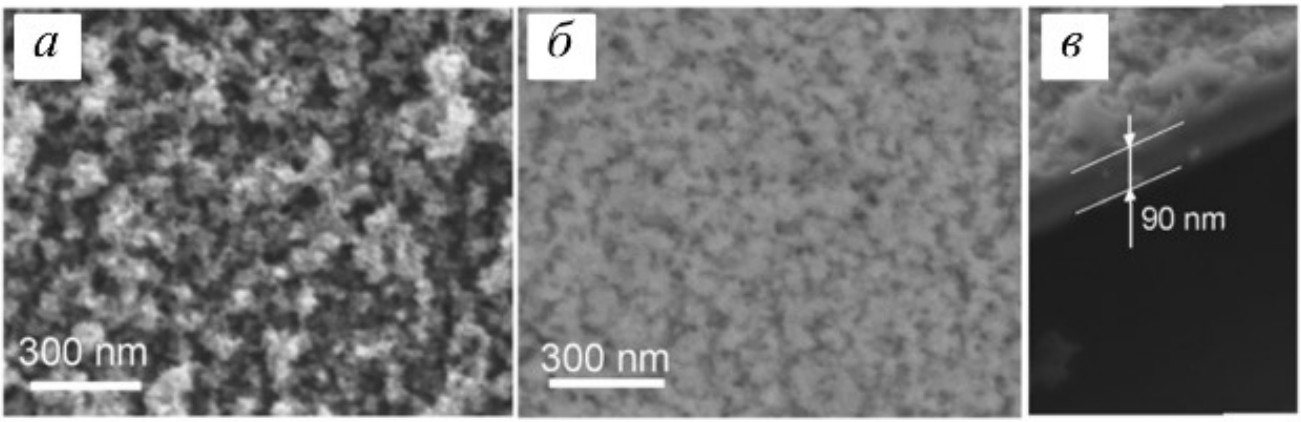

Рисунок 3.7 – Электронные микрофотографии нанослоя $Sn_xIrO_y \cdot nH_2O$, синтезированного на поверхности кремния в результате 30 циклов КН и прогретого в аргоне при 300°С. *а*, *в* – изображение получено во вторичных электронах, *б* – обратно рассеянных, *а*, *б* – вид сверху, *в* – вид на скол нанослоя под углом 45°

На рисунке 3.8 представлены изображения нанослоя $Sn_xIrO_y \cdot nH_2O$, полученные методом ПЭМ. Анализ этих микрофотографий позволяет сделать вывод о размерах синтезированных наночастиц равных 10-20 нм.

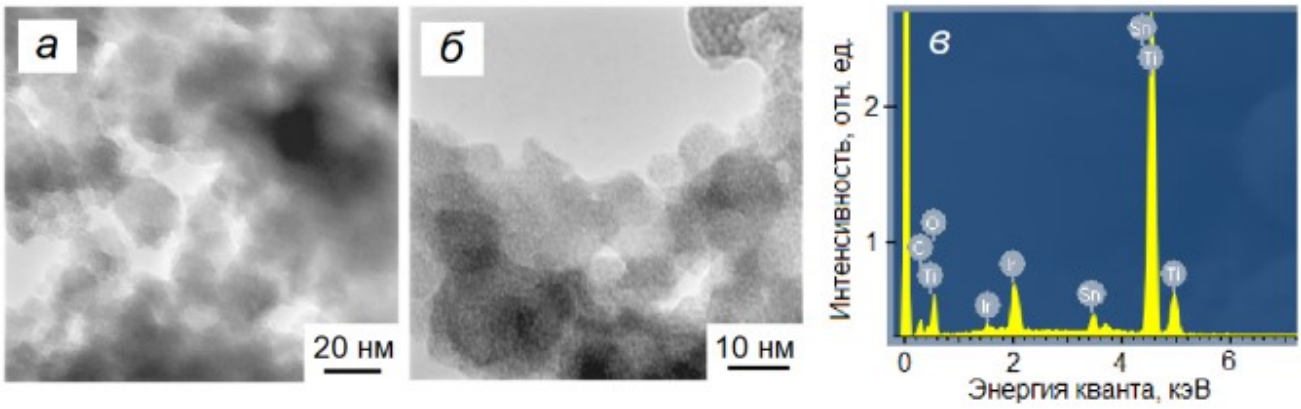

Рисунок 3.8 – ПЭМ-микрофотографии (*а, б*) различных областей и энергодисперсионный рентгеновский спектр (*в*) нанослоя $Sn_xIrO_y \cdot nH_2O$, синтезированного на поверхности титана в результате 30 циклов КН и прогретого затем в аргоне при 300°С

Согласно данным РСМА (Рисунок 3.8*в*) синтезированный нанослой содержит атомы иридия, олова и кислорода. Примечательно, что в составе отсутствуют атомы фтора или хлора, хотя подложка обрабатывалась в растворах, содержащих такие

анионы. Наличие пика от титана, очевидно, можно объяснить сигналом от подложки, на которой находится слой. По результатам количественного анализа атомное соотношение концентраций олова и иридия оказалось равным 0,7, при этом относительное содержание кислорода не оценивалось, поскольку кислород также содержится в молекулах адсорбированной воды. Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных химическую формулу синтезированного соединения можно записать как $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$.

Синтезированное соединение, как следует из ИК-Фурье спектра (Рисунок 3.9(*1*)), характеризуется полосами поглощения с минимумами при 3280 и 1631 $см^{-1}$, относящимися соответственно к валентным и деформационным колебаниям связей O-H в молекулах воды. Интенсивность этих полос поглощения значительно уменьшается после нагрева образца до 300°C (Рисунок 3.9(*2*)). Спектр исходного образца также имеет интенсивный пик с минимумом при 494 $см^{-1}$, что может быть связано с поглощением валентных колебаний связей Sn-O и Ir-O в гидратированных оксидах [145, 155]. В результате прогрева образца интенсивность этой полосы увеличилась, и произошло смещение ее минимума до 527 $см^{-1}$. По-видимому, в процессе нагрева большая часть молекул воды удаляется из структуры и происходит “уплотнение” нанослоя.

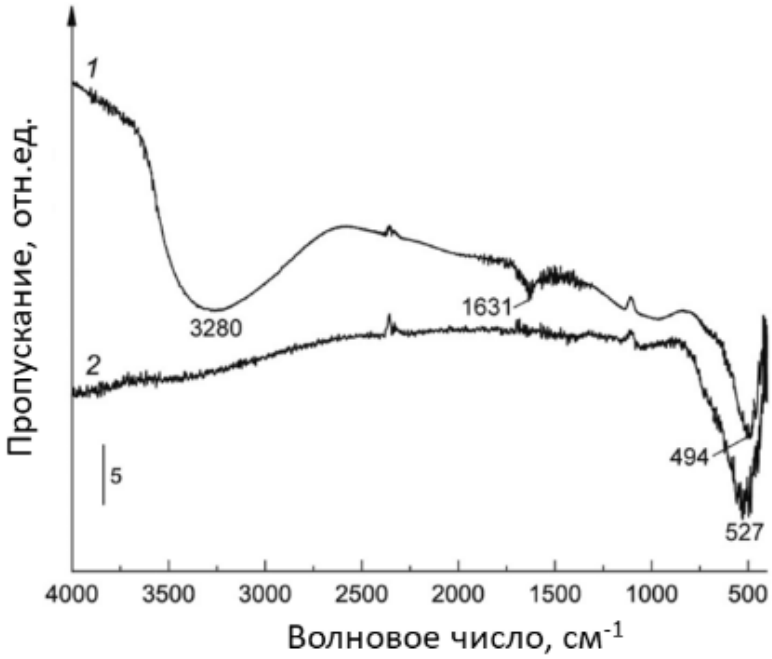

Рисунок 3.9 – ИК-Фурье спектры пропускания нанослоя $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$, синтезированного на поверхности кремния в результате 30 циклов КН (*1*) и прогретого затем при температуре 300°C (*2*)

Исследуемый нанослой был также охарактеризован методом РФЭС (Рисунок 3.10). В полученных спектрах можно наблюдать пики при 62,0, 486,3 и 530,3 эВ, которые соответствуют 4*f*-, 3*d*- и 1*s*-электронам атомов Ir, Sn и O, соответственно. При этом следует отметить, что спектры 4*f* электров иридия и 1*s* электронов кислорода состоят из нескольких более узких пиков. В частности, пик Ir $4f_{7/2}$ с максимумом при 62,0 эВ можно разделить на два пика при 61,9 и 62,5 эВ, которые относят к Ir^{3+} и Ir^{4+}, соответственно [156]. В спектре O 1*s* можно выделить 4 отдельных пика с максимумами при 529,9, 530,7, 531,8 и 533,2 эВ, которые согласно [156] относят, соответственно, к атомам кислорода в химических связях Sn-O, Ir-O, Ir-OH и H-OH. Пик с максимумом 486,3 эВ $3d_{5/2}$ электронов олова может быть отнесен к атомам со степенью окисления 4+ [157].

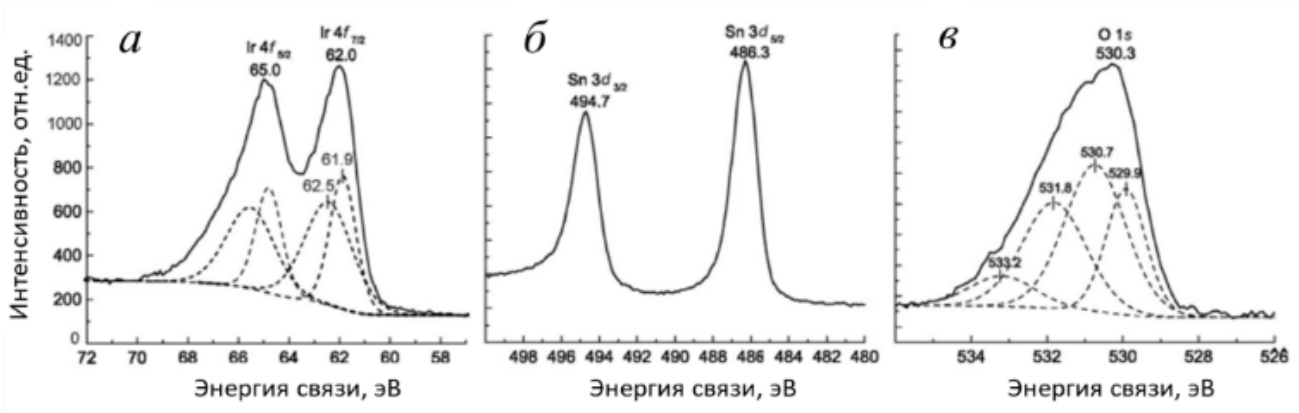

Рисунок 3.10 – РФЭ-спектры Ir 4*f* (*а*), Sn 3*d* (*б*) и O 1*s* (*в*) электронов нанослоя $Sn_{0,7}IrO_y{\cdot}nH_2O$, синтезированного на поверхности титана в результате 30 циклов КН и прогретого в аргоне при температуре 300 °С

Таким образом, с учетом полученных данных о структурно-химических особенностях синтезированных нанослоев могут быть построены следующие схемы химических реакций, протекающих на поверхности подложки при ее обработке растворами реагентов. Так, на первом этапе синтеза после погружения подложки в раствор SnF_2 и последующей промывки водой на ее поверхности формируется нанослой, состоящий нз наночастиц гидроксида олова (II, IV).

$$[Ti]OH + Sn(OH)_xF_y + H_2O(\text{промывка}) \rightarrow [Ti]OH{\cdot}Sn(OH)_x$$

На втором этапе после погружения в раствор соединений иридия и последующей промывки, образуется нанослой оксида иридия:

$$[Ti]OH{\cdot}Sn(OH)_x + IrO_x{\cdot}nH_2O + H_2O(\text{промывка}) \rightarrow [Ti]OH{\cdot}Sn(OH)_x{\cdot}nIrO_x$$

Следует учитывать, что на втором этапе каждого цикла КН на поверхности могут адсорбироваться как наночастицы $IrO_x{\cdot}nH_2O$, так и анионы $Na_2[Ir(OH)]_6$, которые также присутствуют в растворе. Так на втором цикле КН после погружения подложки с синтезированным слоем в раствор SnF_2 коллоидные частицы $Sn(OH)_xF_y$ снова адсорбируются на поверхности, и его толщина увеличивается. При этом важно, что такой раствор имеет значение pH около 3,5, и благодаря этому часть химических связей Ir-O-Ir в уже нанесенном слое наночастиц IrO_x разрывается, и образуются химические связи Ir-OH и Ir-O-Sn. Следует также отметить, что многократная промывка образца дистиллированной водой и выдерживание его на воздухе в процессе перемещения между емкостями с различными реагентами приводит к тому, что большая часть атомов олова в степени окисления 2+ окисляется кислородом воздуха до степени окисления 4+. Это приводит к тому, что в результате нескольких циклов КН на поверхности образуется слой труднорастворимого гидроксида $Sn_xIr(OH)_y{\cdot}nH_2O$. После высушивания образца на воздухе и прогрева его в аргоне на поверхности подложки образуется нанослой оксида олова и иридия с общей формулой $Sn_{0,7}IrO_y{\cdot}nH_2O$.

Результаты, представленные в этом разделе, опубликованы в статье [158].

3.1.3. Синтез $Rh_{0,2}MnO_y{\cdot}nH_2O$ с использованием в качестве реагентов растворов $Mn(CH_3COO)_2$ и $Na_3[Rh(OH)_6]$

Синтез нанослоев проводили с использованием в качестве реагентов раствора $Mn(CH_3COO)_2$ (C = 0,01 М, pH равновесный) и раствора $Na_3[Rh(OH)_6]$ (C = 0,005 М, pH ≈ 13), получение которых изложено в методической части в п. 2.2. Обработка этими реагентами подложек проходила в 4 последовательные стадии, которые представляли один цикл ИН, и включала на первой стадии обработку в растворе $Mn(CH_3COO)_2$, затем промывку в дистиллированной воде, последующую обработку в растворе $Na_3[Rh(OH)_6]$ и вновь в воде. Число таких циклов повторяли до 30 раз. Подложками для нанесения нанослоев служили пластины кремния и никеля.

Исследование морфологии полученных в данных условиях нанослоев было проведено методами СЭМ, ПЭМ и ПЭМ-ВР. Так, согласно приведенным на рисунке 3.11 микрофотографиям слой состоит из совокупности нанолистов с латеральным размером 50-100 нм. Толщины таких нанолистов могут быть определены из анализа микрофотографии, приведенной на рисунке 3.12*б* с учетом измерения ширины отмеченных темным цветом продольных областей, которые представляют собой так называемые “морщины”, образованные складками нанолистов. Измерения показывают, что поперечные размеры складок составляют 2-4 нм, а это значит, что толщины нанолистов составляют 1-2 нм. Важно, что на микрофотографии, полученной в условиях ПЭМ-ВР, можно выделить фрагменты, образованные параллельно расположенными линиями, расстояние между которыми равняется 0,25 нм, и это свидетельствует о том, что отдельные части таких нанолистов имеют кристаллическую структуру.

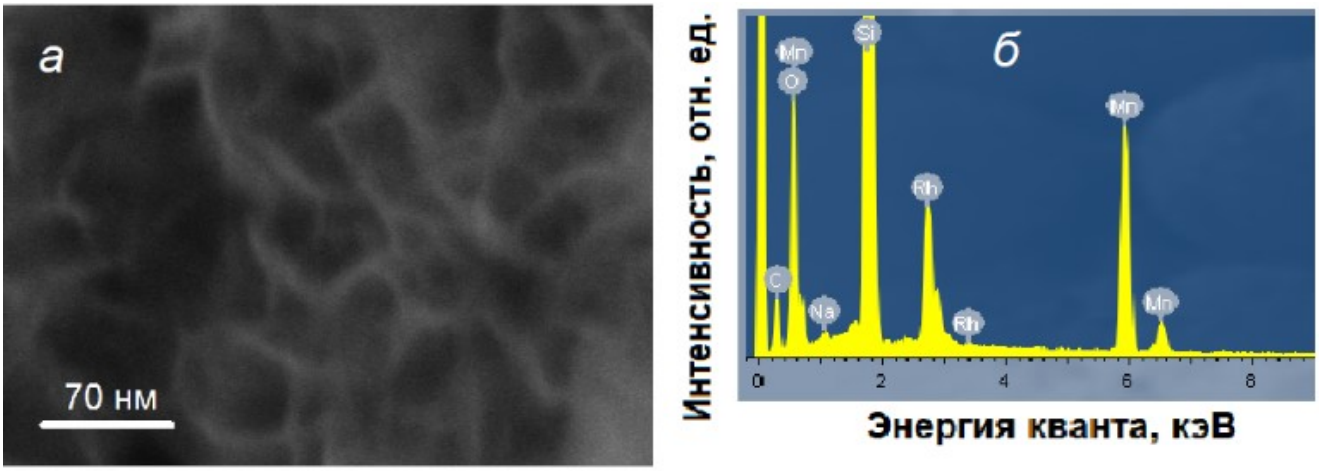

Рисунок 3.11 – Полученная методом СЭМ микрофотография (*а*) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (*б*) нанослоя $Rh_xMnO_y{\cdot}nH_2O$, синтезированного на поверхности кремния в результате 30 циклов обработки по методике ИН

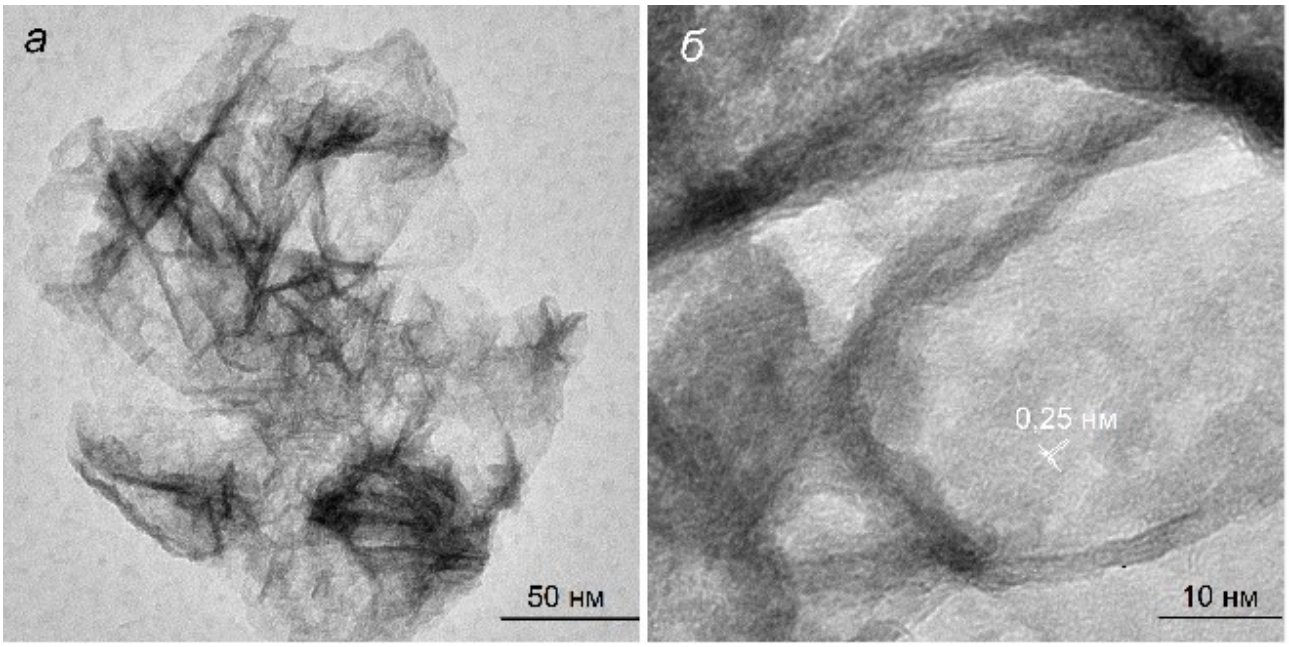

Рисунок 3.12 – ПЭМ (*а*) и ПЭМ-ВР (*б*) изображения фрагмента нанослоя $Rh_xMnO_y{\cdot}nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля в результате 30 циклов обработки по методике ИН

К сожалению, изучение данных образцов методом электронографии не дало возможность определить тип кристаллической решетки такой структуры, и мы можем проводить идентификацию полученного соединения только на основе всей совокупности косвенных данных. В частности, в приведенном на рисунке 3.13 ИК-Фурье спектре можно выделить полосу поглощения с минимумом при 500 $см^{-1}$, которая, как правило, наблюдается у оксида марганца с кристаллической структурой, подобной бирнесситу. О подобном отнесении также свидетельствует определенное по микрофотографии на рисунке 3.12*б* значение межплоскостного расстояния равное 0,25 нм, которое согласно [159] соответствует данной кристаллической модификации.

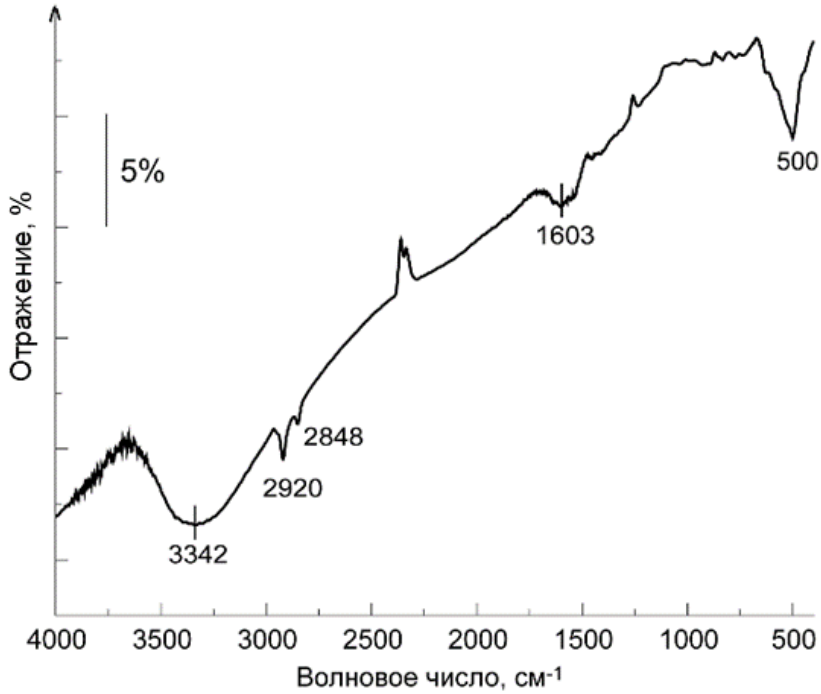

Рисунок 3.13 – ИК-Фурье спектр ДО нанослоя $Rh_xMnO_y \cdot nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля в результате 30 циклов обработки по методике ИН

Результаты исследования состава синтезированного слоя методом РСМА (Рисунок 3.11*б*) указывают на то, что нанослой состоит из атомов Mn, Rh и O, а также Na, который, вероятно, вошел в состав слоя на стадии обработки образца в растворе $Na_3[Rh(OH)_6]$. Об этом также свидетельствуют результаты исследования методом РФЭС и анализ спектров в области энергий уровней Mn 2*p*, Ru 3*d* и O1*s* (Рисунок 3.14). Спектр Mn 2*p* (Рисунок 3.14*а*) имеет два основных пика, расположенных при 642,2 эВ (Mn $2p_{3/2}$) и 653,9 эВ (Mn $2p_{1/2}$) с разделением по спину и энергии 11,7 эВ, что указывает на химическое состояние Mn^{4+} в MnO_2 [160, 161]. Два пика при 310,1 эВ в области Rh $3d_{5/2}$ и при 314,8 эВ в области Rh $3d_{3/2}$ (Рисунок 3.14*б*) соответствуют атомам Rh в степени окисления +3, входящих в состав $Rh(OH)_3$ [162-164].

Согласно спектрам в области энергий уровня O 1*s* (Рисунок 3.14*в*) можно судить о наличии химических связей Mn-O (530,1 эВ) [159]. В ряде работ [165-167] отмечают, что пики в области 532,0 эВ и 533 эВ соответствуют Rh–OH группам и адсорбированным молекулам H_2O или C–O группам [166, 168]. Кроме возможности определения степени окисления атомов Mn и Rh метод РФЭС дает также возможность определить соотношение концентраций данных элементов, и оно оказалось равным соответственно

1,0 : 0,2. Обращает на себя внимание и присутствие в слое атомов натрия с концентрацией на уровне 8 процентов по отношению к концентрации марганца.

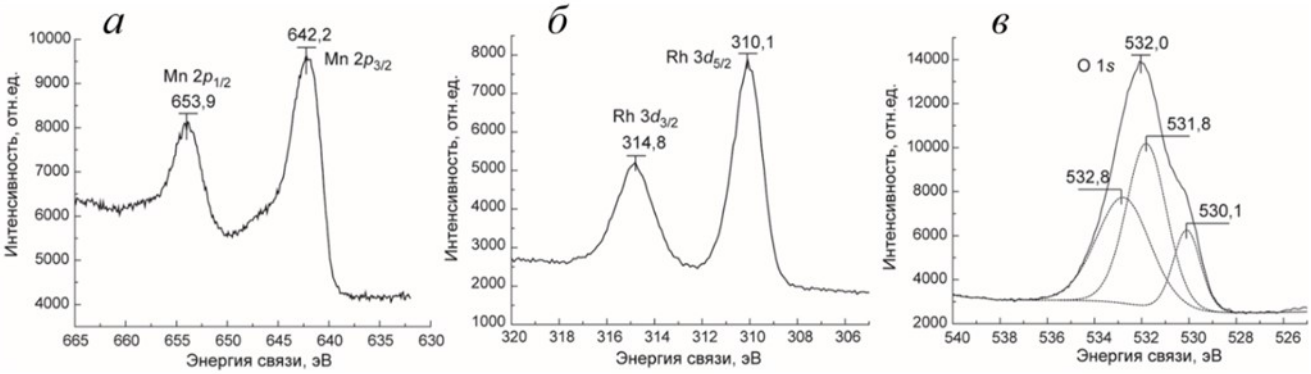

Рисунок 3.14 – РФЭ-спектры в области энергий уровней Mn 2*p* (*а*), Rh 3*d* (*б*) и O1*s* (*в*) электронов нанослоя $Rh_{0,2}MnO_y \cdot nH_2O$, синтезированного в результате 20 циклов ИН

При объяснении полученных результатов возникает вопрос появления в составе слоя катионов марганца в степени окисления 4+, поскольку при синтезе в качестве реагента была использована соль марганца $Mn(CH_3COO)_2$, в которой он находится в степени окисления 2+. В качестве объяснения этого эффекта следует предположить, что в процессе синтеза на каждом его цикле происходит окисление адсорбированных катионов Mn^{2+} кислородом воздуха в щелочной среде при обработке образца в растворе $Na_3[Rh(OH)_6]$.

Таким образом, подводя итог обсуждению полученных экспериментальных результатов, можно сделать вывод о том, что в результате последовательной и многократной обработки подложки по методике ИН растворами $Mn(CH_3COO)_2$ и $Na_3[Rh(OH)_6]$ на ее поверхности формируется нанослой допированного оксида марганца с общей формулой $Rh_{0,2}MnO_y \cdot nH_2O$ (без учета атомов натрия), состоящий из ультратонких на уровне 1-2 нм нанолистов, отдельные фрагменты которого имеют кристаллическую структуру, подобную бирнесситу.

3.1.4. Синтез $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$ с использованием в качестве реагентов раствора $Mn(CH_3COO)_2$ и раствора смеси солей $RuOHCl_3$ и NaClO

Реагентами для синтеза служили 0,01 М раствор $Mn(CH_3COO)_2$ с равновесным значением pH и 0,005 М раствор RuO_4, приготовленный в соответствии с изложенной в п.2.2 методикой на основе раствора $RuOHCl_3$ соответствующей концентрации, в который был добавлен концентрированный раствор NaClO до концентрации 0,25 М. Образование RuO_4 в таком растворе фиксировали по появлению его светло-желтой окраски, значение pH данного раствора равнялось 11,7. Время обработки подложек в растворах реагентов и воде составляло 30 сек. На первой стадии синтеза подложку обрабатывали раствором $Mn(CH_3COO)_2$, далее промывали водой для удаления избытка раствора и помещали в раствор RuO_4. После выдерживания в нем подложку также отмывали от избытка реагента и продуктов реакций водой. Данная последовательность обработок составляла один цикл ИН, который многократно повторяли. Синтез выполняли с использованием специальной автоматизированной установки, управляемой микропроцессором. Данная установка находилась в вытяжном шкафу и поэтому токсичные пары RuO_4, которые существуют над поверхностью его водного раствора не попадали в атмосферу лаборатории.

Как следует из электронных микрофотографий, полученных методом СЭМ (Рисунок 3.15), слой состоит из совокупности произвольно ориентированных нанолистов толщиной около 5 нм и латеральными размерами 20-50 нм. Исследование данных нанолистов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) и электронографии (Рисунок 3.16) показало, что они имеют кристаллическую структуру, и среди них можно выделить фрагменты, дающие дифракционные картины типичные как для монокристаллов (Рисунок 3.16*а* и *в*), так и поликристаллов (Рисунок 3.16*б* и *г*), причем межплоскостные расстояния для первых из них составляют 0,33, 0,26 и 0,22 нм, а для вторых – 0,21 и 0,16 нм. Исследование синтезированных слоев методом дифракции рентгеновских лучей (на рисунке не показано) также указывает на кристаллическую структуру анализируемого слоя, однако мы не приводим эти дифрактограммы на рисунке из-за слишком малых значений интенсивностей дифракционных пиков вследствие небольшого количества исследуемого вещества на фоне общего количества атомов подложки-никеля.

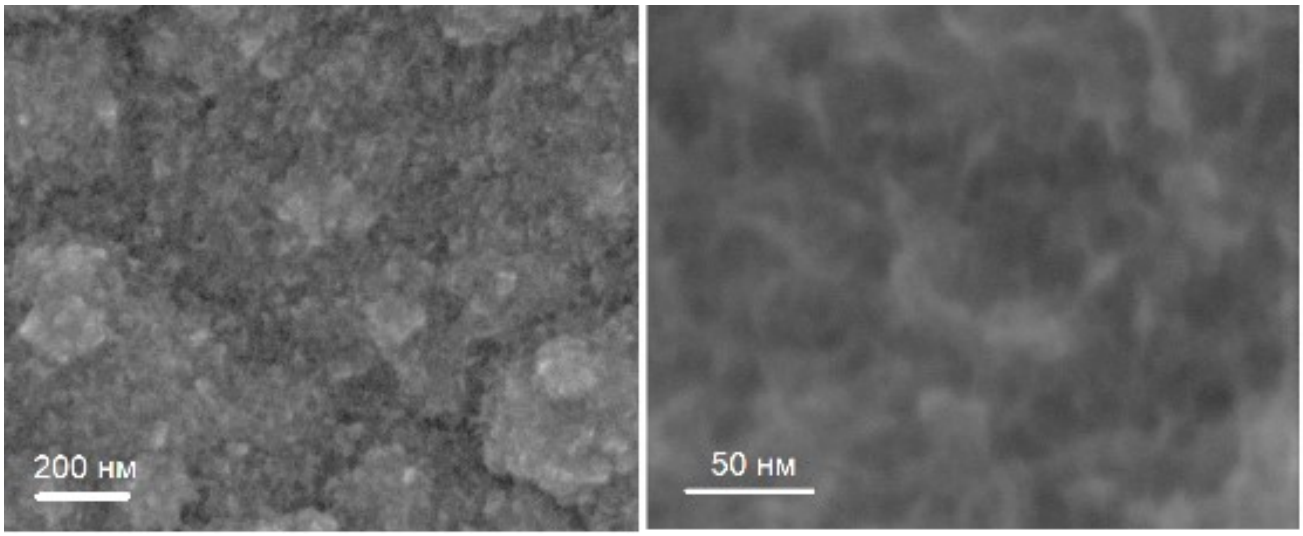

Рисунок 3.15 – Электронные микрофотографии, полученные при различном увеличении методом СЭМ нанослоя $Ru_xMnO_y \cdot nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля в результате 20 циклов ИН

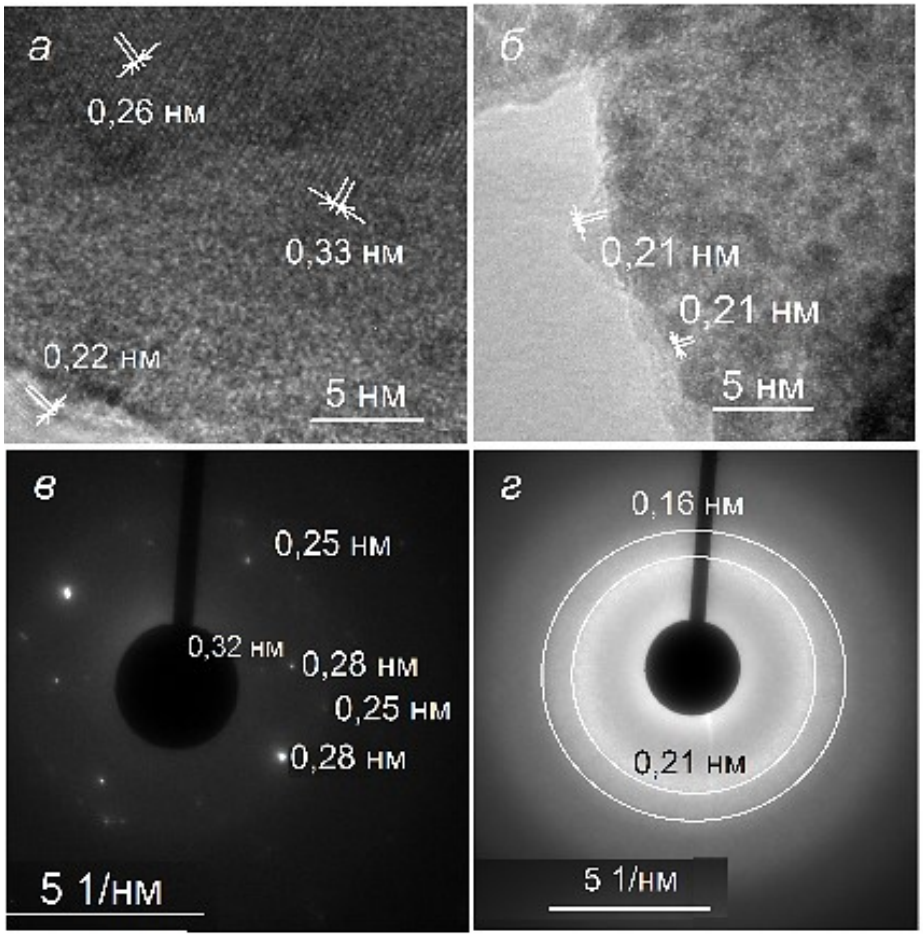

Рисунок 3.16 – Электронные микрофотографии, полученные методом ПЭМ-ВР (*а*, *б*) и электронограммы (*в*, *г*) различных локальных областей нанослоя $Ru_xMnO_y \cdot nH_2O$, синтезированного на никеле в результате 20 циклов ИН

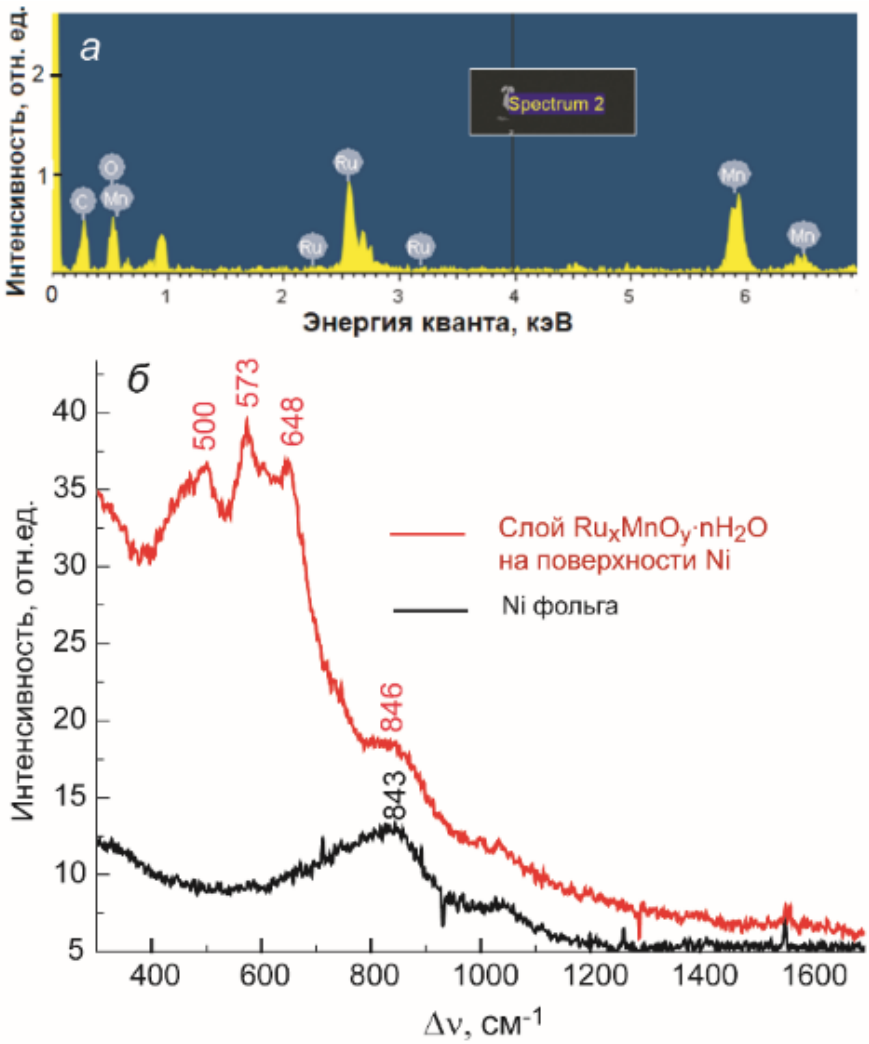

Рисунок 3.17 – Энергодисперсионный рентгеновский спектр (*а*) и спектр КРС (*б*) нанослоя $Ru_xMnO_y \cdot nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля в результате 20 циклов ИН

Согласно результатам РСМА (Рисунок 3.17*а*) синтезированный нанослой состоит из атомов Mn, Ru и O. Эти результаты подтверждаются также методом РФЭС при анализе спектров в области энергий уровней Mn 2*p*, Ru 3*d* и O1*s* (Рисунок 3.18). В спектре Mn 2*p* (Рисунок 3.18*а*) можно выделить два основных пика с максимумами при 641,8 эВ (Mn $2p_{3/2}$) и 653,8 эВ (Mn $2p_{1/2}$) и разделением по спину и энергии 12 эВ, что указывает на степень окисления Mn^{4+} в MnO_2 [160, 161]. Два пика при 282,4 эВ в области Ru $3d_{5/2}$ и при 286,7 эВ в области Ru $3d_{3/2}$ соответствуют атомам Ru в гидратированном RuO_2 (Рисунок 3.18*б*) [16, 169, 170]. Кроме того, спектр 1*s*-электронов кислорода (Рисунок 3.18*в*) характеризуется одним широким пиком, деконволюция которого приводит к получению двух пиков с максимумами при 530,0 и 531,8 эВ.

Принимая во внимание результаты работ [160, 170] можно судить о наличии химических связей Mn-O и Ru-OH в составе синтезированных слоев. Также результаты анализа РФЭС позволяют оценить соотношение атомных концентраций Mn и Ru, которое оказалось равным 2,5.

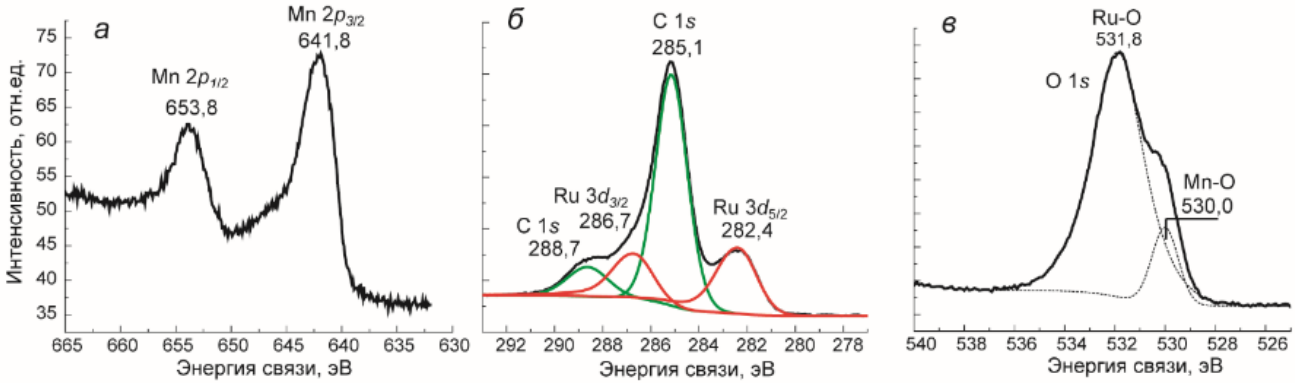

Рисунок 3.18 – РФЭ-спектры нанослоя $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля в результате 20 циклов ИН

Состав синтезированных слоев был охарактеризован также методом ИК-Фурье спектроскопии ДО и было показано, что в спектре имеются интенсивные и широкие полосы поглощения при 525 и 3400 $см^{-1}$ и слабоинтенсивные при 1644, 1529, 1413 и 1107 $см^{-1}$ (на рисунке не показаны). Очевидно, что интенсивные полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями связей, соответственно, M-O (M = Mn, Ru) [171] и O-H в молекулах воды, а слабоинтенсивные (за исключением полосы поглощения при 1107 $см^{-1}$) – деформационными колебаниями связей O-H в молекулах воды и валентными колебаниями связей C-O и C=O в составе ацетат-анионов, которые могли адсорбироваться на поверхности образцов на стадии обработки подложки в растворе $Mn(CH_3COO)_2$. Важно отметить, что наличие полос при 525 и 1107 $см^{-1}$ позволяет отнести их в соответствии с результатами [159] к оксиду марганца с кристаллической структурой подобной бирнесситу.

Важные выводы об идентификации состава и кристаллической структуры синтезированных слоев могут быть сделаны из их спектров КРС (Рисунок 3.17*б*). По сравнению со спектром подложки-никеля синтезированный слой характеризуется пиками с максимумами при 500, 573 и 648 $см^{-1}$. Согласно [172] эти пики могут быть

обусловлены рассеянием излучения на фононах слоистой кристаллической решетки MnO_2 со структурой, подобной бирнесситу.

Данное отнесение подтверждается также результатами ПЭМ-ВР и интерпретации электронограмм, приведенных на рисунке 3.16. Так, согласно [159, 173] наблюдаемые межплоскостные расстояния 3,3, 0,26, 0,22, 0,21 и 0,16 нм также могут быть отнесены именно подобной кристаллической структуре. Известно также [174], что данная решетка может быть допирована катионами различных металлов. На основе всей совокупности полученных экспериментальных данных можно сделать вывод об образовании в результате синтеза на поверхности никеля слоев с общей брутто-формулой $Ru_xMnO_y \cdot nH_2O$, состоящих из нанокристаллов с морфологией нанолистов и кристаллической структурой, подобной бирнесситу.

По-видимому, в результате обработки подложки раствором $Mn(CH_3COO)_2$ и отмывки от его избытка на поверхности формируется слой адсорбированного гидроксида марганца (II).

$$[Ni]–OH + Mn^{2+}_{aq} + H_2O \rightarrow [Ni]–OMnOH + 2H^+$$

Затем после обработки раствором RuO_4 атомы марганца в составе адсорбированного гидроксида переходят в степень окисления 4+ и образуют слой гидратированного оксида марганца (IV), на поверхности которого адсорбируются анионы оксо- и гидроксо-форм рутения в степени окисления 6+, которые при промывке образца водой частично удаляются с поверхности. На следующем цикле ИН при обработке в растворе $Mn(CH_3COO)_2$ также происходит окислительно-восстановительная реакция и оставшиеся на поверхности атомы рутения переходят в степень окисления 4+, а катионы Mn(II) – в Mn(IV). Последние также образуют слой оксида марганца MnO_2. Данный оксид, как известно, при значении pH раствора $Mn(CH_3COO)_2$ имеет отрицательный заряд поверхности, и это способствует адсорбции на его поверхности положительно заряженных катионов Mn(II). При последовательном повторении данных циклов обработки на поверхности образуется слой нанокомпозита с толщиной, задаваемой числом циклов ИН. При этом важно, что соотношение атомных концентраций атомов марганца и рутения в слое оказалось, как уже отмечалось, равным 2,5, и это является дополнительным доказательством изложенной модели, характеризующей наблюдаемые на поверхности в процессе синтеза реакции.

Действительно, каждый катион марганца (II) при переходе в степень окисления (IV) отдает 2 электрона, а каждый атом рутения в степени окисления 8+ при переходе в степень окисления 4+ должен принять 4 электрона, которые ему должны отдать 2 катиона Mn(II).

3.1.5. Синтез $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$ с использованием в качестве реагентов раствора $Ni(CH_3COO)_2$ и раствора смеси солей $RuOHCl_3$ и NaClO

Синтез нанослоев данного состава выполняли с использованием в качестве реагентов водных раствора $Ni(CH_3COO)_2$ с концентрацией 0,01 М и равновесным значением pH и раствора смеси солей $RuOHCl_3$ и NaClO с концентрациями соответственно 0,005 М и 0,25 М. Значение pH раствора смеси солей равнялось 11,7. Как уже было отмечено в п.3.1.4, в таком растворе при смешивании данных солей наблюдается окислительно-восстановительная реакция, и рутений переходит в степень окисления 8+ и существует в виде акватированных молекул оксида RuO_4.

На первой стадии синтеза подложку обрабатывали в растворе $Ni(CH_3COO)_2$, и на этой стадии на поверхности подложки происходила адсорбция катионов Ni(II). Затем подложку промывали в дистиллированной воде, обрабатывали в растворе смеси солей $RuOHCl_3$ и NaClO и далее вновь промывали водой. Предполагалось, что при обработке в рутений-содержащем растворе на поверхности будут происходить реакции окисления и гидролиза адсорбированных катионов Ni(II) и образование нанослоя NiOOH, на поверхности которого будут адсорбироваться полиэдры RuO_4.

Действительно, эксперименты показали, что при многократном повторении отмеченных циклов обработки на поверхности никеля образуется слой темно-серого цвета, интенсивность окраски которого возрастает с увеличением числа циклов ИН. Как показало исследование методом СЭМ одного из таких слоев, полученного после 20-ти циклов ИН, он состоит из отдельных нанолистов толщиной 5-10 нм и латеральными размерами до 100 нм, причем большинство таких нанолистов ориентировано преимущественно перпендикулярно поверхности подложки (Рисунок 3.19). Образование таких нанолистов подтверждается результатами исследования методом ПЭМ (Рисунок 3.20). При анализе полученных изображений можно наблюдать у некоторых нанолистов областей, которые характеризуются своеобразными “морщинами” толщиной около 2 нм.

Данное значение дает возможность определить толщину отдельного нанолиста, которая с учетом двойной складки в такой “морщине” оказалась равной 1 нм.

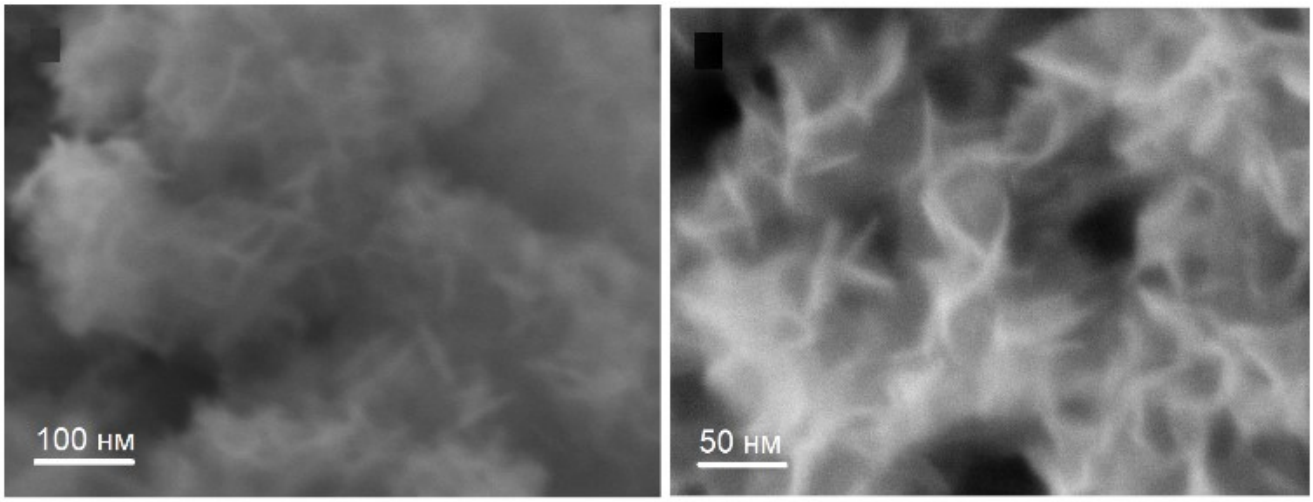

Рисунок 3.19 – Электронные микрофотографии, полученные методом СЭМ при различном увеличении нанослоя $Ru_xNiO_y \cdot nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля в результате 20 циклов ИН

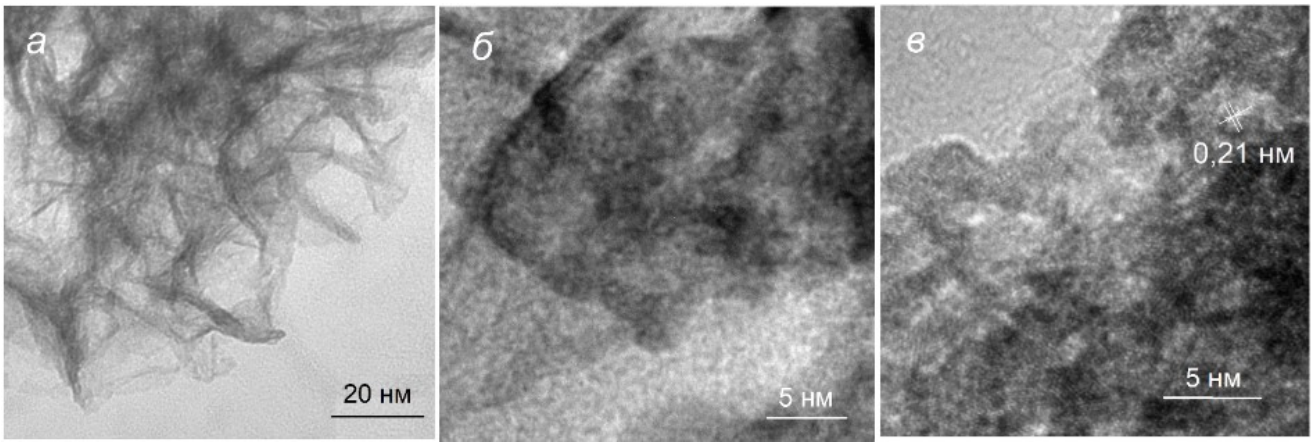

Рисунок 3.20 – Электронные микрофотографии, полученные методами ПЭМ (*а*) и ПЭМ-ВР (*б, в*) нанослоя $Ru_xNiO_y \cdot nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля в результате 20 циклов ИН. *а*, *б* – исходный образец, *в* – образец, прогретый в аргоне при температуре 200°С

При анализе изображений, полученных методом ПЭМ-ВР и приведенных на рисунках 3.20*а* и 3.20*б*, можно сделать вывод о том, что данные нанолисты являются фактически аморфными. В то же время прогрев при температуре 200°С приводит к появлению кристаллической структуры и как следствие к появлению на рисунке 3.20*в*

множества областей размером 2-3 нм с периодически повторяющимися линиями дифракционной картины, находящимися на расстоянии друг от друга, например, в 0,21 нм. Причем нанолисты не прогретого образца, являются фактически сплошными, как следует из изображения, показанного на рисунке 3.20*б*, но после прогрева они становятся перфорированными с отверстиями примерно в 1 нм (Рисунок 3.20*в*).

Об образовании наноразмерных кристаллов в прогретом образце можно также судить по приведенной на рисунке 3.21*б* электронограмме, на которой можно выделить отдельные круги, обусловленные кристаллическим плоскостями, расположенными друг от друга на расстоянии 0,26, 0,21 и 0,15 нм. Согласно результатам работы [175], данные межплоскостные расстояния характерны для NiOOH с тригональной кристаллической структурой и точечной группой 3m.

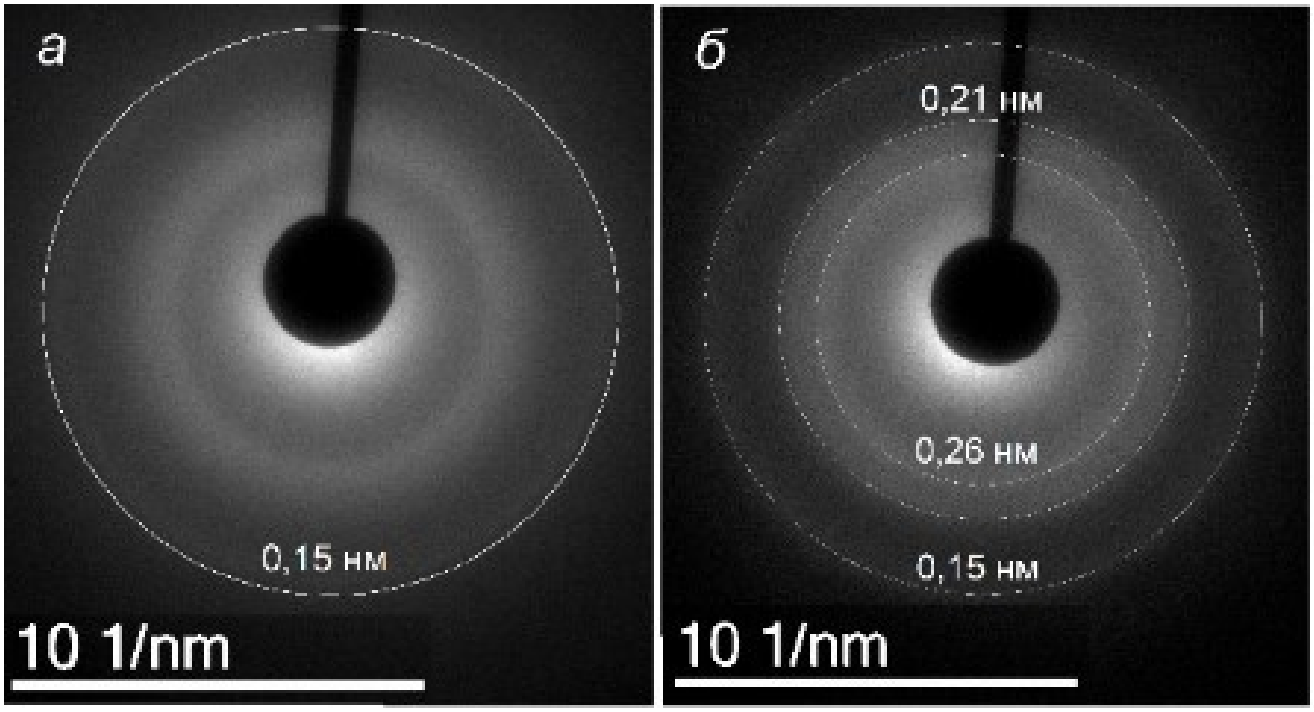

Рисунок 3.21 – Электронограммы нанослоя $Ru_xNiO_y{\cdot}nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля в результате 20 циклов ИН. *а* – исходный образец, *б* – образец, прогретый в аргоне при температуре 200°С

Состав синтезированных слоев был охарактеризован методами РСМА, РФЭ спектроскопии и ИК-Фурье спектроскопии ДО. Так оказалось, что в их состав входят атомы Ni, Ru и O (Рисунок 3.22, 3.23).

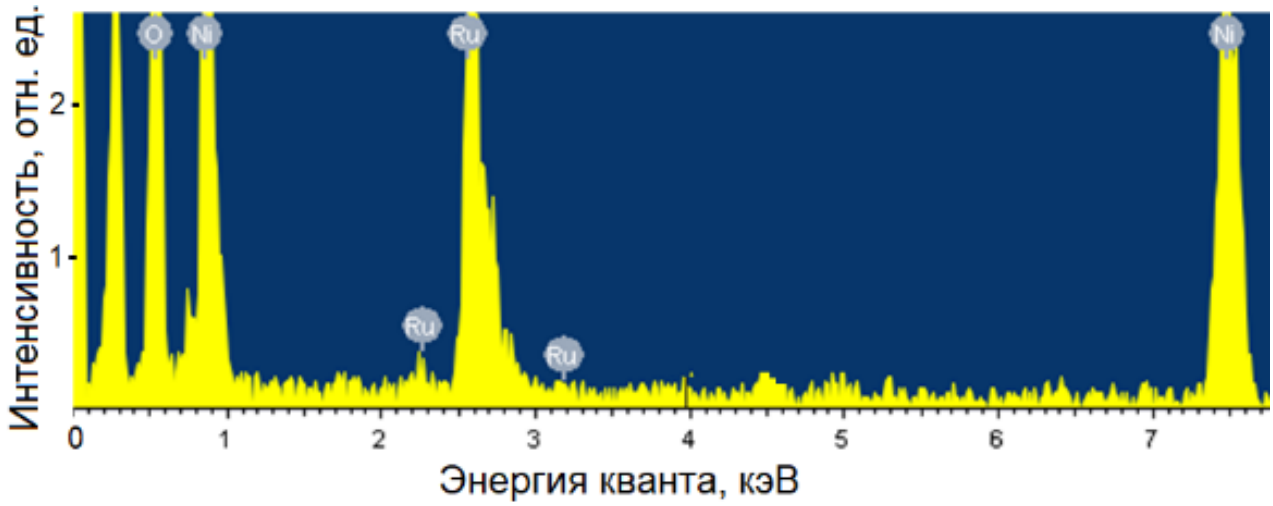

Рисунок 3.22 – Энергодисперсионный рентгеновский спектр нанослоя $Ru_xNiO_y{\cdot}nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля в результате 20 циклов ИН

Результаты РФЭС дали возможность определить значения энергий 2*p* электронов Ni, 3*d* Ru и 1*s* O (Рисунок 3.23). В спектре Ni 2*p* (Рисунок 3.23*а*) можно выделить два основных пика с максимумами при 855,8 эВ (Ni $2p_{3/2}$) и 873,2 эВ (Ni $2p_{1/2}$), положение которых указывает на степень окисления Ni равную 3+ [176, 177]. Два пика при 282,1 эВ в области Ru $3d_{5/2}$ и при 286,2 эВ в области Ru $3d_{3/2}$ (Рисунок 3.23*б*) соответствуют атомам Ru в гидратированном RuO_2 [16, 170].

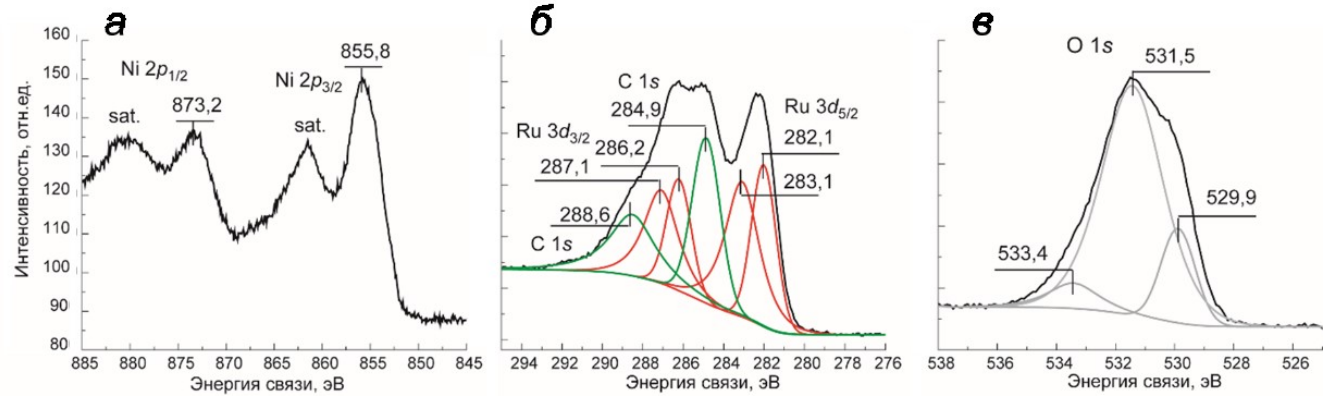

Рисунок 3.23 – РФЭ-спектры нанослоя $Ru_{0,3}NiO_y{\cdot}nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля в результате 20 циклов ИН и прогретого в аргоне при температуре 200°C в течение 30 мин

Кроме этого, можно отметить присутствие дополнительных пиков при более высоких энергиях связи (283,1 эВ в области Ru $3d_{5/2}$ и при 287,1 эВ в области Ru $3d_{3/2}$). В работах [178-180] также наблюдалось наличие дополнительных пиков при анализе RuO_2, термически обработанного при температуре более 200°C. Их происхождение являлось источником некоторых разногласий. Некоторые исследователи утверждают, что эти пики связаны с наличием фазы RuO_3 в приповерхностной области RuO_2 [181]. Однако, RuO_3 не является стабильной объемной фазой. Некоторые авторы предполагают, что максимумы при высоких энергия связи возникают из-за особенностей состояния, например, 5-кратно координированных атомов Ru с укороченной связью, связанных с атомами кислорода [182]. Другое предположение состоит в том, что причиной таких особенностей является потеря энергии фотоэмиссионными электронами Ru 3*d* из-за плазмонного возбуждения в пленке RuO_2 [183]. Кроме того, существует предположение, что сателлиты возникают из-за эффектов экранирования в конечном состоянии [178, 184, 185]. Такие эффекты возникают из-за сильного кулоновского взаимодействия между валентными электронами и остовной дыркой, образующейся в процессе фотоионизации [178]. В качестве альтернативного объяснения эффекта появления данных 2 пиков может быть высказано предположение о том, что они обусловлены 2 типами атомов Ru(IV) одни из которых встроены в кристаллическую решетку нанолиста, а вторые – адсорбированы на его поверхности.

Важно, что соотношение атомных концентраций Ni и Ru в слое оказалось равным 1,0 : 0,3, а концентрации атомов натрия и хлора не превышают нескольких процентов.

Спектр 1s-электронов кислорода характеризуется одним широким пиком, деконволюция которого приводит к получению трех пиков с максимумами при 529,9, 531,5 и 533,4 эВ. Два пика при энергиях связи 529,9 и 531,5 эВ подтверждают образование атомами кислорода химических связей M-O и M-OH, где M = Ru, Ni [176, 177, 186]. Кроме того, слабый пик, расположенный при 533,4 эВ, относится, вероятно, к кислороду карбоксильных групп ацетат-анионов [186]. Последние могли войти в составе синтезируемого слоя при обработке подложки в растворе $Ni(CH_3COO)_2$.

При анализе приведенного на рисунке 3.24*а* ИК-Фурье спектра обращают на себя внимание полосы поглощения при 3416 и 1649 $см^{-1}$, относящиеся к валентным и деформационным колебания O-H в молекулах адсорбированной на поверхности образца воды. Важно, что после прогрева при температуре 200°C интенсивность данной полосы

существенно уменьшается, и это свидетельствует об удалении большей части молекул воды с поверхности. После прогрева изменяется также спектр поглощения в области 400-650 $см^{-1}$, относящейся к поглощению валентными колебаниями связей M-O (M = Ni, Ru) и одному из типов деформационных колебаний, характерных для O-H групп в составе NiOOH [187, 188]. В частности, широкая полоса поглощения с плечами при 630 и 532 $см^{-1}$ становится более узкой и ее минимум смещается к 547 $см^{-1}$. Согласно [189] поглощение в этой области характерно для NiOOH. Кроме этого, наблюдаются полосы поглощения при 1455 и 1383 $см^{-1}$, обусловленные, вероятно, валентными колебаниями C=O и C-O в карбоксильных группах. Очевидно, что подобное отнесение этих полос подтверждают результаты РФЭС.

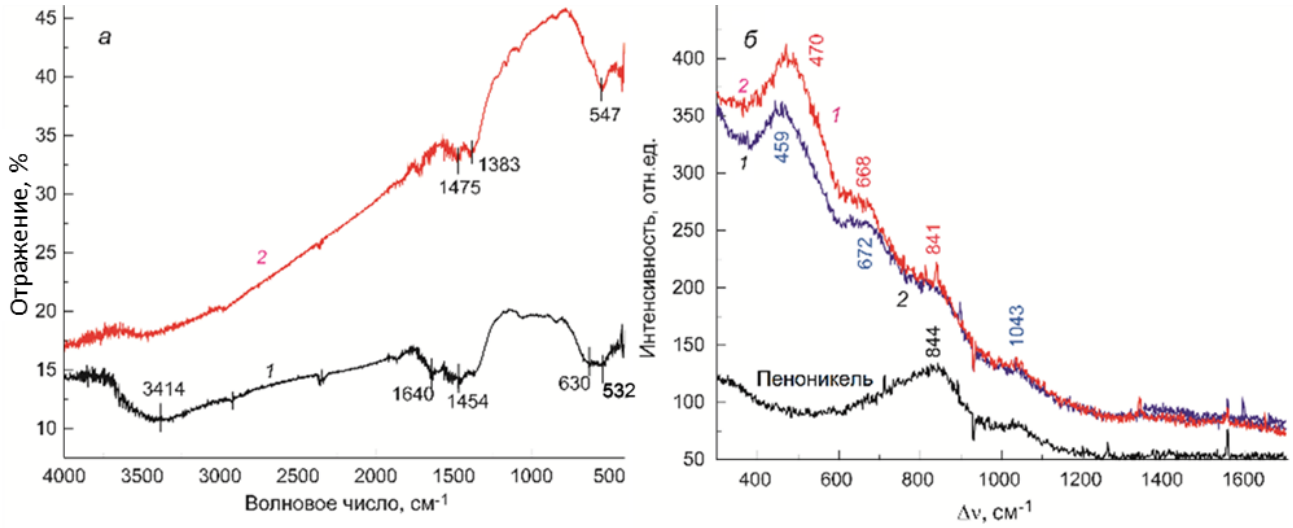

Рисунок 3.24 – ИК-Фурье спектры ДО (*а*) и спектры КРС (*б*) нанослоев $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$, синтезированных на поверхности пеноникеля в результате 20 циклов ИН. *1* – образец высушен на воздухе, *2* – прогрет в аргоне при температуре 200°C

Что касается спектров КРС данных образцов (Рисунок 3.24*б*), то в них наблюдаемые изменения менее существенны – у прогретого образца наблюдается смещение пиков в области 459 и 672 $см^{-1}$, характерных для рассеяния на валентных колебаниях связей соответственно Ni-O и Ru-O [190, 191], только на несколько обратных сантиметров, например, для пика с максимумом 672 до 668 $см^{-1}$, а пика 459 до 470 $см^{-1}$.

Проведенное исследование структурно-химических характеристик синтезированных слоев, таким образом, дает возможность сделать вывод об образовании в процессе синтеза методом ИН в отмеченных условиях слоев с брутто-формулой $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$, состоящих из совокупности нанолистов NiOOH с тригональной кристаллической структурой и толщиной на уровне 1 нм, допированных катионами Ru(IV).

3.2. Синтез методом ионного наслаивания наночастиц Pt(0) и Ru(0)

3.2.1. Синтез наночастиц Pt(0) с использованием в качестве реагентов растворов Na_2PtCl_6 и $NaBH_4$

Синтез наночастиц платины проводили с использованием в качестве реагентов раствора Na_2PtCl_6 (C = 0,005 М, pH = 6-7) и раствора $NaBH_4$ (C = 0,2 М, pH равновесный), удаление избытка реагентов и продуктов реакций проводили промывкой образцов дистиллированной водой. Число циклов ИН при синтезе составляло от 5 до 40, а подложками служили пластины фольги из титана.

При выборе условий синтеза учитывались результаты работы [192], в которой было отмечено, что при обработке титана в кислых растворах H_2PtCl_6 может протекать реакция гальванического замещения между атомами титана на поверхности и платины из состава анионов $PtCl_6^{2-}$. Размеры наночастиц Pt^0, формируемых в такой реакции, сложно контролировать, поэтому при разработке методики синтеза наночастиц Pt(0) методом ИН было принято решение использовать в качестве одного из реагентов раствора Na_2PtCl_6 с равновесным значением pH, в котором не происходит растворение слоя TiO_2 на поверхности Ti^0, и реакция гальванического замещения не протекает.

Для изучения морфологии синтезированных наночастиц платины использовались методы СЭМ, ПЭМ и СПЭМ. Состав наночастиц определяли методами РСМА и РФЭС, а их кристаллическую структуру — методами ПЭМ-ВР и электронографии.

Результаты исследования подложки методом СЭМ после ее многократной обработки по методике ИН растворами реагентов показали образование на ней наночастиц с размерами и плотностью их расположения на поверхности, которые увеличиваются с возрастанием числа циклов ИН (Рисунок 3.25). Так, для образца,

синтезированного в результате 10 циклов, средний размер наночастиц составил 3,3 нм, 20 циклов – 8,9 нм и 40 циклов – 10,0 нм, а плотность расположения таких наночастиц на поверхности составила соответственно $1{,}2\cdot10^3$, $1{,}4\cdot10^3$ и $2{,}0\cdot10^3$ частиц/мкм^2, соответственно. Кроме этого, следует отметить, что на микрофотографии образца, синтезированного в результате 40 циклов ИН (Рисунок 3.25), наблюдались агломераты более крупных наночастиц (размером до 15-20 нм).

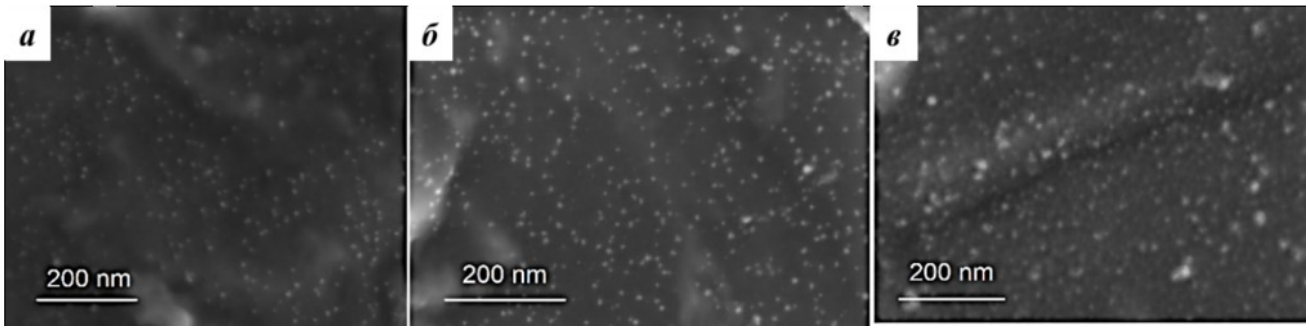

Рисунок 3.25 – СЭМ-микрофотографии наночастиц Pt(0), синтезированных на поверхности Ti-фольги после 10 (*а*), 20 (*б*) и 40 (*в*) циклов ИН

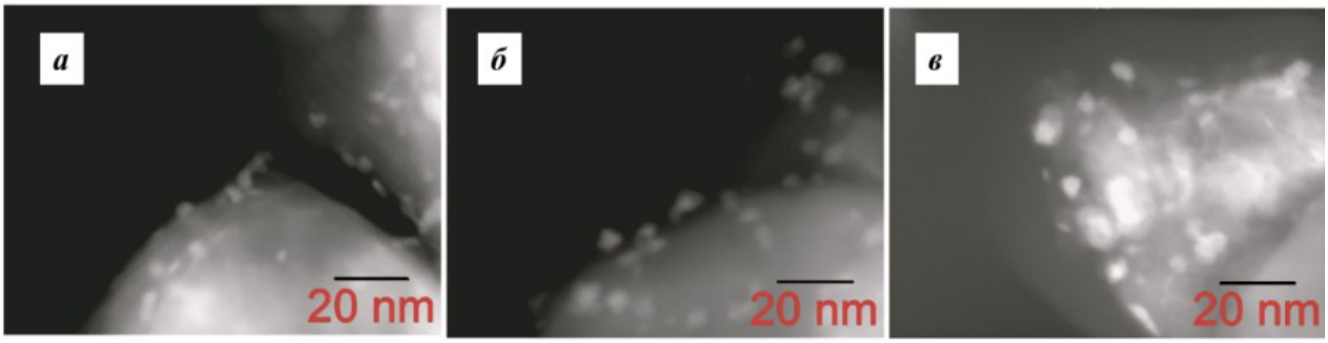

Рисунок 3.26 – СПЭМ изображения нанокристаллов Pt(0), синтезированных после 5 (*а, г*), 20 (*б, д*) и 40 (*в, е*) циклов ИН

Данные размеры сравнительно хорошо коррелируют с размерами, определенными методами СПЭМ (Рисунок 3.26) и ПЭМ-ВР (Рисунок 3.27). Кроме этого, исследование таких наночастиц методами ПЭМ-ВР и электронографии, проведенное для образца, полученного в результате 20 циклов ИН, показало, что они имеют гранецентрированную кубическую структуру с межплоскостными расстояниями, характерными для Pt(0) [85].

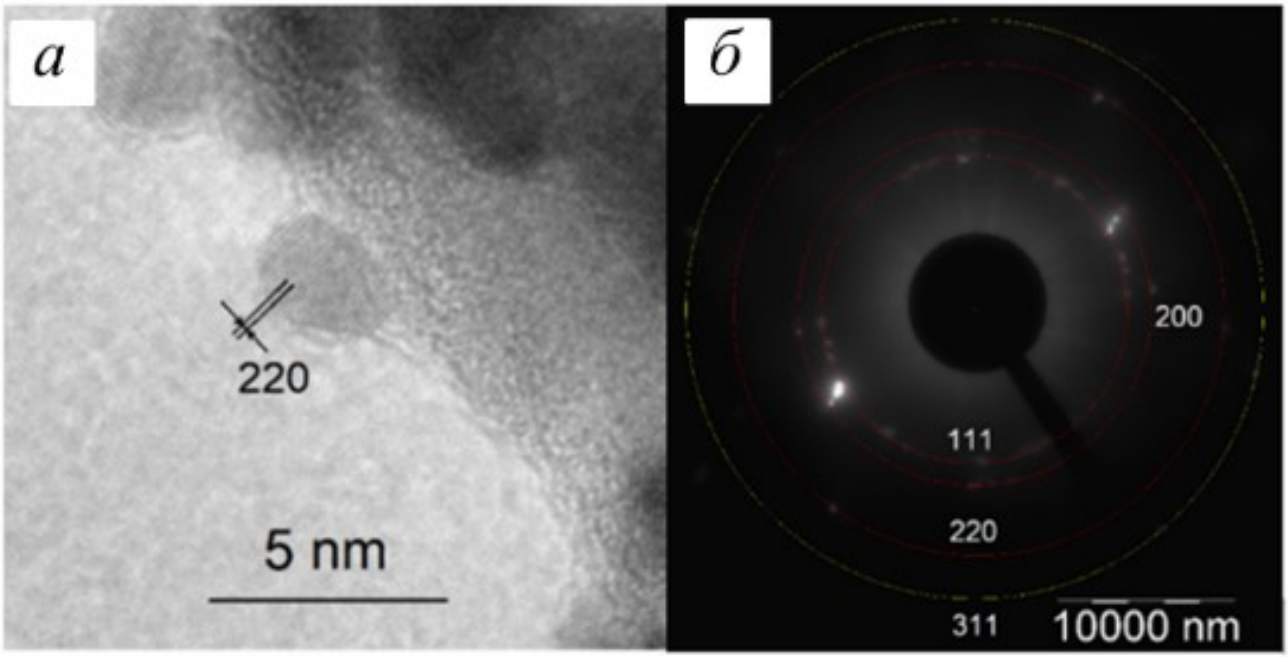

Рисунок 3.27 – Изображения, полученные методом ПЭМ-ВР (*а*) и электронографии (*б*) наночастиц Pt(0), синтезированных после 20 циклов ИН

Энергодисперсионный рентгеновский спектр подтвердил, что наночастицы содержат в своем составе платину (Рисунок 3.28). При анализе спектра обращает на себя внимание пик с максимумом при 8 эВ, обусловленный атомами меди. Очевидно, что его появление в спектре связано с взаимодействием пучка электронов микроскопа с медной сеточкой, на которую был нанесен исследуемый образец. Важно отметить, что в состав исследуемых наночастиц не входят атомы хлора и натрия. Отсутствие указанных элементов является важным показателем эффективности процедуры промывки, используемой в процессе ИН. Эта особенность является большим преимуществом данного метода, так как в отличие от других методов синтеза неорганических соединений с использованием растворов реагентов, в процессе ИН происходит удаление избытка реагентов и продуктов реакции на каждом цикле обработки.

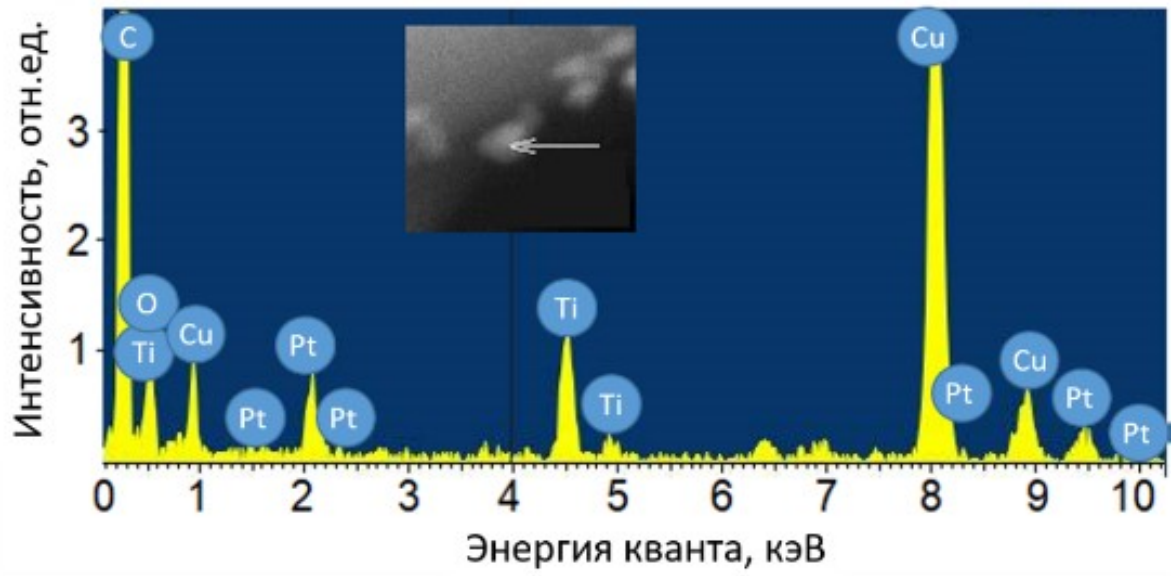

Рисунок 3.28 – Энергодисперсионный рентгеновский спектр наночастиц Pt(0), синтезированных после 40 циклов ИН

Для характеристики образцов также применялся метод РФЭС и с помощью него были изучены образцы, полученные в результате 10, 20 и 40 циклов ИН. При анализе обзорных спектров этих образцов оказалось, что они отличаются только интенсивностями пиков, поэтому на рисунке 3.29*а* будет приведен обзорный спектр только одного образца, синтезированного после 20 циклов ИН. В этом спектре можно выделить пики, характерные для электронов атомов Pt, Ti, O, C и Na. Важно, чтобы содержание натрия не превышало нескольких атомных процентов. Примечательно (Рисунок 3.29*б*), что интенсивность пиков, обусловленных Pt 4*f* электронами, растет с увеличением числа циклов ИН, и значения энергии пика Pt $4f_{7/2}$ находятся в диапазоне 71,0 – 71,3 эВ для всех трех образцов. В соответствии с результатами [193] данные значения свидетельствуют о степени окисления платины равной 0. При этом максимальное значение энергии равное 71,3 эВ наблюдается у образца, полученного в результате 40 циклов ИН. Известно, что на значение энергии $4f_{7/2}$ уровней электронов платины в составе наночастиц оказывают влияние их размеры и наличие локального положительного заряда [194]. При этом отмечалось, что значения энергии таких уровней у наночастиц несколько выше, чем у массивной металлической платины (71,1 эВ) [195, 196]. По нашему мнению, именно этот эффект наблюдается для образца, синтезированного в результате 40 циклов ИН.

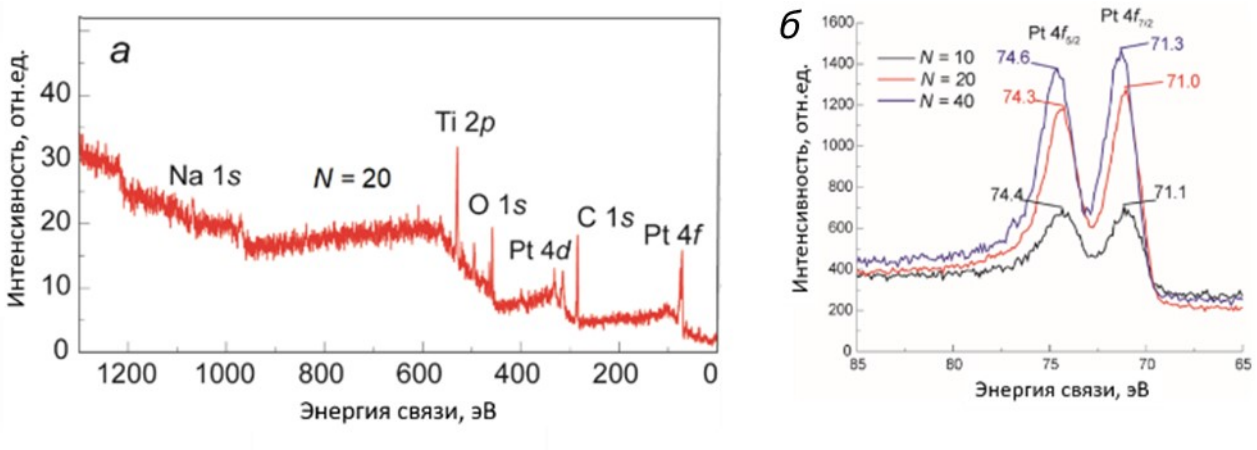

Рисунок 3.29 – РФЭ-спектры наночастиц Pt, синтезированных методом ИН на поверхности Ti фольги, (*а*) – обзорный спектр, (*б*) – в области энергий 4*f* электронов Pt. *N* – количество циклов ИН

Однако следует также учитывать, что на значения энергии оказывает влияние и материал подложки, на которую нанесены наночастицы платины. Так, в ряде работ [197-199] установлено влияние титановой подложки на РФЭС спектры наиболее мелких наночастиц платины. Спектр таких наночастиц показал отрицательный сдвиг пика примерно на 0,2 эВ. Данный эффект, по-видимому, наблюдается и в нашем случае для наночастиц платины, синтезированных в результате 10 и 20 циклов ИН. Однако из-за большого количества и более крупного размера наночастиц платины для образца, синтезированного в результате 40 циклов, этот эффект заметен уже слабее.

При объяснении особенностей образования наночастиц Pt(0) на поверхности подложки при их синтезе методом ИН можно воспользоваться сравнительно простой моделью, которая описывает эволюцию морфологии наночастиц Pt в процессе ИН (Рисунок 3.30). Согласно этой модели, на первом этапе происходит адсорбция отрицательно заряженных анионов $PtCl_6^{2-}$ на положительно заряженной поверхности TiO_2 с участием групп $TiOH_2^+$. Затем на втором этапе при промывке подложки водой удаляют избыток анионов с поверхности. Далее на третьем этапе при обработке в щелочном растворе $NaBH_4$ происходит гидролиз связей Pt-Cl и восстановление катионов Pt^{4+} до Pt^0. При этом энергия химической связи этих атомов с поверхностью ниже, чем энергия связи Pt-Pt, и, следовательно, отдельные атомы Pt^0 начинают мигрировать по поверхности, образуя наночастицы Pt^0. При обсуждении этой модели следует отметить, что эффекты образования наночастиц при восстановлении адсорбированных атомов

других благородных металлов, например, Au^0 и Ag^0, уже наблюдались ранее [39, 200]. На заключительном четвертом этапе при промывке подложки водой удаляют избыток восстановителя и продуктов реакции.

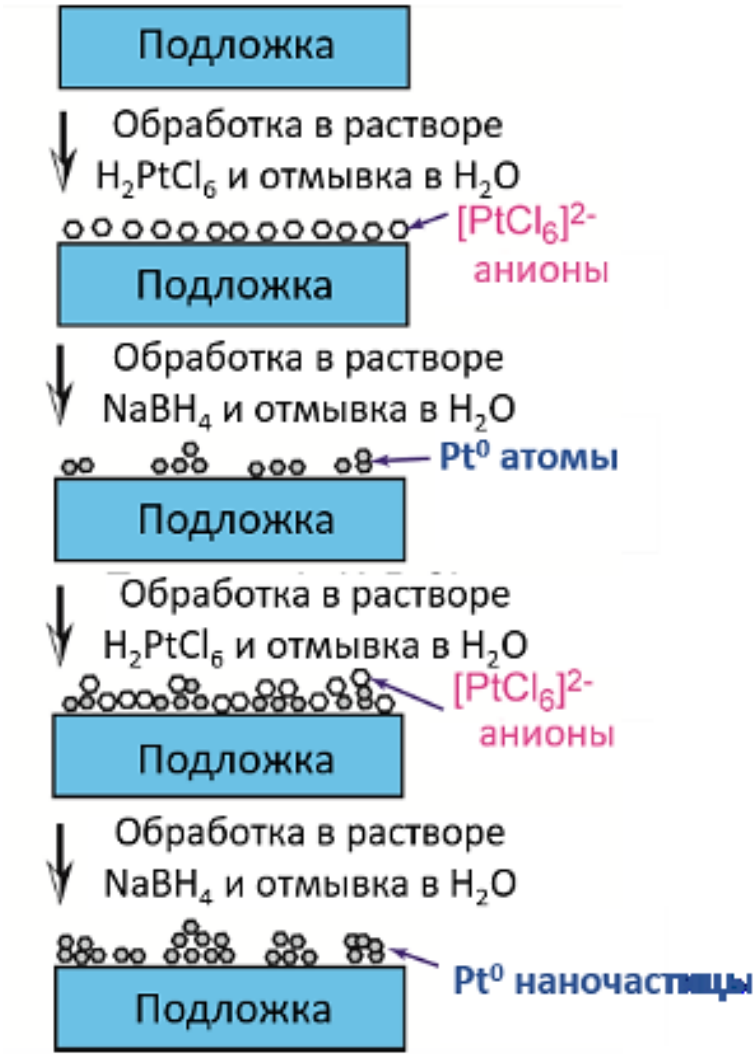

Рисунок 3.30 – Модель образования наночастиц Pt(0) на поверхности подложки в процессе их синтеза методом ИН

Во время второго и каждого последующего цикла анионы $PtCl_6^{2-}$ также адсорбируются на поверхности, причем центрами такой адсорбции могут быть и группы Pt-H находящиеся на поверхности уже нанесенных наночастиц Pt(0). Таким образом, после нескольких циклов ИН на поверхности подложки формируются наночастицы Pt(0), размер и плотность расположения которых определяются числом циклов обработки. К сожалению, данная модель не учитывает некоторые особенности синтеза наночастиц, например, особенности адсорбции на различных гранях отдельных

микрокристаллов в составе поликристаллических подложек и т.д. Однако в целом она позволяет понять, почему сплошной слой адсорбированных анионов $PtCl_6^{2-}$ образует после обработки восстановителем слой, состоящий из отдельных наночастиц Pt^0, и почему размер этих наночастиц и плотность их расположения на поверхности увеличиваются с каждым последующим циклом ИН.

Таким образом, полученные результаты показали возможность синтеза наночастиц Pt на поверхности титана методом ИН. Размеры и плотность их расположения, или, другими словами, концентрация могут быть заданы, в частности, количеством циклов ИН. Очевидно, что размер наночастиц Pt также можно контролировать, варьируя концентрацию и pH растворов реагентов, время обработки, метод подготовки поверхности подложки, наличие и концентрацию центров адсорбции реагентов на ее поверхности и т.д., что безусловно открывает определенные перспективы при дальнейших исследованиях процессов формирования наночастиц Pt и при изучении их физико-химических свойств.

Нет сомнений в том, что с помощью предложенного метода можно синтезировать не только наночастицы Pt, но и ее сплавы с рядом переходных металлов, а также их композиты с другими наноразмерными соединениями, такими как оксиды металлов и углеродные материалы. Это утверждение основано на том, что данный метод позволяет использовать в одном цикле синтеза не только растворы комплексных соединений Pt, но и растворы, смешанные с другими реагентами, в том числе солями Ni, Cu, Co, Pd и т.д.

Представленные в данном разделе результаты опубликованы в выпускной квалификационной работе [201] и в статье [202].

3.2.2. Синтез наночастиц Ru(0) с использованием в качестве реагентов растворов $RuCl_3$ и $NaBH_4$

Синтез наночастиц рутения проводили с использованием в качестве реагентов раствора $NaBH_4$ (C = 0,5 М, pH равновесный) и раствора $RuCl_3$ (C = 0,005 М, pH = 3,5), получение которого изложено в методической части в п. 2.2. Подложками служили пластины никелевой фольги.

При выборе условий синтеза учитывали результаты статьи [203], в которой было отмечено, что при обработке поверхности никеля в кислых растворах $RuCl_3$ на

поверхности может происходить РГЗ между атомами никеля в степени окисления 0 и катионами рутения в степени окисления 3+. Размеры наночастиц Ru^0 в такой реакции трудно контролировать, поэтому при разработке методики синтеза наночастиц Ru(0) на поверхности никеля было решено предварительно обработать никелевые подложки в течение 30 минут в щелочном растворе 1 М КОН. Известно [204], что при такой обработке на поверхности образуется слой оксида и гидроксида никеля толщиной в несколько десятков нанометров, что, на наш взгляд, может препятствовать процессу гальванического замещения. Для обработки был выбран раствор именно КОН, поскольку электрокаталитические свойства образцов исследуют, как правило, по известной методике [205] в аналогичном растворе. Были проведены контрольные исследования методами СЭМ и РСМА, чтобы убедиться в отсутствии протекания РГЗ на поверхности никеля. С этой целью образец, обработанный в растворе КОН, выдерживали в растворе $RuCl_3$ в течение 30 секунд, так как это принято при синтезе методом ИН. После исследования данного образца методами СЭМ и РСМА было установлено, что образование слоя наночастиц Ru^0 в результате такой обработки не наблюдается.

Как следует из приведенных на рисунке 3.31 микрофотографий, синтезированный слой состоит из плоских глобул с размером около 100 нм, которые, в свою очередь, образуют более крупные агломераты, состоящие из нескольких таких микроглобул. Причем, количество таких агломератов значительно выше для образцов, синтезированных в результате большего числа циклов ИН. На поверхности микроглобул можно различить наночастицы Ru(0) с размерами около 5 нм, которые имеют более светлый цвет. Как известно, металлические наночастицы при получении микрофотографий методом СЭМ во вторичных электронах испускают больше таких электронов и поэтому имеют более светлый цвет по сравнению, например, с оксидами. Измерения толщины синтезированных слоев были выполнены методом СЭМ на сколотых поверхностях при наблюдении «под углом». Установлено, что толщина слоя увеличивается на 1,2 нм за один цикл ИН. В частности, например, для нанослоя полученного после 40 циклов ИН, толщина составила 48 нм (на рисунке не показано).

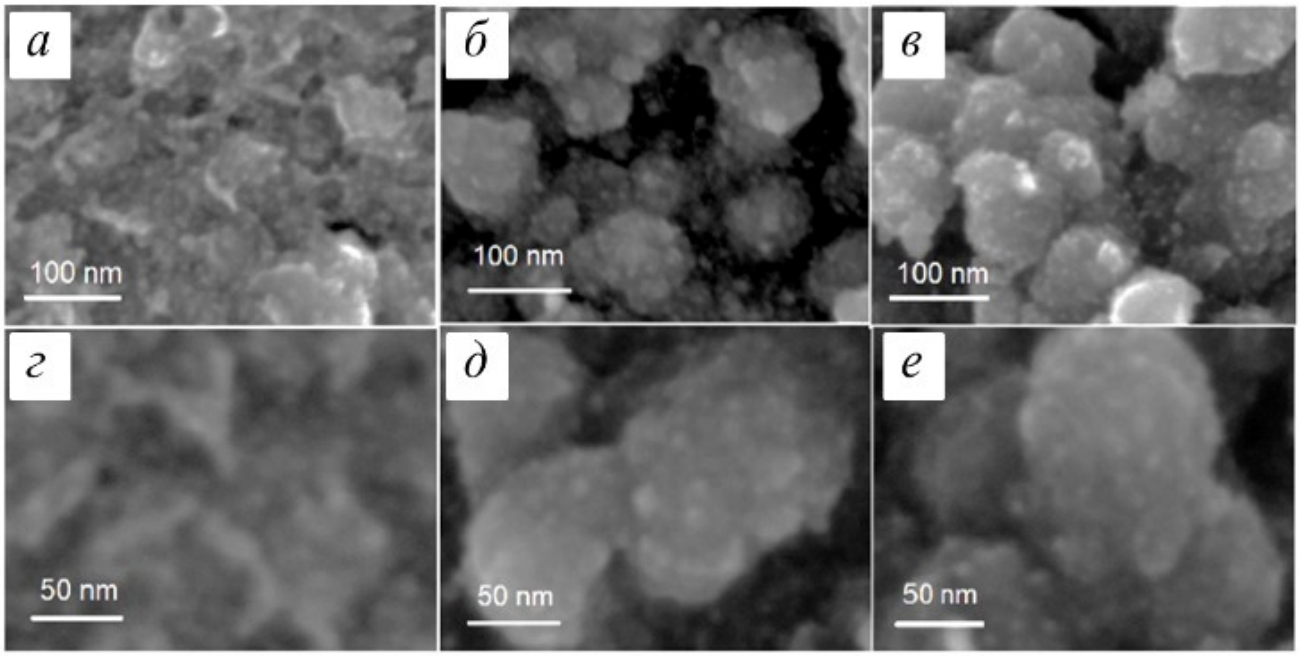

Рисунок 3.31 – СЭМ-изображения поверхности никеля после обработки методом ИН с использованием растворов $NaBH_4$ и $RuCl_3$. N = 20 (*а, г*), 40 (*б, д*) и 60 (*в, е*) (N – количество циклов ИН)

Исследование методом РСМА (Рисунок 3.32) показало, что нанослои состоят из атомов Ru и O. Эти результаты подтверждаются также методом РФЭС при анализе спектров в области энергий Ru3*d* и O1*s* электронов (Рисунок 3.33). Согласно этим спектрам, слой содержит атомы Ru в степени окисления 0 (пики электронов $Ru3d_{5/2}$ и $Ru3d_{3/2}$ с максимумами при 280,2 и 284,2 эВ) [206]. В то же время с учетом результатов [170] пики с максимумами 281,2-282,4 и 285,3-286,5 эВ могут быть отнесены к электронам $Ru3d_{5/2}$ и $Ru3d_{3/2}$ атомов Ru, образующим химические связи ≡Ru-OH и входящих в состав гидратированного RuO_2. Сравнивая интенсивности этих пиков, можно сделать вывод, что содержание атомов Ru в степени окисления 0 составляет около 30 ± 3%. Важно, что спектр 1*s*-электронов кислорода характеризуется одним широким пиком с максимумом при 531,6 эВ. Учитывая результаты работы [170] можно сделать вывод о наличии в составе синтезированных слоев химических связей Ru-O-Ru и Ru-OH.

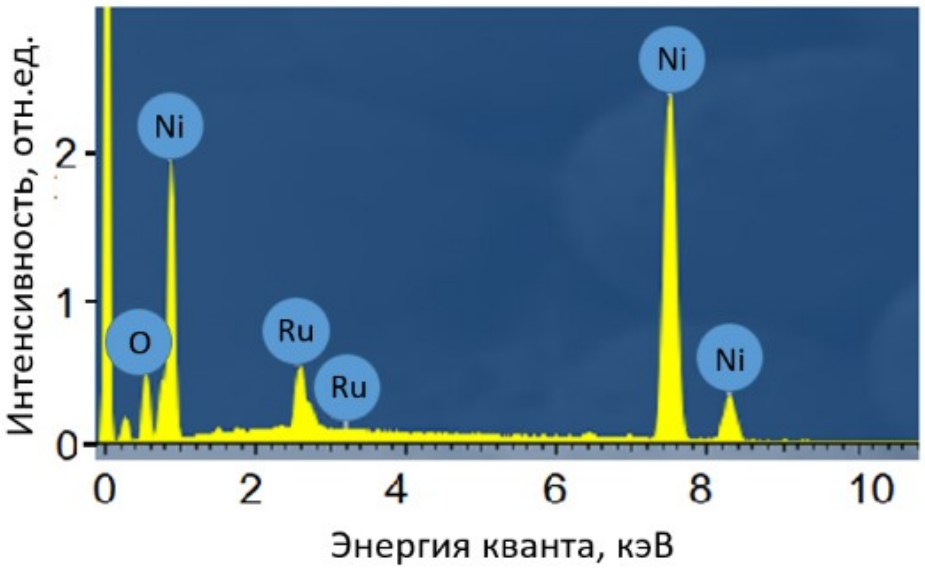

Рисунок 3.32 – Энергодисперсионный рентгеновский спектр нанослоя Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля после 60 циклов ИН

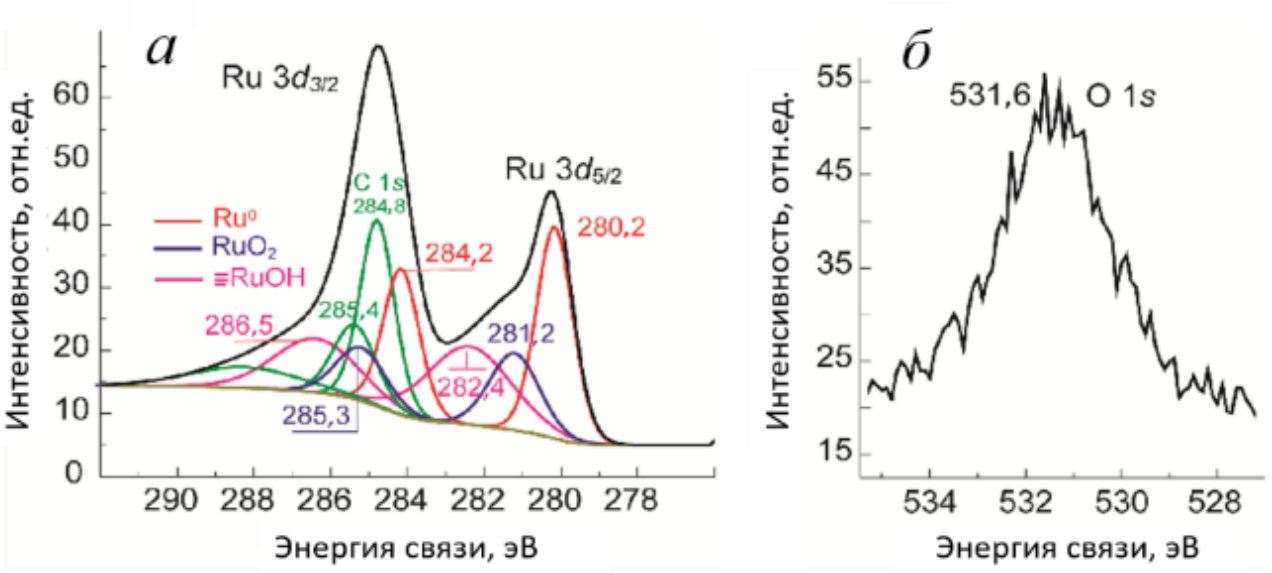

Рисунок 3.33 – РФЭ-спектры уровней Ru3*d* (*а*) и O1*s* (*б*) нанослоя Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля после 20 циклов ИН

О морфологии синтезированных нанослоев также можно судить по результатам их исследования методами ПЭМ и ПЭМ-ВР (Рисунок 3.34 и 3.35). Как следует из рисунка 3.34, можно констатировать, что размеры наночастиц Ru^0 составляют 5-9 нм и существенно не меняются в серии образцов, синтезированных в результате 20-60 циклов ИН. Исследование методом ПЭМ-ВР (Рисунок 3.35) показывает, что наночастицы Ru^0

имеют кристаллическую структуру с постоянной решетки, характерной для гексагональной модификации рутения, и находятся в матрице аморфного материала. Результаты дифракции выбранной области указывают на высокую степень разориентации этих нанокристаллов.

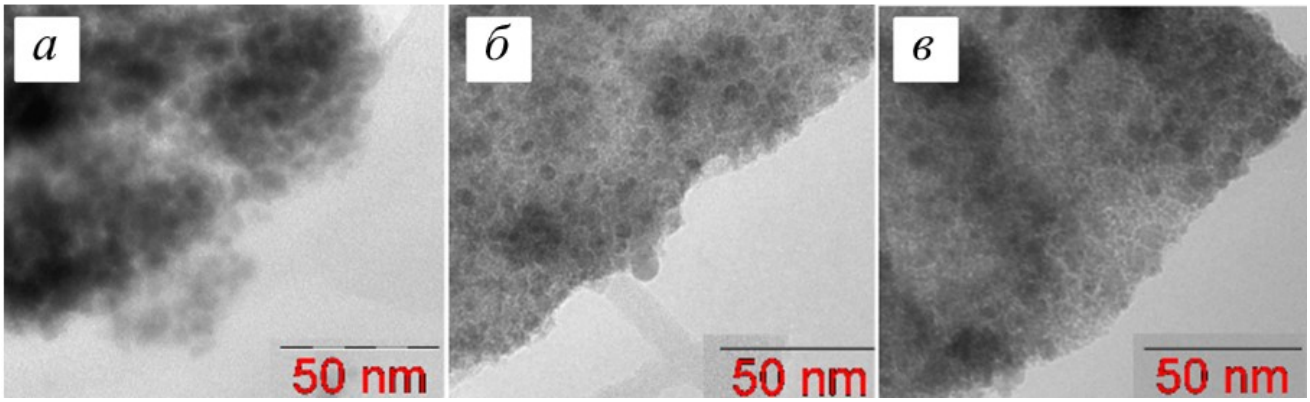

Рисунок 3.34 – ПЭМ-изображения нанослоев Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$, синтезированных на поверхности никеля после 20 (*а*), 40 (*б*) и 60 (*в*) циклов ИН

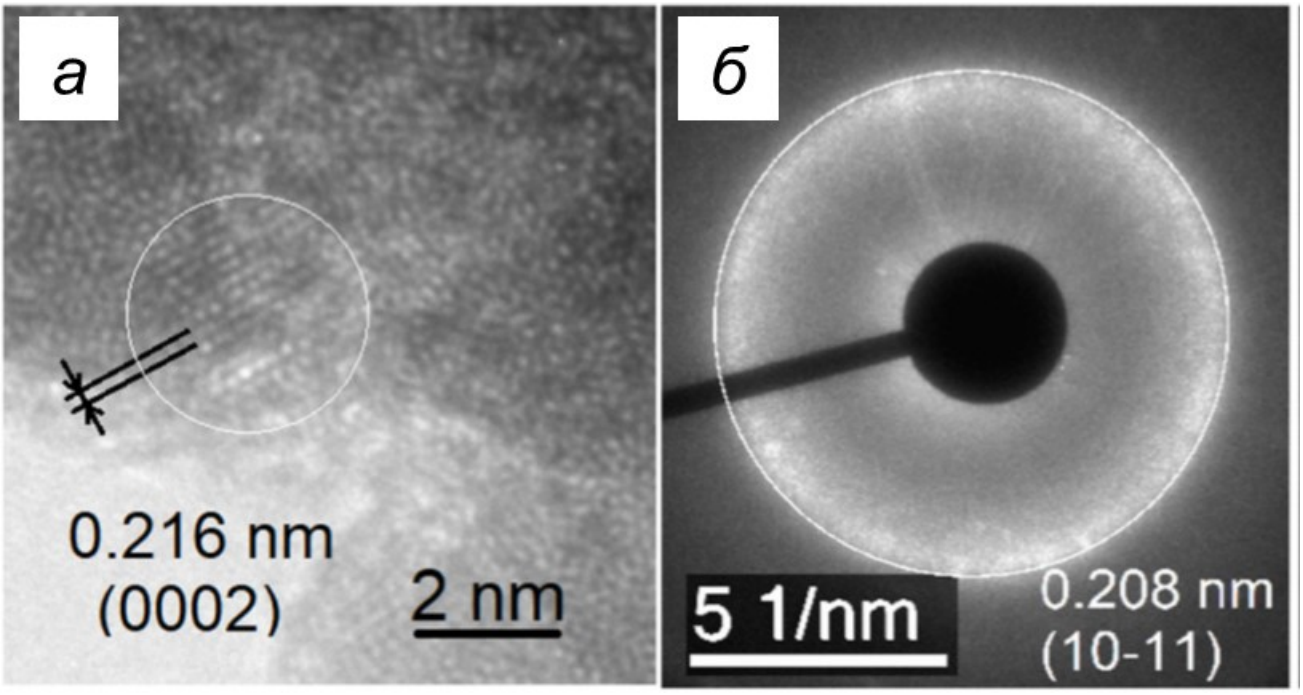

Рисунок 3.35 – Изображение ПЭМ-ВР (*а*) и электронограмма (*б*) нанослоя Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$, синтезированного на поверхности никеля в результате 40 циклов ИН

С учетом полученных экспериментальных данных можно построить следующие схемы химических реакций, протекающих на поверхности подложки в ходе синтеза методом ИН. Так, на первом этапе, после обработки подложки в растворе $RuCl_3$ и промывки в дистиллированной воде, на поверхности остаются полиэдры гидроксихлорида рутения с общей формулой $RuCl_xOH_y$. Затем при обработке подложки в щелочном растворе $NaBH_4$ протекают реакции дальнейшего гидролиза связей Ru-Cl и частичного восстановления катионов Ru^{3+}. На этом этапе слой частично восстановленных полиэдров трансформируется в кластеры за счет образования относительно прочных химических связей Ru-Ru. Образование таких кластеров на поверхности подложки при синтезе методом ИН было показано ранее на примере синтеза нанослоев Ag^0 [39] и Au^0 [200].

Следует отметить, что особенности образования кластеров Ru^0 изучались, в частности, в работе [207]. Было показано, что такой процесс включает несколько этапов. На первом этапе формируются кластеры, содержащие катионы Ru^{2+} и анионы Cl^-, а на последнем – наночастицы Ru(0) с адсорбированными на их поверхности анионами Cl^-. Важно, что при синтезе методом ИН анионы и избыток раствора $NaBH_4$ удаляются с поверхности при промывке образца дистиллированной водой на завершающей стадии первого цикла ИН и не участвуют в образовании слоя даже после многократных циклов ИН. Это, безусловно, характеризует эффективность метода ИН в решении подобных задач препаративной химии.

Эта последовательность повторяется при последующих циклах, и на поверхности образуется слой, содержащий наночастицы Ru(0) и глобулы гидратированного оксида рутения (IV). Очевидно, что катионы Ru^{4+} образовались на поверхности в результате окисления катионов Ru^{3+} кислородом воздуха при синтезе. Основываясь на этих результатах, нами была предложена формула записи состава синтезированных слоев как Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$. На наш взгляд, присутствие молекул воды в этой формуле очевидно, поскольку такие образцы были синтезированы с использованием водных растворов реагентов. Кроме того, аналогичная форма записи химических формул используется для гидратированных оксидов ряда металлов, например, $SnMo_{0,6}O_y \cdot nH_2O$ [40], когда содержание групп M-OH в оксиде не может быть определено количественно. Другой важной отличительной чертой такого синтеза, на наш взгляд, является практически постоянный размер кластеров Ru^0 на уровне 5-9 нм в ряду образцов, синтезированных

при разном количестве циклов ИН. Вероятно, это связано с своеобразной «инкапсуляцией» таких кластеров полиэдрами $RuO_2 \cdot nH_2O$ на каждом цикле ИН и за счет этого их размеры не увеличиваются. Это также характеризует эффективность применения метода ИН при синтезе электрокатализаторов.

Таким образом, впервые показана возможность синтеза слоев нанокомпозита Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ с толщиной, задаваемой числом циклов ИН. Нет сомнений в том, что с помощью предложенного метода можно синтезировать не только нанослои композита Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$, но и многие другие соединения на основе рутения, включая его сплавы и сложные оксиды с рядом переходных металлов, а также их композиты с другими наноразмерными соединениями, такими как углеродные материалы. Это утверждение основано на том, что метод ИН позволяет использовать в одном цикле синтеза не только растворы комплексных соединений Ru, но и растворы, смешанные с другими реагентами, включая соли Ni, Cu, Co, Pd и др. Кроме того вариант метода ИКН позволяет проводить на поверхности подложек реакции с использованием в качестве реагентов коллоидных растворов и/или суспензий углеродных материалов. В связи с этим полученные в статье результаты можно рассматривать как экспериментальное обоснование нового перспективного подхода к поиску высокоэффективных электрокатализаторов с практически важными свойствами.

На основе результатов, представленных в этом разделе, были опубликованы выпускная квалификационная работа [201] и статья [208].

3.3. Синтез методом ионного наслаивания мультислоев [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k* с использованием в качестве реагентов растворов $CoCl_2$, Na_2PtCl_6 и $NaBH_4$

Реагентами для синтеза служили водные растворы $CoCl_2$, Na_2PtCl_6 и $NaBH_4$. Значения pH растворов $CoCl_2$ и $NaBH_4$ были равновесными. Процедура приготовления раствора Na_2PtCl_6 описана в п.2.2, его pH составлял 6,0-7,0. В качестве подложек для синтеза использовали пластины из никелевой фольги и пеноникеля.

На первом этапе синтеза ИН подложки погружали в раствор $CoCl_2$ (C = 0,01 М), а затем удаляли избыток реагента промывкой в дистиллированной воде. На втором этапе подложки погружали в раствор $NaBH_4$ (C = 0,5 М) и снова промывали

дистиллированной водой. Эта последовательность соответствует одному циклу ИН, который повторялся от 1 до 10 раз. Затем на поверхность обработанных таким способом образцов наносили наночастицы Pt(0) в результате последовательной и многократной обработки подложки по методике ИН в растворах Na_2PtCl_6 (C = 0,005 М) и $NaBH_4$ (C = 0,2 М). Число циклов обработки задавали в диапазоне от 3 и до 60.

Для того, чтобы охарактеризовать синтезируемые в этих условиях кобальт-содержащие нанослои было выполнено их исследование методами ИК и КРС спектроскопии (Рисунок 3.36). Как следует из показанного на рисунке 3.36*а* ИК спектра, в нем наблюдаются полосы поглощения при 526, 599, 699, 872, 1024 и 1359 $см^{-1}$. Согласно [209] данные полосы поглощения могут быть отнесены гидроксиду кобальта $Co(OH)_2$. Приведенный на рисунке 3.36*б* спектр КРС также подтверждает данное отнесение, поскольку характеризуется 4-мя пиками с максимумами при 489, 530, 597 и 694 $см^{-1}$, в соответствии с результатами работы [210], относящимися к $Co(OH)_2$ с аморфной структурой.

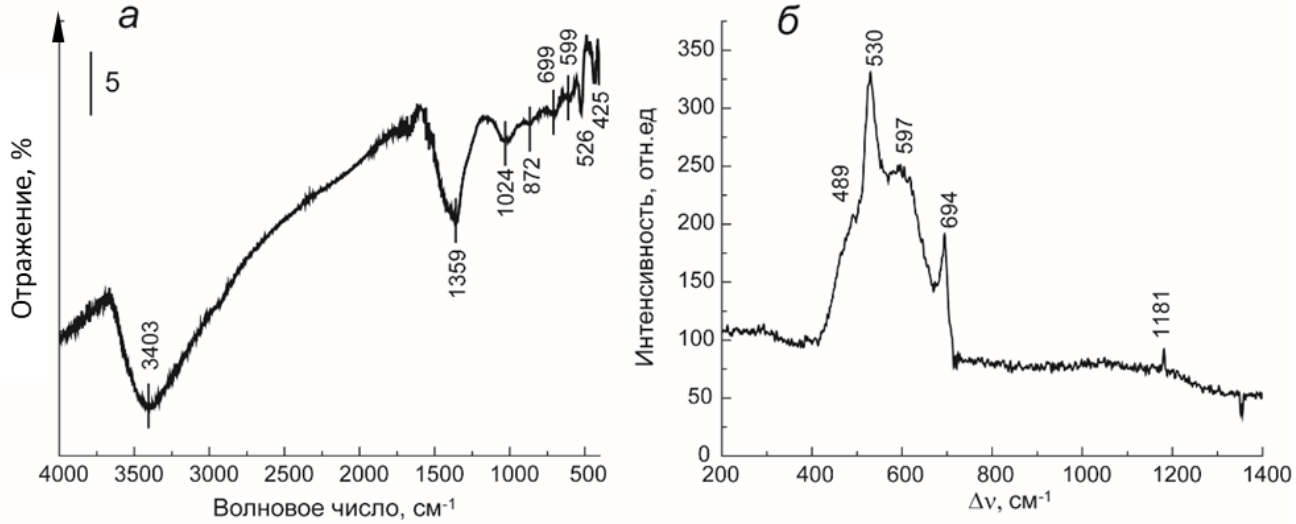

Рисунок 3.36 – ИК-Фурье спектр ДО (*а*) и спектр КРС (*б*) слоя $Co(OH)_2$, синтезированного на поверхности пеноникеля в результате 20 циклов ИН

При объяснении этих результатов следует предположить, что при многократной и циклической обработке подложки реагентами – растворами $CoCl_2$ и $NaBH_4$ на первом этапе синтеза происходит адсорбция катионов кобальта на поверхности подложки, а затем они при обработке в растворе $NaBH_4$ восстанавливаются до Co(0). Однако, на стадии удаления избытка этого раствора путем отмывки дистиллированной водой они

обратно окисляются до Co(II) и образуют слой $Co(OH)_2$. Многократное повторение данного цикла обработки приводит к росту на поверхности слоя $Co(OH)_2$ с толщиной, задаваемой числом циклов ИН. При обсуждении этих результатов следует также учитывать результаты работы [205], в которой показано, что часть полученных в этих условиях катионов Co(II) в таком слое может быть окислена кислородом воздуха до Co(III), однако, мы в рамках данного параграфа, посвященного синтезу мультислоев не акцентируем внимание на этом эффекте, поскольку методика синтеза такого мультислоя подразумевает также многократную обработку подложку и другими реагентами, а именно, растворами Na_2PtCl_6 и $NaBH_4$, и при таких обработках, по нашему мнению, вероятность образования катионов Co(III) уменьшается.

Серии синтезированных в этих условиях образцов были условно обозначены как [*m*$Co(OH)_2$-*n*Pt]*k*, где *m* и *n* – это число циклов ИН соответственно при синтезе нанослоев $Co(OH)_2$ и наночастиц Pt(0) и *k* – число повторов этих циклов. Другими словами, если синтезированный образец обозначен как [5$Co(OH)_2$-5Pt]2, то это означает, что он был синтезирован в результате 5 циклов обработки подложки растворами $CoCl_2$ и $NaBH_4$ и затем 5 циклов растворами Na_2PtCl_6 и $NaBH_4$ и такая последовательность обработок была повторена дважды.

На первой стадии работы мультислои таких нанокомпозитов были получены в результате многократной и попеременной обработки подложки никеля по программам [1$Co(OH)_2$-1Pt]10 и [5$Co(OH)_2$-5Pt]2 с суммарными числом циклов ИН равным 20. Полученные образцы были охарактеризованы методами СЭМ (Рисунок 3.37) и ПЭМ (Рисунок 3.38).

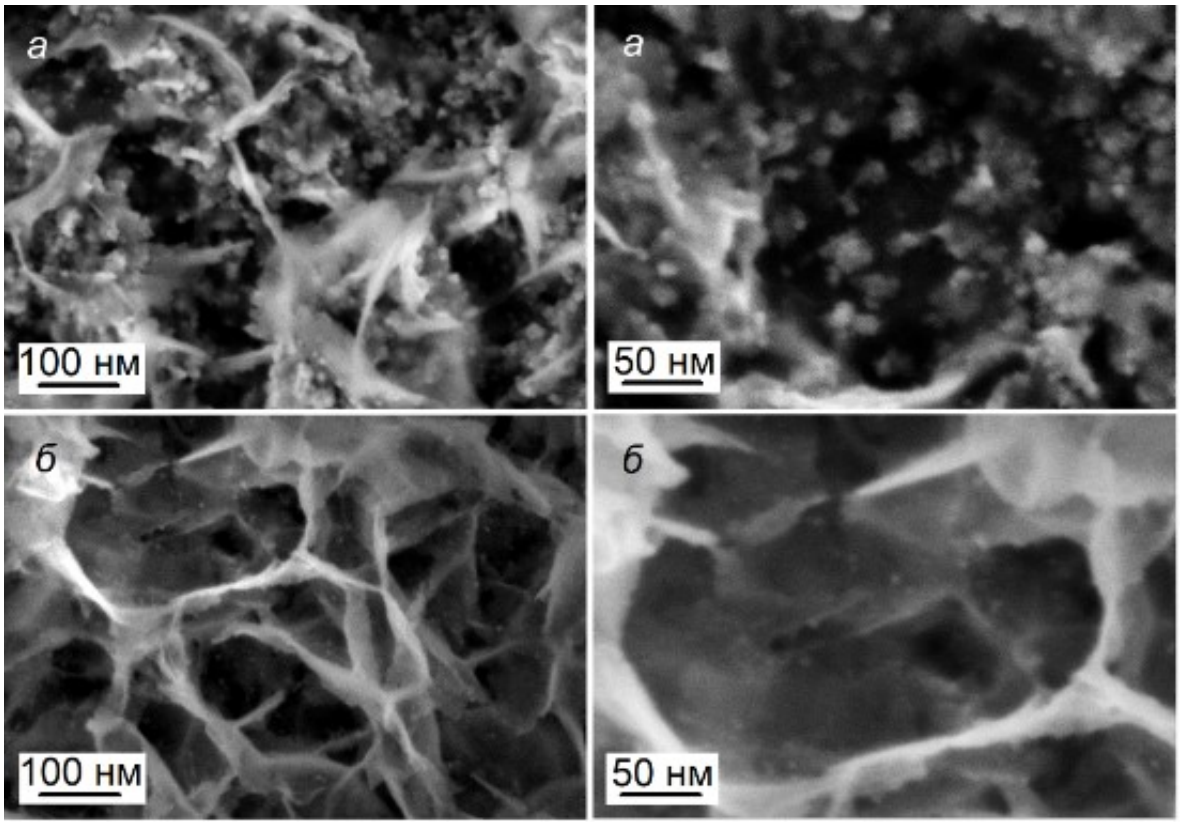

Рисунок 3.37 – СЭМ электронные микрофотографии, полученные с различным увеличением мультислоев, синтезированных методом ИН на поверхности никеля в соответствии с программами [1$Co(OH)_2$-1Pt]10 (*а*) и [5$Co(OH)_2$-5Pt]2 (*б*)

Как следует из данных микрофотографий (Рисунок 3.37), морфология синтезированных в этих условиях мультислоев во многом определяется программой синтеза. В частности, если мультислой синтезирован по программе [1$Co(OH)_2$-1Pt]10, то он состоит из нанолистов с меньшими латеральными размерами и наночастиц с большими размерами по отношению к размерам аналогичных структурных единиц мультислоя, полученного по программе [5$Co(OH)_2$-5Pt]2. Можно предположить, что по составу данные нанолисты образованы $Co(OH)_2$, а наночастицы состоят из кластеров Pt(0) или являются композитом из низкоразмерных фрагментов нанолистов $Co(OH)_2$ и Pt(0). При этом, у образца, полученного по программе [5$Co(OH)_2$-5Pt]2, нанолисты $Co(OH)_2$ образуют своеобразные массивы с открытыми порами размером до 50-300 нм и на поверхности таких нанолистов, как это следует из микрофотографии, полученной с максимальным увеличением, находятся наночастицы Pt(0) размером около 5 нм. Кроме размеров нанолистов важной характеристикой таких нанокомпозитов является их

ориентация на поверхности подложки, и в этом плане можно констатировать, что часть нанолистов на поверхности имеет преимущественную ориентацию по нормали к границе раздела подложка-окружающая среда. Как известно [211], именно такая ориентация задает сравнительно низкие значения перенапряжений во многих электрокаталитических реакциях разложения воды при ее электролизе.

Важная информация о структурно-химических особенностях данных образцов была получена методом ПЭМ (Рисунок 3.38). Из приведенных на этом рисунке микрофотографий следует, что образец [1Co(OH)$_2$-1Pt]10 образован совокупностью наночастиц платины размером 2-3 нм, а [5Co(OH)$_2$-5Pt]2 – размером 5-6 нм. Меньший размер наночастиц Pt(0) в случае образца, полученного по программе [1Co(OH)$_2$-1Pt]10, можно объяснить, по-видимому, меньшим числом циклов, при которых происходит их рост, а также возможной блокировкой центров кристаллизации таких наночастиц нанолистами гидроксида кобальта, образующимися на поверхности на каждом цикле обработки реагентами.

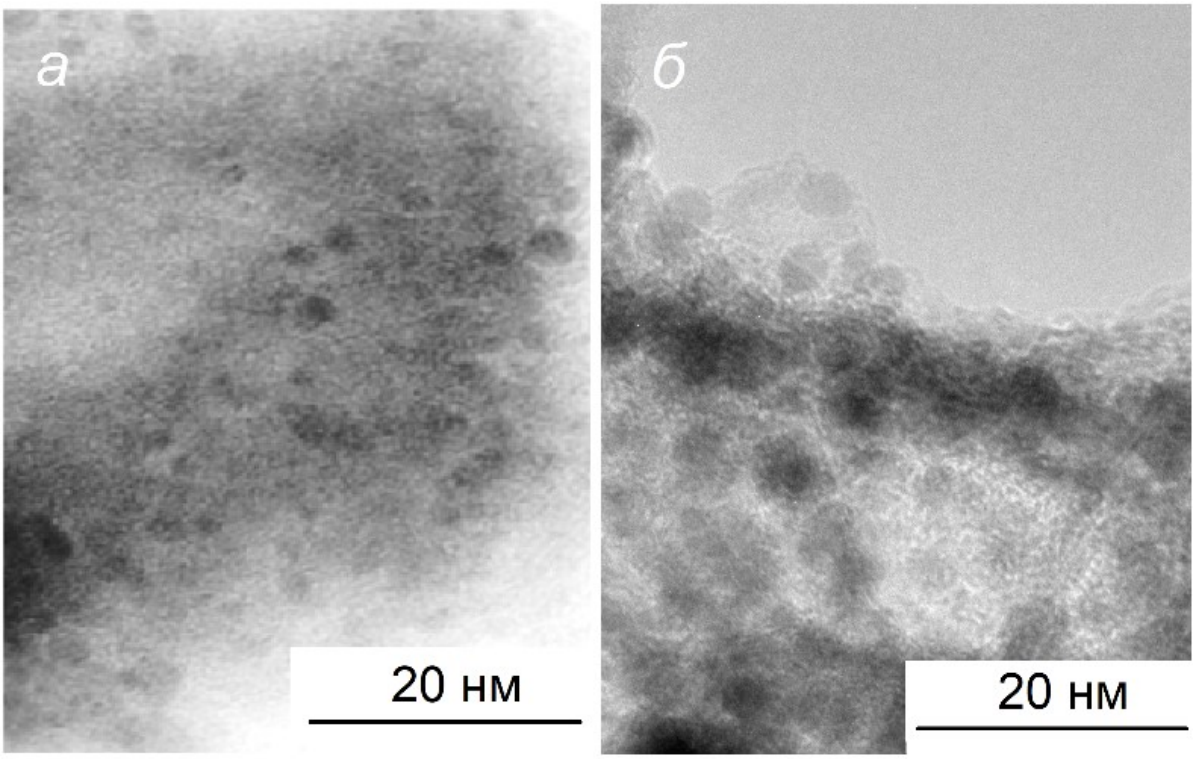

Рисунок 3.38 – ПЭМ микрофотографии фрагментов мультислоев, синтезированных методом ИН на поверхности никеля в соответствии с программами [1Co(OH)$_2$-1Pt]10 (*а*) и [5Co(OH)$_2$-5Pt]2 (*б*)

На следующей стадии работы было проведено изучение серии образцов, отличающихся содержанием платины в составе нанокомпозита. Для этого были получены образцы по программам [5Co(OH)$_2$-5Pt]1, [5Co(OH)$_2$-10Pt]1, [5Co(OH)$_2$-20Pt]1, [5Co(OH)$_2$-40Pt]1, [5Co(OH)$_2$-60Pt]1 и выполнено изучение их структурно-химических особенностей. Электронные микрофотографии таких образцов приведены на рисунке 3.39.

При анализе данных микрофотографий можно заметить, что отдельные нанолисты с латеральным размером 50-100 нм удается наблюдать уже у образца, полученного по программе [5Co(OH)$_2$-5Pt]1 (Рисунок 3.39*а*). Однако размер наночастиц Pt(0) у такого образца, к сожалению, не удается определить, но, тем не менее, при анализе микрофотографии, полученной с наибольшим увеличением, можно констатировать, что расстояние между такими наночастицами составляет около 10 нм. Можно также отметить, что наиболее наглядной с точки зрения возможности интерпретации приведенных результатов является серия микрофотографий образца [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 (Рисунок 3.39*б*). На данных микрофотографиях и особенно на тех, которые получены с увеличениями 250х и 500х, можно наблюдать массивы наночастицы с однородным размером около 5 нм, расположенные на поверхности нанолистов практически на одинаковом расстоянии в несколько нанометров друг от друга. По-видимому, эффект образования таких однородных массивов достигается в процессе синтеза за счет сравнительно однородной по составу поверхности нанолистов Co(OH)$_2$ и наличию на ней большого числа центров адсорбции анионов $PtCl_6^{2-}$. Следует также отметить, что при синтезе наночастиц Pt(0) на поверхности никеля подобного эффекта не наблюдается, по-видимому, из-за наличия на поверхности никеля большого числа структурных неоднородностей, например, дислокаций и границ раздела между отдельными микрокристаллами никеля. Таким образом, результаты изучения синтезированных образцов методом СЭМ позволяют сделать вывод, что нанесение наночастиц Pt(0) на поверхность никеля, на которой был предварительно синтезирован слой Co(OH)$_2$, позволяет получить слой наночастиц Pt(0) с уникальной морфологией.

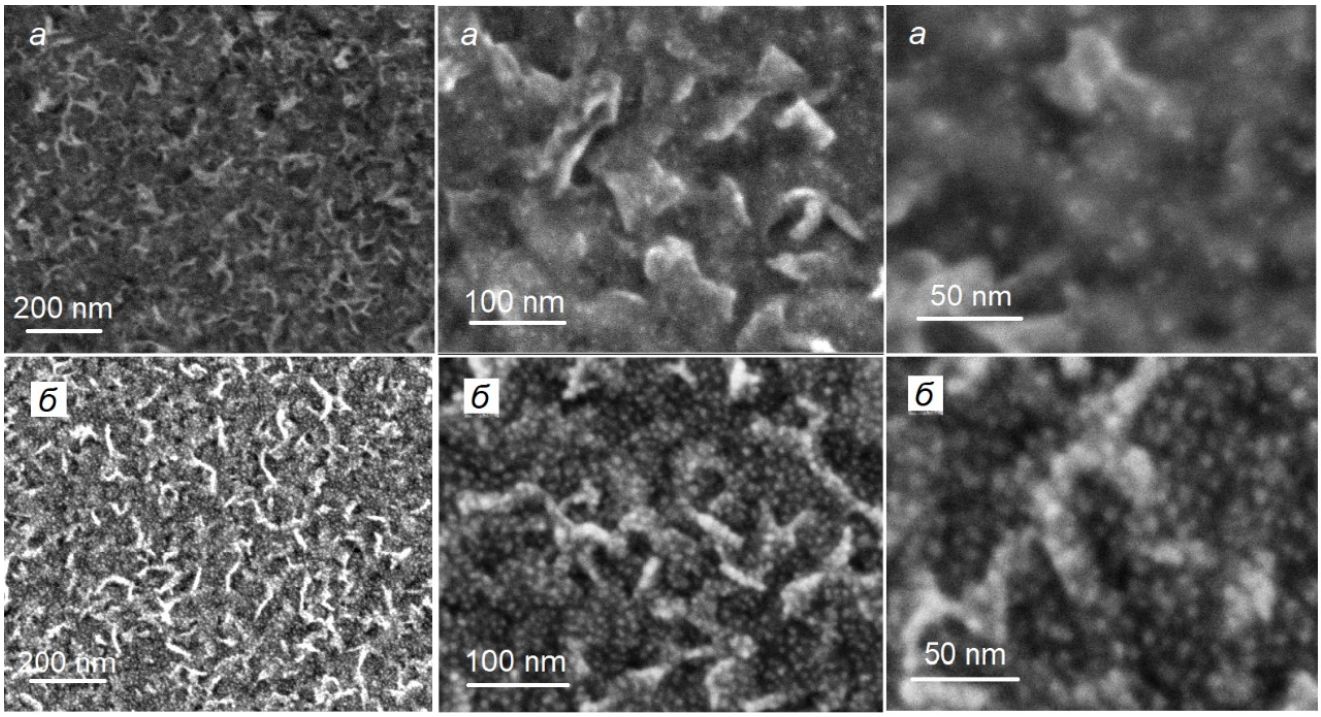

Рисунок 3.39 – Серии электронных микрофотографий, полученных методом СЭМ с увеличением 100х, 250х и 500х раз мультислоев на поверхности никеля, синтезированных методом ИН в соответствии с программами [5Co(OH)$_2$-5Pt]1 (*а*) и [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 (*б*)

Исследование данных образцов методом ПЭМ (Рисунок 3.40) показало, что у образца [5Co(OH)$_2$-5Pt]1 размеры наночастиц Pt(0) составляют 3-4 нм, образца [5Co(OH)$_2$-20Pt]1 – 3-5 нм, а у образца [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 – 4-8 нм. Важно, что согласно данным электронографии изучаемые наночастицы характеризуются межплоскостными расстояниями 0,14, 0,20 и 0,23 нм, и эти значения дают возможность их отнести согласно [212] к платине с гранецентрированной кубической кристаллической структурой (Рисунок 3.40*г*). Подобное отнесение наблюдаемых наночастиц именно к платине следует также из результатов их исследования методами РСМА (Рисунок 3.42*а*). Образование наночастиц Pt(0) в процессе такого синтеза было зафиксировано также при анализе рентгеновских дифрактограмм, приведенных на рисунке 3.41.

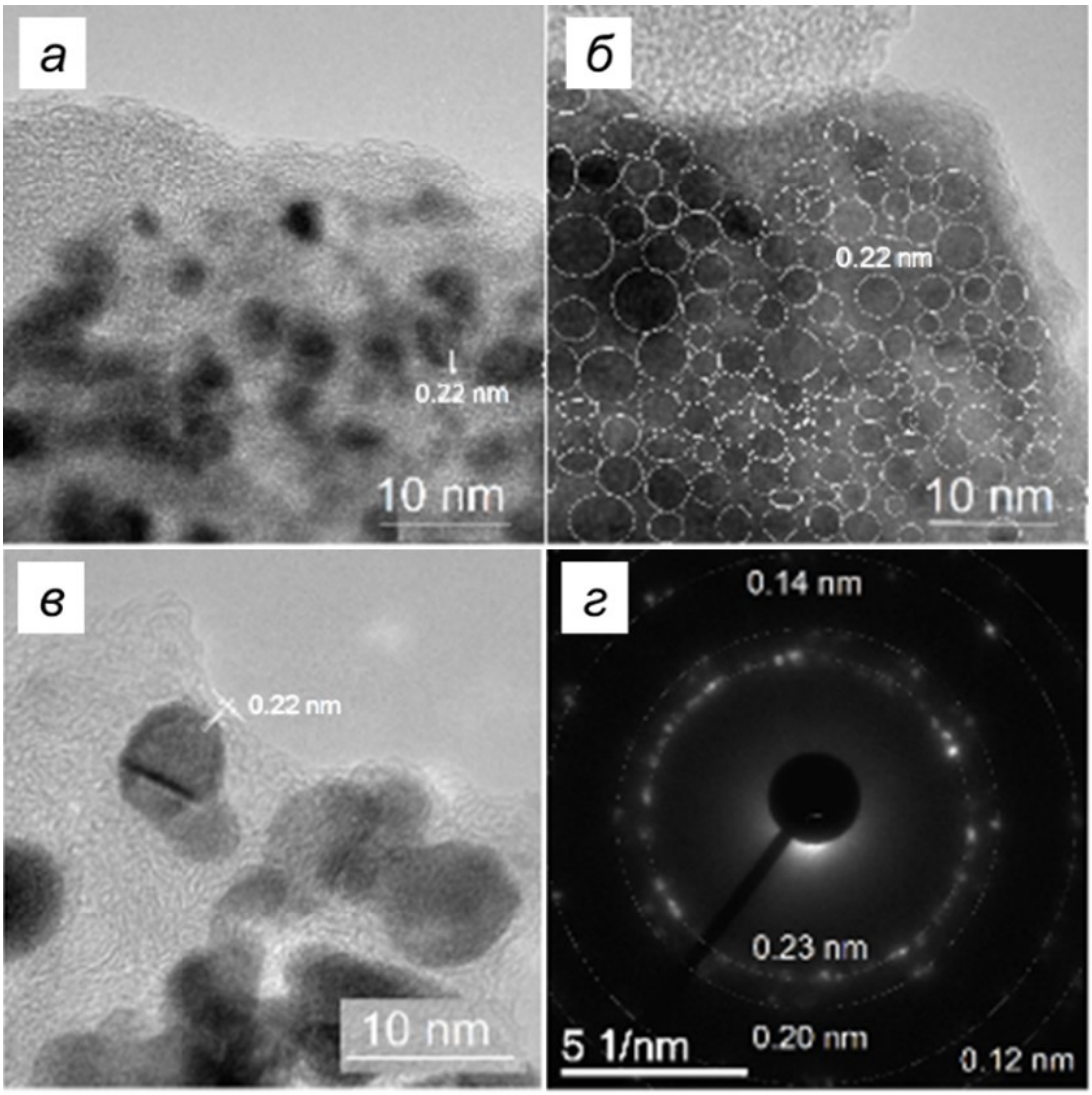

Рисунок 3.40 – ПЭМ электронные микрофотографии фрагментов нанолистов и наночастиц, синтезированных методом ИН на поверхности никеля в результате 5 циклов обработки растворами $CoCl_2$ и $NaBH_4$ и 5-40 циклов обработки растворами Na_2PtCl_6 и $NaBH_4$. *а* – образец синтезирован по программе [5Co(OH)$_2$-5Pt]1, *б* – [5Co(OH)$_2$-20Pt]1, *в* – [5Co(OH)$_2$-40Pt]1, *г* – электронограмма образца, полученного по программе [5Co(OH)$_2$-40Pt]1

На дифрактограммах приведенных на рисунке 3.41(*2*) и (*4*) обращают на себя внимание широкие пики в области 20 градусов, обусловленные, по нашему мнению, дифракцией от плоскостей (001) и (110) в нанолистах $Co(OH)_2$ и CoOOH [213], однако их точное отнесение осложнено в связи с их ультрамалой толщиной. Тем не менее, отметим, что на дифрактограмме образца, синтезированного по программе [1Co(OH)$_2$-1Pt]20 такие пики не наблюдаются и вероятнее всего это обусловлено чрезвычайно малыми размерами нанолистов.

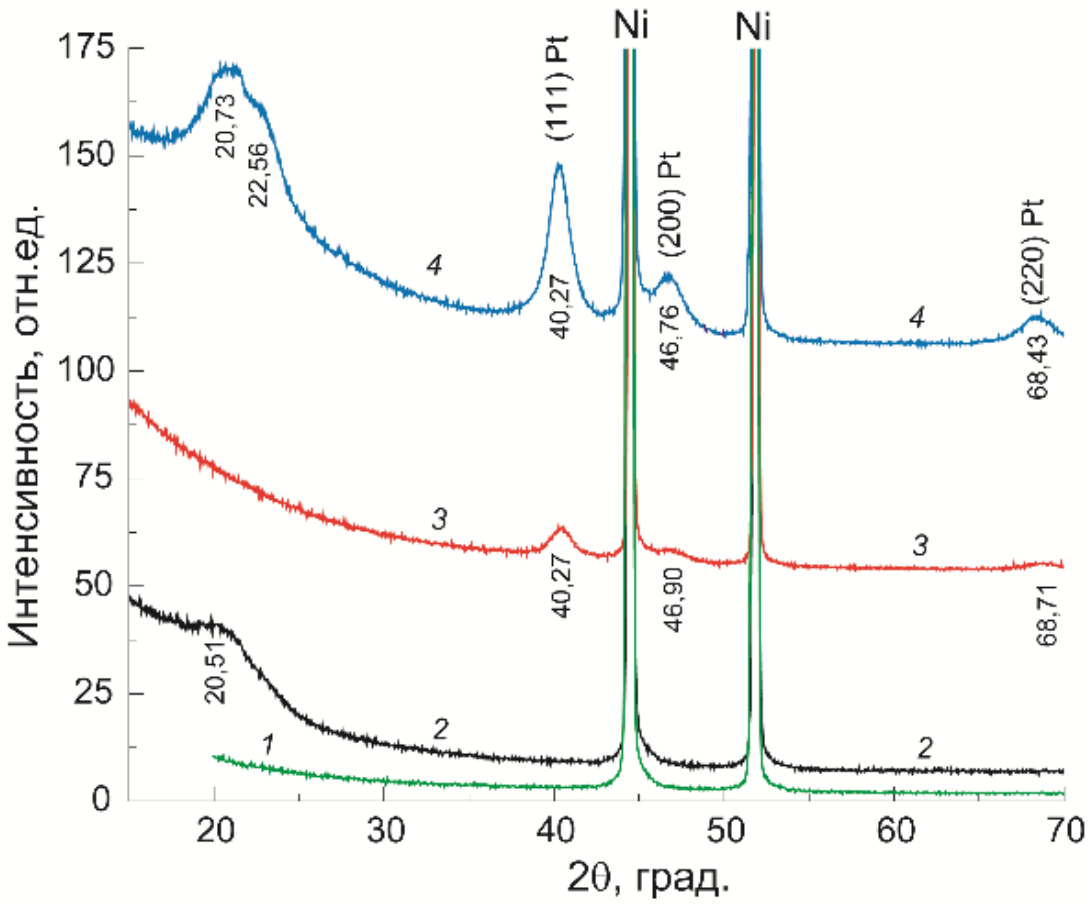

Рисунок 3.41 – Рентгеновские дифрактограммы подложки пеноникеля (*1*) и мультислоев, синтезированных методом ИН на его поверхности в соответствии с программами [20Co(OH)$_2$]1 (*2*) и [1Co(OH)$_2$-1Pt]20 (*3*) и [5Co(OH)$_2$-5Pt]4 (*4*) (CuKα)

В РФЭ спектрах образцов можно заметить пик 781,6 эВ, характерный для $2p_{3/2}$ электронов атомов Co, и пик 71,5 эВ, относящийся $4f_{7/2}$ электронам атомов платины [193] (рисунок 3.42*б, в*). Важную информацию также можно получить при анализе РФЭ спектра 1s электронов атомов кислорода (рисунок 3.42*г*). Согласно [214] его положение при 532,1 эВ свидетельствует об образовании данными атомами химических связей с атомами Co и водорода.

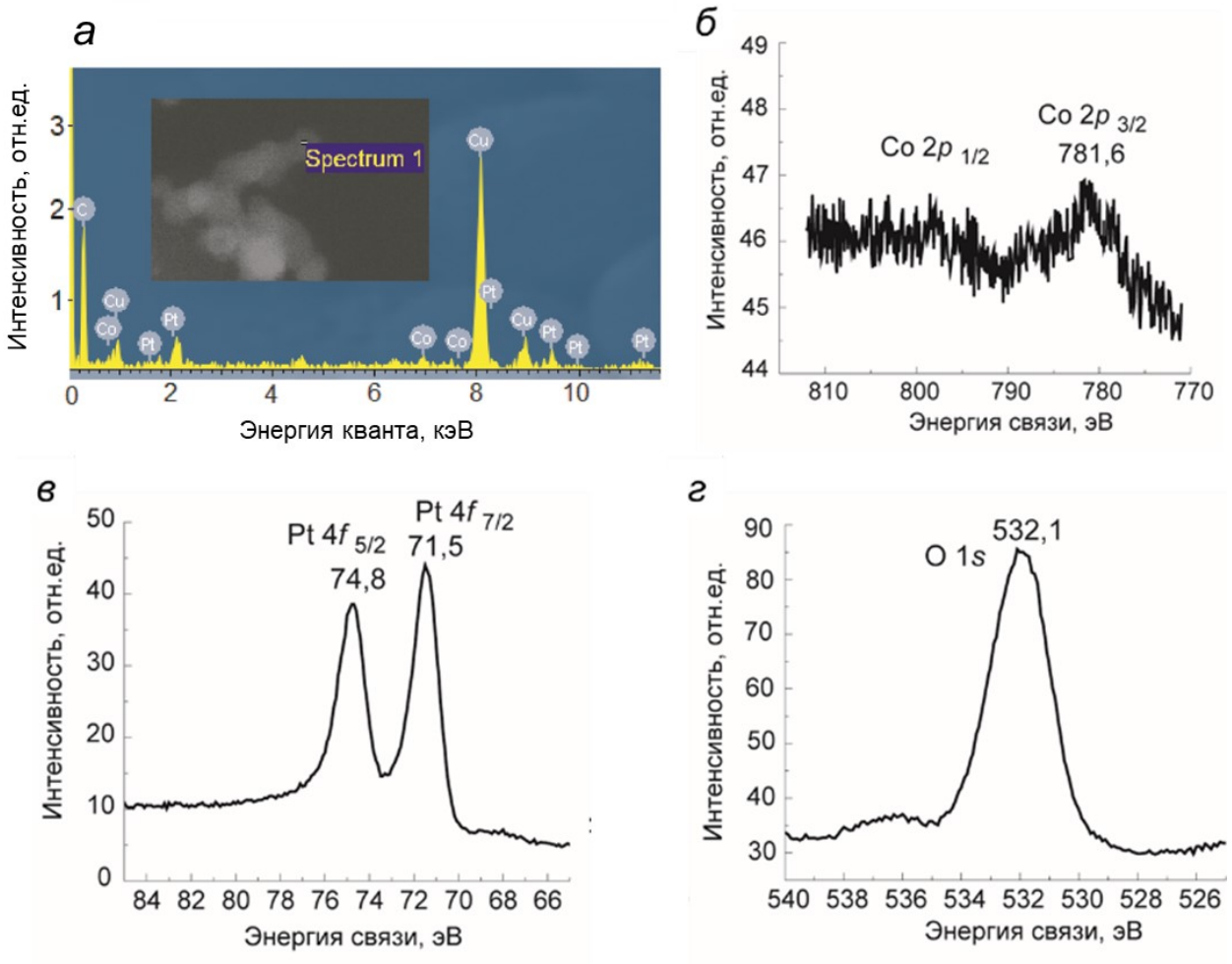

Рисунок 3.42 – Энергодисперсионный рентгеновский спектр (*а*) и РФЭ-спектры в области энергий 2*p* уровней электронов Co (*б*), 4*f* Pt (*в*) и 1*s* O (*г*) для образца, полученного по программе [5Co(OH)$_2$-40Pt]1

Изложенные в этом параграфе результаты, таким образом, являются экспериментальным обоснованием развиваемой нами концепции возможности варьирования структурно-химических особенностей в рядах как минимум двухкомпонентных мультислоев, синтезируемых методом ИН с использованием одних и тех же реагентов, но в соответствии с различными программами обработки подложек ими. Можно предположить, что изучение практически важных свойств в рядах таких образцов даст возможность выбрать среди них те, которые обладают наиболее значимыми свойствами и, тем самым, выполнять своеобразную настройку их практически важных свойств.

3.4. Изучение морфологии слоев платины, полученных на поверхности никеля при его контакте с водным раствором H_2PtCl_6 в результате реакции гальванического замещения

РГЗ, которые происходят на поверхности никеля при ее контакте с водными растворами хлоридов благородных металлов, являются в настоящее время сравнительно хорошо изученными [215, 216]. Так, известно, что при взаимодействии, поверхности никеля, например, с раствором H_2PtCl_6 на ней образуется слой нанокристаллов платины, допированных атомами никеля [217].

В рамках настоящей работы нами были выполнены серии экспериментов с растворами H_2PtCl_6 с концентрацией 0,005 М, т.е. такой, которая использовалась при синтезе наночастиц Pt(0) методом ИН, и различными типами образцов никелевой фольги, подготовленных перед синтезом различными способами. Среди методов подготовки были испытаны травление никеля в 3М растворе HCl и его химическая полировка в растворе смеси кислот $CH_3COOH_{(конц)}$, $HNO_{3(конц)}$ и $HCl_{(конц)}$. Причем для экспериментов были использованы образцы исходной фольги как со шлифованной поверхностью, так и полированной с зеркальным блеском. Было установлено, что после проведения РГЗ в течение 3 и более минут на поверхности всех образцов образуются визуально заметные слои светло-серого цвета. Причем на поверхности полированных образцов, а также образцов, полученных путем химической полировки, наблюдается образование слоя платины, состоящего из совокупности частично сформированных микросвитков (Рисунок 3.43).

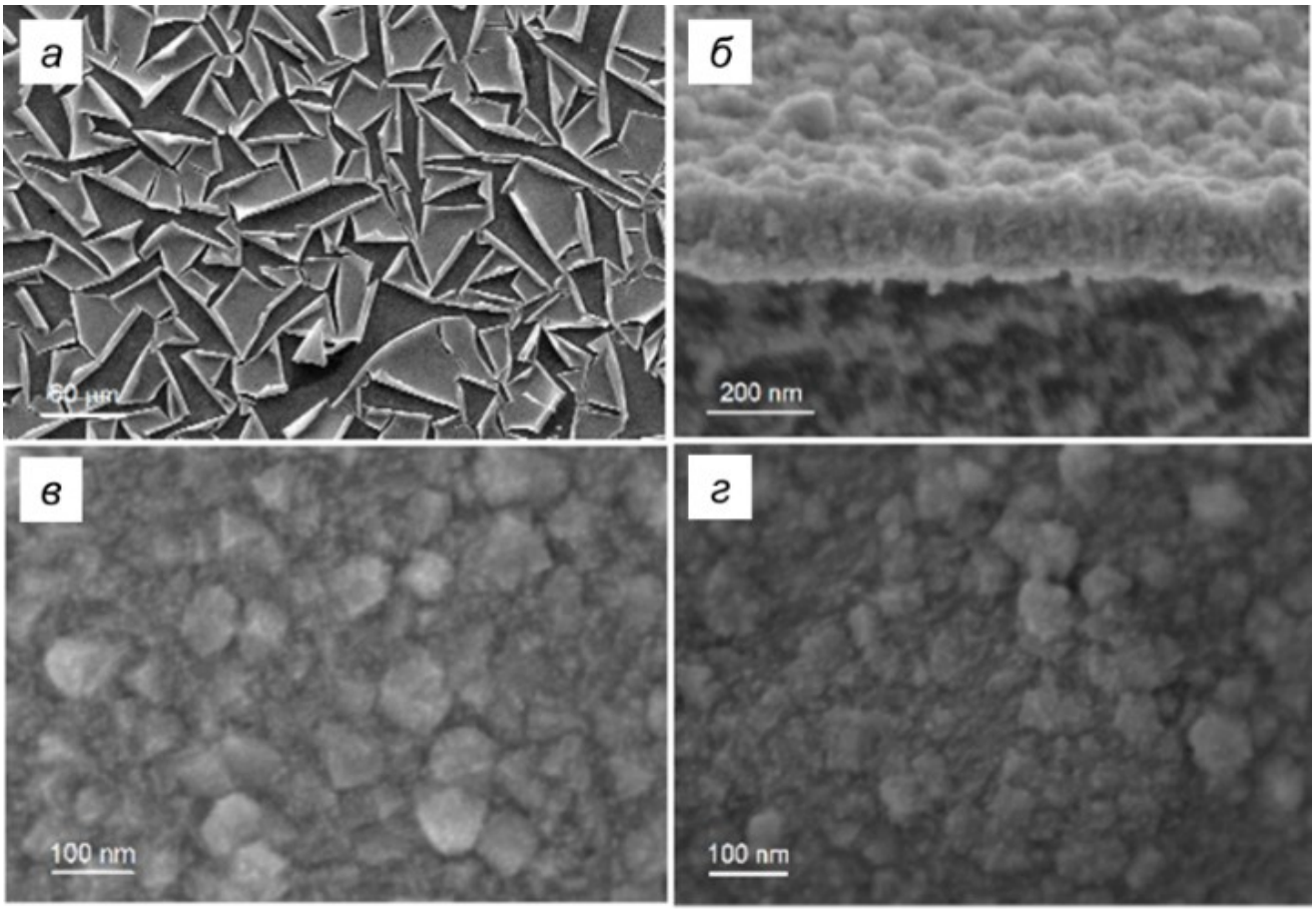

Рисунок 3.43 – СЭМ изображения слоя платины, полученного на поверхности шлифованного и химически полированного никеля при его обработке в течение 20 минут в 0,005 М растворе H_2PtCl_6. (*а*) – общий вид сверху, (*б*) – вид сбоку на слой платины, (*в*) – вид сверху на область слоя внутри микросвитка, (*г*) – вид сверху на область слоя снаружи микросвитка

Изучение методом СЭМ серий таких образцов, полученных в течение различного времени обработки в растворе H_2PtCl_6, показало, что они в основном различаются толщинами сформированных на поверхности никеля слоев Pt(0). Поэтому в настоящем параграфе мы приводим только микрофотографии образцов, приготовленных при одном времени обработки, а именно, после 20-ти минутной обработки в растворе платинохлористоводородной кислоты. Согласно рисунку 3.43, толщины стенок микросвитков составляют 120-140 нм. Можно отметить, что стенки микросвитков являются пористыми и состоят из наночастиц размером 5-10 нм. При этом плотность упаковки таких наночастиц изменяется по толщине слоя, а сами поры оказываются частично ориентированными поперек стенки. На микрофотографиях 3.43*в* и 3.43*г*, показывающих вид сверху на поверхность подложки, можно увидеть, что данные

наночастицы образуют также глобулы размером 20-80 нм, и их форма на наружной и внутренней по отношению к подложке поверхности слоя отличается. Кроме того, на внутренней поверхности эти глобулы имеют более крупный размер, чем на внешней. Изучение фрагментов этого слоя методом ПЭМ и ПЭМ-ВР показало, что размеры нанокристаллов составляют 5-10 нм (Рисунок 3.44*а* и *б*). Как следует из электронной дифрактограммы (Рисунок 3.44*в*), межплоскостные расстояния составляют 0,227, 0,197, 0,138 и 0,118 нм, что является характерным для кристаллов Pt(0) с кубической гранецентрированной решеткой [85].

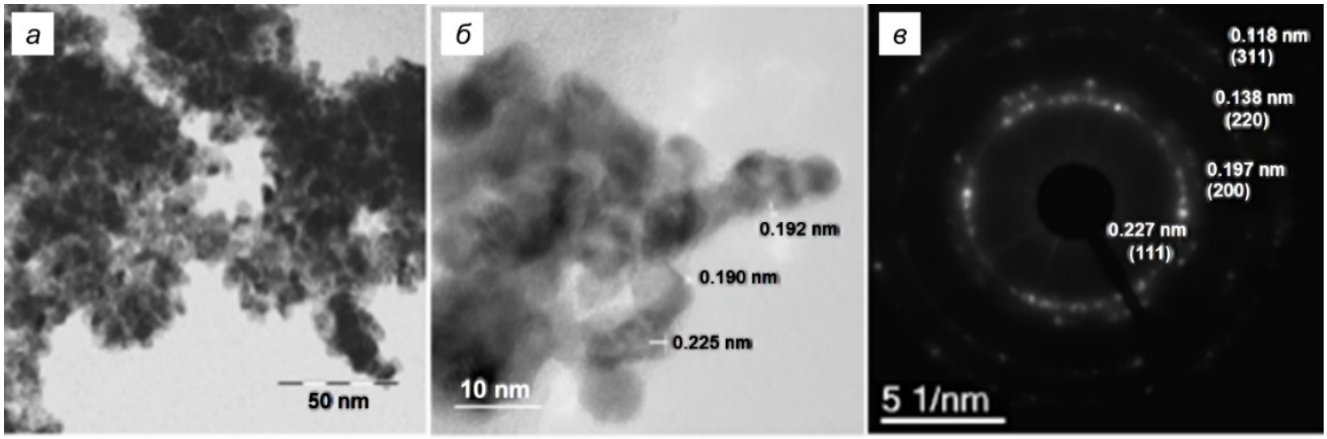

Рисунок 3.44 – (*а*) ПЭМ изображение нанокристаллов платины, (*б*) ПЭМ-ВР изображение наночастиц платины, (*в*) – электронограмма наночастиц платины

При объяснении наблюдаемых эффектов в первую очередь следует отметить, что при контакте поверхности никеля с раствором H_2PtCl_6 на границе раздела происходит РГЗ с образованием нанокристаллов платины и катионов Ni^{2+}. С течением времени число таких нанокристаллов возрастает, и они на поверхности никеля образуют пористый слой, который состоит, в том числе и из агломератов таких нанокристаллов. Через поры этого слоя происходит поступление на границу раздела анионов $PtCl_6^{2-}$ и удаление катионов никеля. При этом степень пористости вблизи границы раздела и на внешней по отношению к подложке стороне различаются, и это наряду с отмеченной асимметрией формы микроглобул приводит при высыхании к появлению механических сил, способствующих растрескиванию и частичному скручиванию данного слоя. Тот факт, что образование микросвитков наблюдается только на полированных образцах, может быть объяснен тем, что именно на полированной поверхности площадь контакта

слоя и подложки является наименьшей, и, соответственно, для таких образцов наблюдается наименьшая “адгезия” слоя к подложки. Тем не менее, опыт показывает, что полученный слой микросвитков оказывается связан с поверхностью никеля сравнительно прочными химическими связями в областях контакта таких микросвиков с поверхностью подложки. И это, как установлено, дает возможность использовать такие образцы в качестве электродов различных электрохимических устройств.

Результаты, представленные в этом разделе, были опубликованы в статье [218].

3.5. Изучение практически важных свойств синтезированных соединений

3.5.1. Примеры применения микросвитков платины в качестве микромоторов для движения в водных растворах H_2O_2 и подложек для получения спектров комбинационного рассеяния света в условиях усиления сигнала поверхностью

Серии экспериментов, которые были проведены в п. 3.4 с образцами никелевой фольги и растворами H_2PtCl_6, показали, что слой Pt(0) с морфологией микросвитков сравнительно прочно удерживается на поверхности никеля. В этой связи такие образцы никеля могут быть использованы в качестве электродов для различных электрохимических устройств, а также подложек для получения спектров КРС органических соединений в условиях усиления сигнала поверхностью. Пример применения таких электродов для получения водорода при электролизе воды в щелочной области рассмотрен в п. 3.5.3, а в настоящем параграфе изложен экспериментальный материал, посвященный получению спектров КРС.

Для регистрации таких спектров использовали подложки из фольги никеля со слоями платины, полученными на их поверхности при обработке в условиях РГЗ в растворе H_2PtCl_6 в течение 3, 10 и 20 минут. На поверхность образцов наносили спиртовые растворы Родамина 6G различных концентраций и затем после испарения растворителя регистрировали спектры КР. Для сравнения регистрировали аналогичные спектры данного соединения, нанесенного на поверхность монокристаллического кремния, по аналогичной методике. Полученные спектры КРС таких образцов представлены на рисунке 3.45.

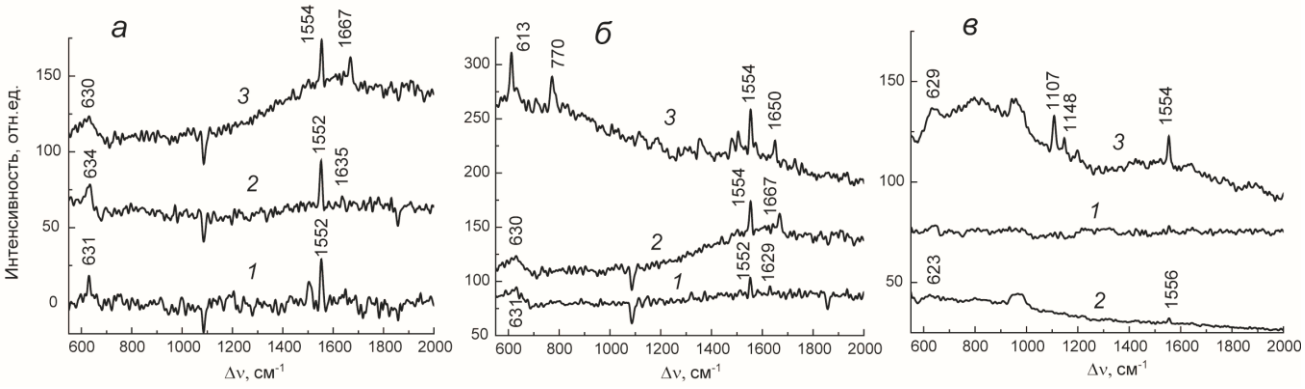

Рисунок 3.45 – Спектры КРС Родамина 6G на поверхности микросвитков Pt(0) на никеле (*а*, *б*) и на монокристаллическом кремнии (*в*), нанесенного из спиртовых растворов с различной концентрацией. *а* – раствор наносился на образцы, приготовленные в условиях РГЗ при времени обработки Ni раствором H_2PtCl_6 в течение 3 (*1*), 10 (*2*) и 20 (*3*) минут, концентрация раствора Родамина 6G составляла 10^{-6} М; *б* – концентрация раствора Родамина 6G была 10^{-7} (*1*), 10^{-6} (*2*) и 10^{-4} (*3*) М, и он наносился на образец, приготовленный при времени обработки Ni раствором H_2PtCl_6 равным 20 минутам; *в* – подложка исходного кремния (*1*) и после нанесения растворов с концентрациями 10^{-2} (*2*), 10^{-1} М (*3*)

Анализируя спектры, прежде всего отметим, что наиболее информативный спектр Родамина 6G был получен для образца, приготовленного путем обработки никеля в растворе H_2PtCl_6 в течение 20 минут (Рисунок 3.45*а*(3)). В этом спектре кроме пиков с максимумами при 634 и 1554 $см^{-1}$ можно выделить пик с максимумом при 1667 $см^{-1}$.

Напомним, что пики в области 1500-1700 $см^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями атомов С-С в бензольных кольцах, а в области 630 $см^{-1}$ – колебаниями атомов цепочек связей С-С-С [219]. Причем, из спектров, приведенных на рисунке 3.45*б*, удается обнаружить данные молекулы уже начиная с концентрации раствора 10^{-7} М, и интенсивность пиков в спектре КРС возрастает с увеличением концентрации до 10^{-4} М. В этом отношении можно утверждать, что пределом обнаружения Родамина 6G при получении спектров по данной методике является величина 10^{-7} М. В то же время, если нанести данный раствор на поверхность, например, кремния, то наблюдать наиболее интенсивные пики в его спектре удается только начиная с концентрации 10^{-2}-10^{-1} М.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что коэффициент усиления изучаемой подложки, состоящей из микросвитков платины на поверхности никеля, составляет величину 10^5-10^6 раз. По нашему мнению, такой результат достигается за счет особой и уникальной морфологии слоя микросвитков, стенки которых, с одной стороны, состоят их наночастиц с высокой удельной поверхностью, а, с другой – образуют на поверхности массив своеобразных зеркал, которые многократно между собой отражают исходный пучок лазера и, тем самым, способствуют увеличению полезного сигнала.

Наряду с возможностью получения спектров КРС органических молекул в столь низкой концентрации, оказалось, что полученные на поверхности микросвитки платины могут найти применение и при решении других практически важных задач, в частности, могут проявлять свойства так называемых микромоторов, совершающих движения в растворах H_2O_2. Для их изготовления была разработана специальная методика. Образцы никелевой фольги со слоем микросвитков были обработаны в течение 10 минут в 1 М растворе КОН. В данном растворе происходило частичное окисление никеля на границе раздела никель-слой Pt и образование на ней слоя гидроксида никеля, который далее был растворен в процессе обработки образца в 3 М растворе HCl. Оказалось, что при таких обработках происходит удаление с поверхности нанесенного ранее слоя микросвитков и они переходят в раствор, образуя суспензию. Изучение осадка в этой суспензии методом СЭМ показало (Рисунок 3.46*а*), что он образован совокупностью микросвитков с различными размерами и морфологией. Причем среди них можно обнаружить как конусообразные тубулярные структуры, так “звездообразные” трех- и более угольные.

При добавлении к такой суспензии раствора 10% H_2O_2 происходит ее каталитическое разложение на поверхности микротрубок, и они приходят в движение. Это движение основано на реактивной силе, которая возникает при отрыве пузырьков кислорода, выделяющегося при разложении H_2O_2 от поверхности микросвитка. Важно, что особенности такого движения можно наблюдать “in situ” с помощью оптического микроскопа при увеличении около 200 раз (Рисунок 3.46*б* и *в*). Так, было установлено, что часть “звездообразных” микроструктур и конических микротрубок совершает в растворе вращательные движения со скоростью от 0,8 до 2,0 оборотов в секунду, а

другая часть конических микротрубок – прямолинейное движение со скоростью 120 – 170 мкм/сек. Следует отметить, что данные значения скоростей прямолинейного перемещения близки к лучшим значениям, достигнутым для образцов микротрубок приготовленных с использованием методики АСО [220].

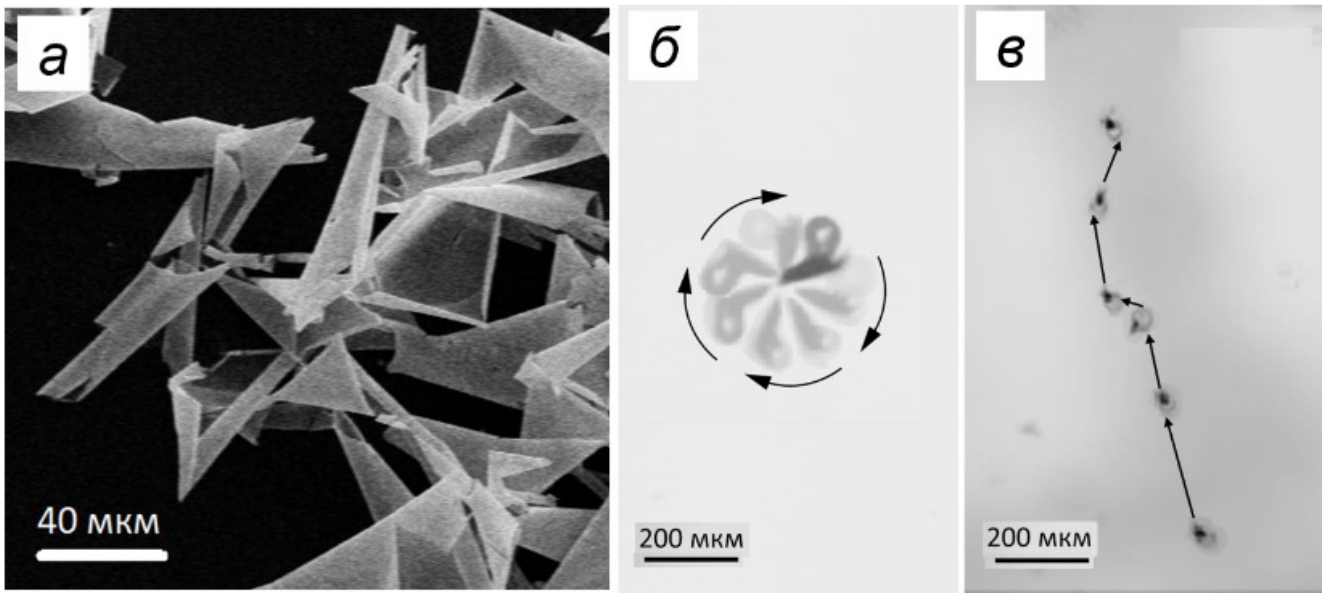

Рисунок 3.46 – Обзорная СЭМ микрофотография (*а*) осадка микросвитков платины, полученного из их суспензии и оптические микрофотографии, характеризующие траектории движения в 10% растворе H_2O_2 микросвитков с морфологией конических микротрубок, (*б*) – вращательное движение, (*в*) – прямолинейное

Полученный экспериментальный материал, таким образом, позволяет констатировать, что предложенная простая методика получения таких микротубулярных структур Pt(0), основанная на проведении РГЗ на поверхности полированных образцов никеля в растворе H_2PtCl_6, может лежать в основе создания новых подложек для анализа органических соединений методом усиленного поверхностью КР, а также новых нано- и микромашин для перемещения нано- и микрообъектов в растворах различных жидкостей, содержащих H_2O_2.

3.5.2. Изучение электрохимических свойств нанослоев $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$ и $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$ в составе электродов суперконденсаторов с электролитом на основе водного раствора Na_2SO_4

Как отмечено в п. 3.1.4, при многократной и последовательной обработке по методике ИН поверхности никеля раствором $Mn(CH_3COO)_2$ и раствором смеси солей $RuOHCl_3$ и NaClO на поверхности образуется слой гидратированного оксида с общей формулой $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$, состоящий из совокупности нанолистов толщиной порядка 5 нм с кристаллической структурой, подобной бирнесситу. Важно, что данные нанолисты находятся в омическом контакте друг с другом и подложкой, и это в определенной степени определяет их уникальные электрохимические характеристики. К другим особенностям таких нанолистов, влияющим на их многие электрохимические характеристики, относится сравнительно высокая удельная поверхность, задаваемая ультрамалой толщиной таких нанолистов, а также, по-видимому, их высокая электронная проводимость, превышающая проводимость чистого оксида марганца (IV), не содержащего Ru.

В этой связи, в рамках настоящей работы были изучены электрохимические характеристики электродов из никеля со слоями $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$, синтезированными методом ИН, и входящих в состав суперконденсатора с электролитом на основе Na_2SO_4. Как известно, такой электролит характеризуется практически нейтральным значением pH, что выгодно отличает его, например, от щелочного электролита на основе KOH, имеющего значение pH около 13. Полученные для такого суперконденсатора с электродом на основе пеноникеля и слоя $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$, синтезированного в результате 20 циклов ИН и прогретого в аргоне при температуре 200°C, вольтамперометрические зависимости и кривые заряда-разряда продемонстрированы на рисунке 3.47. Из анализа кривых заряда-разряда следует, что удельная емкость такого электрода при токе 1 А/г составляет 687 Ф/г. Обращает на себя внимание, что данное значение для суперконденсатора с таким электролитом является одним из наиболее высоких среди известных в литературе и превышает, например, значение в 556 Ф/г при токе 1 А/г, достигнутое в работе [221] для электрода, полученного методами радиочастотного магнетронного распыления и последующего электрохимического осаждения.

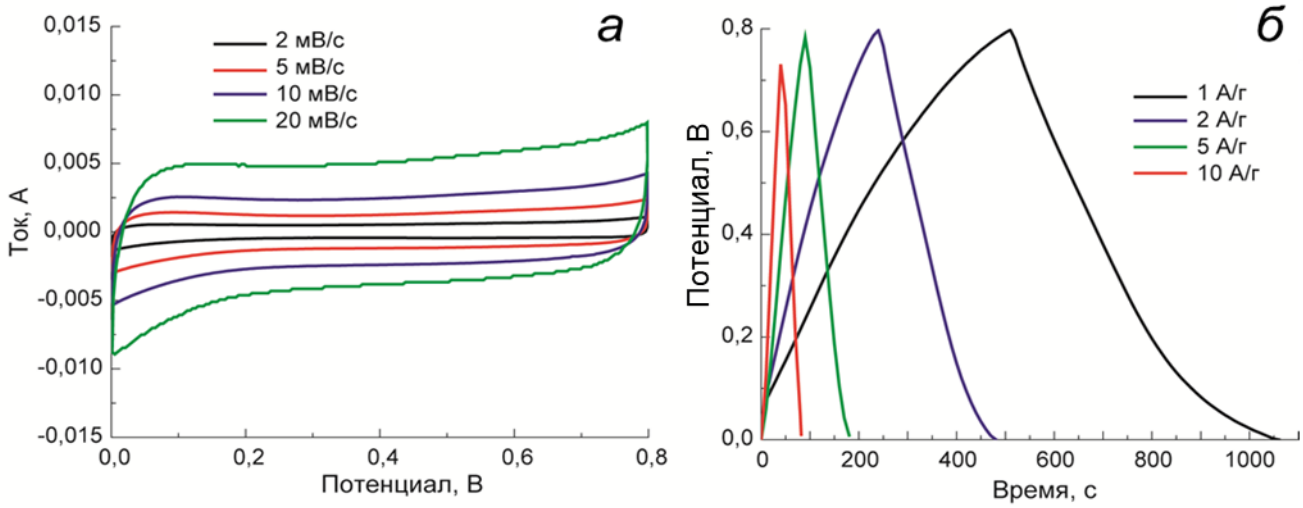

Рисунок 3.47 – Вольтамперометрические зависимости (*а*) и кривые заряда-разряда (*б*) для электрохимической ячейки, содержащей рабочий электрод из пеноникеля с нанослоем $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$, синтезированным в результате 20 циклов ИН и прогретым в аргоне при температуре 200°С

Как показано в п. 3.1.5, аналогичную морфологию нанолистов имеет гидратированный оксид $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$, синтезированный с использованием в качестве реагентов растворов $Ni(CH_3COO)_2$ и раствора смеси солей $RuOHCl_3$ и NaClO. Изучение электрохимических свойств таких нанолистов в составе электродов суперконденсаторов на основе пеноникеля и с использованием в качестве электролита 1 М раствора Na_2SO_4 (Рисунок 3.48) показало, что они задают высокие значения удельной емкости. В частности, при испытании образца, синтезированного в результате 20 циклов ИН и прогретого при температуре 200°С, при токе 1 А/г полученное значение емкости составило 800 Ф/г, а для не прогретого образца – 500 Ф/г. Эти значения превышают, например, величину емкости 481 Ф/г, характерную для электрода на основе NiO, полученного гальваностатическим электрохимическим методом и прогретого при температуре 500°С [222] и величину 150 Ф/г для NiO_x, синтезированного путем анодного электроосаждения [223]. В то же время электрод на основе чистого RuO_2 в подобном электролите характеризуется значениями удельной емкости порядка 200-250 Ф/г при токе 1 А/г [109, 224].

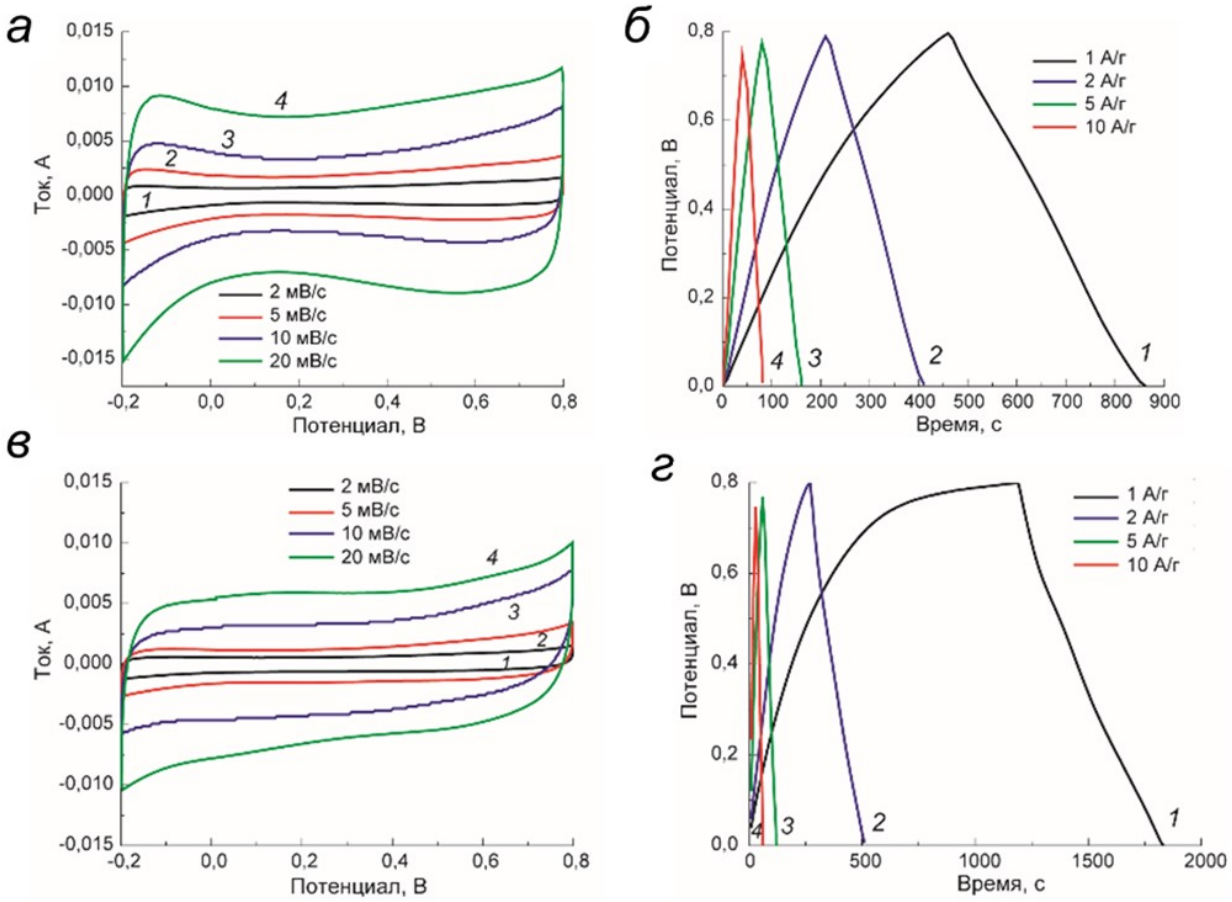

Рисунок 3.48 – Вольтамперометрические зависимости (*а*, *в*) и кривые заряда разряда (*б*, *г*) для электродов из пеноникеля с нанослоями $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$, полученными в результате 20 циклов ИН. (*а*, *б*) – электрод после синтеза высушен на воздухе при комнатной температуре; (*в*, *г*) – прогрет в аргоне при температуре 200°С в течение 30 мин

Таким образом, выполненные исследования электрохимических характеристик электродов на основе пеноникеля с нанослоями, синтезированными методом ИН, свидетельствуют о возможности применения таких электродов для создания высокоэффективных суперконденсаторов с нейтральным электролитом.

3.5.3. Изучение электрокаталитических свойств нанослоев $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$, $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$, [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k* и наночастиц Pt(0), Ru(0) в реакциях выделения водорода и кислорода при электролизе воды в кислой и щелочной областях

Как известно, затраты энергии при электролизе воды существенно зависят от перенапряжения реакции выделения водорода (РВВ) на катоде и реакции выделения кислорода (РВК) на аноде электролизера. При этом, если при электролизе в щелочной среде эти значения примерно равнозначны, то в кислых растворах перенапряжение РВК вносит наибольший вклад, чем РВВ, и это обстоятельство определяет наибольшее внимание, которое уделяется поиску электрокатализаторов именно для РВК в кислой области [225-227]. Высокие значения перенапряжения для РВК являются следствием того, что на аноде происходит реакция окисления молекул воды, в которой для образования каждой из молекул кислорода необходимо участие 4-х электронов.

При разработке электрокатализаторов для РВК важно, чтобы они существенно снижали перенапряжение и их характеристики были стабильны в течение длительного времени. В настоящее время к числу наиболее эффективных относят электрокатализаторы на основе IrO_x на поверхности титана [225, 226], которые обеспечивают сравнительно низкое значение перенапряжения и, кроме того, наибольшую стабильность свойств. Однако их широкое применение существенно ограничено из-за высокой стоимости соединений иридия. Поэтому множество работ, например, [228, 229] посвящено изучению возможности снижения концентрации иридия.

Для этого в состав электрокатализатора вводят катионы переходных металлов, в связи с разнообразием их *d*-орбитальных состояний. Одним из таких металлов является медь, катионы которой при введении в решетку IrO_2 вызывают искажения ее геометрической структуры, а также усиливают вырождение t_{2g} и e_g орбиталей и приводят к частичному заполнению d_z^2 орбитали [148]. Авторы статьи отмечают, что данный эффект в большей степени наблюдается для состава $Cu_{0.3}Ir_{0.7}O_\delta$, который продемонстрировал высокую активность в РВК по сравнению с IrO_2. Кроме того, отмечается, что замена Cu в кристаллической структуре IrO_2 вызвала частичные кислородные дефекты в решетке.

Важно ввести в состав IrO_2 оксиды, которые, с одной стороны, обладают высокой проводимостью, а с другой – трудно растворяются в кислой среде. При создании таких многокомпонентных электрокатализаторов следует учитывать и возможность достижения их высокой удельной поверхности, а также электрического контакта между электродом и электрокатализатором с наименьшим сопротивлением. Как показывает анализ литературы, к числу таких оксидов относятся TiO_2 [230], SnO_2 [231], Ta_2O_5 [232], и др. Среди них выделяют SnO_2, который наряду с высокой стабильностью в кислых растворах и проводимостью способствует адсорбции на поверхности промежуточных соединений O* и OH*, образующихся при разложении воды [233].

В этой связи представляет интерес изучение электрокаталитических свойств нанослоев $Cu_{0,3}IrO_y{\cdot}nH_2O$ и $Sn_{0,7}IrO_y{\cdot}nH_2O$, синтезированных по предложенным методикам ИКН и КН в пп. 3.1.1 и 3.1.2, в РВК при электролизе воды в кислой области.

Электрокаталитические свойства синтезированных нанокристаллов $Cu_{0,3}IrO_y{\cdot}nH_2O$ показаны на примерах образцов, полученных в результате 10, 20 и 30 циклов ИКН (Рисунок 3.49). Важным параметром, характеризующим микрокинетику электрокаталитических процессов в РВК, является значение наклона Тафеля, которое определяют из зависимости логарифма плотности тока от перенапряжения. На рисунке 3.49 можно видеть, что в ряду синтезированных образцов наименьшие значения перенапряжения и наклонов Тафеля имеет образец, синтезированный после 20 циклов ИКН. Исследование стабильности его свойств от времени показало, что после 10-часового испытания при 10 мА/см^2 значение перенапряжения увеличилось только до 305 мВ (не показано на рисунке).

По нашему мнению, эффект изменения свойств в ряду таких образцов возникает вследствие того, что с увеличением количества циклов ИКН с 10 до 20 количество каталитически активных частиц на поверхности титановой фольги также увеличивается. Однако после 20–30 циклов обработки образуются нанослои с относительно высоким удельным электрическим сопротивлением, что приводит к увеличению перенапряжения.

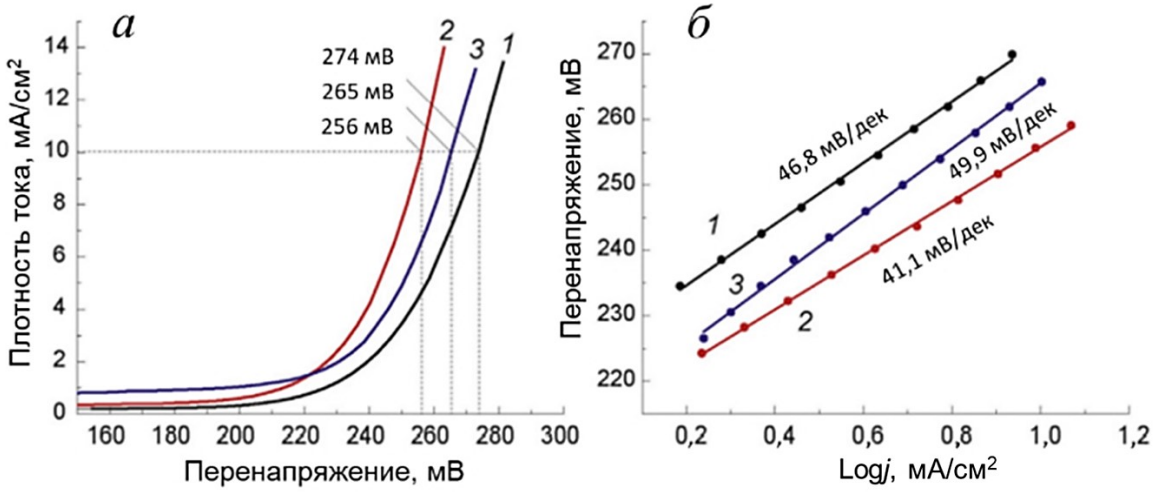

Рисунок 3.49 – Поляризационные кривые в РВК (*а*) и значения наклонов Тафеля (*б*), полученные в 0,1 М растворе $HClO_4$ для нанослоев $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$ на Ti-подложке, синтезированных в результате 10 (*1*), 20 (*2*), и 30 (*3*) циклов ИКН

Если сравнить полученные значения перенапряжения и наклона Тафеля для образца, синтезированного после 20 циклов ИКН, и аналогичные характеристики, полученные в других работах на примере образцов, синтезированных с использованием различных подходов, то следует отметить, что обсуждаемый образец демонстрирует значительно более низкие значения перенапряжения. Например, наименьшее перенапряжение, полученное в [234] для образца, синтезированного сольвотермальным методом, составляет всего 286 мВ. Можно предположить, что эти уникальные свойства синтезированного после 20 циклов ИКН образца связаны с особенностями его морфологии, а именно с малым размером нанокристаллов и их объединением в своеобразные ориентированные массивы. По нашему мнению, за счет этого на поверхности возникает множество каталитически активных центров и создаются условия для более легкого удаления пузырьков кислорода с поверхности.

Электрокаталитическая активность нанослоев $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$ на подложке титановой фольги в РВК при электролизе воды в кислой среде также была охарактеризована методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. На первом этапе исследовалась зависимость электрокаталитических свойств нанослоя от температуры его прогрева в потоке аргона. Полученные результаты представлены в таблице 3.1, из которой следует, что наименьшие значения перенапряжения и наклона Тафеля характерны для образца, прогретого до 300°C. В результате прогрева до этой

температуры, гидроксиды олова и иридия, по-видимому, разлагаются, и образуется двойной оксид $Sn_{0,7}IrO_y$.

Таблица 3.1 – Значения перенапряжений и наклонов Тафеля для электродов $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$, синтезированных в результате 30 циклов КН и прогретых в течение 30 мин в потоке аргона при различной температуре

Температура прогрева, °С	Перенапряжение, мВ	Наклон Тафеля, мВ/дек
100	355	110,5
200	341	69,9
300	288	56,0
400	324	59,4

Наряду с этим было исследовано влияние на электрохимические характеристики толщины нанослоев, задаваемой количеством циклов КН. Результаты для образцов, синтезированных в результате 10, 30 и 50 циклов КН, приведены на рисунке 3.50. Сравнивая эти данные можно сделать вывод, что образец, синтезированный после 30 циклов КН, имеет наименьшие значения перенапряжения (288 мВ при 10 мА/см^2) и наклона Тафеля (56 мВ/дек). Кроме того, электрод обладает высокой стабильностью. Так, после 10 часов гальваностатических испытаний при плотности тока 10 мА/см^2 значение перенапряжения увеличилось всего на 11%.

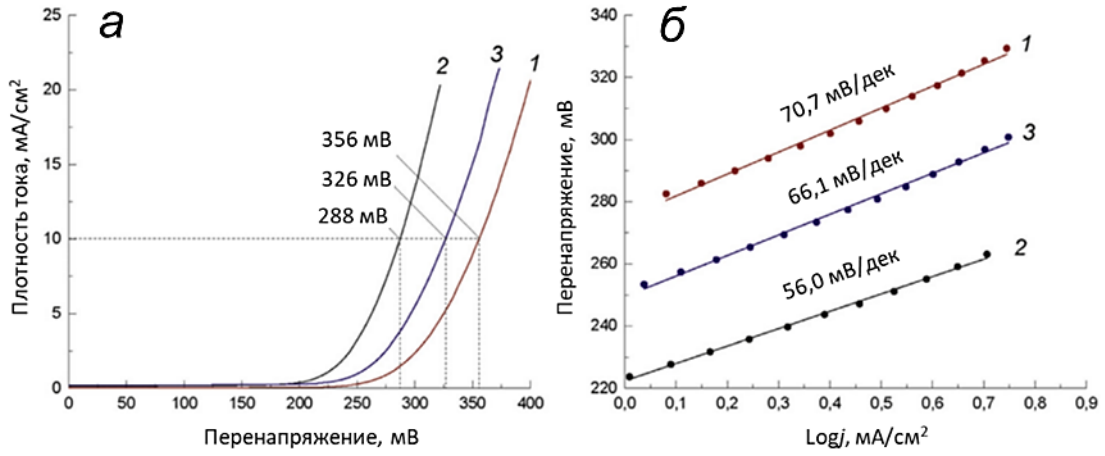

Рисунок 3.50 – Поляризационные кривые в РВК (*а*) и значения наклонов Тафеля (*б*) электродов с нанослоями $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$, синтезированными методом КН. *1* – образец синтезирован в результате 10 циклов обработки, *2* – 30, *3* – 50

Таблица 3.2 – Сравнение значений перенапряжения и наклона Тафеля для электродов на основе оксидов иридия и олова

Состав	Метод синтеза	Подложка	Среда	Перенапряжение (мВ) при 10 мА/ $см^2$	Наклон Тафеля (мВ/дек)	Ссылка
$Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$	КН	Ti	0,1М $HClO_4$, t = 22°C	288	56,0	Данная работа
$(Sn_{0.8}Ir_{0.2})O_2$:10F	Метод жертвенных шаблонов	Ti	1 н H_2SO_4, t = 40°C	285	58,8	[235]
$Ir_{0,05}Co_{0,05}Sb_{0,1}Sn_{0,8}O_x$	Гидролиз хлоридов металлов и прокаливание (550 °C)	Ti	0,5 М H_2SO_4	410	70,0	[236]
SnO_2-Sb-IrO_2	Золь-гель метод и термообработка при 200°C	Стеклоугл.	0,5 М H_2SO_4	318* * при 1 мА/$см^2$	46,2	[237]
Ir_2SnO_x	Химическое осаждение	Стеклоугл.	0,5 М H_2SO_4, t = 25°C	340	-	[238]

По нашему мнению, эффект изменения свойств в ряду образцов, полученных при различном числе циклов, возникает в результате того, что по мере увеличения числа циклов КН с 10 до 30 количество каталитически активных частиц на поверхности титановой фольги также увеличивается. Однако после 30 циклов образуются нанослои с относительно высоким удельным электрическим сопротивлением, и это приводит к увеличению перенапряжения. Полученные характеристики электрокаталитических свойств сравнивались с результатами других работ, посвященных исследованию электрокатализаторов на основе оксидов олова и иридия (Таблица 3.2). Сравнение значений перенапряжений и наклонов Тафеля позволяет предположить, что

предлагаемый электрокатализатор имеет лучшие характеристики среди известных в литературе, включающих в состав элементы Ir и Sn. Наиболее близок по свойствам электрокатализатор, полученный в [235], но его измерение проводилось при более высокой температуре раствора. Как известно, значения перенапряжения уменьшаются с увеличением температуры раствора при электролизе воды.

Другой практически важной характеристикой электрокатализатора является удельная загрузка иридия, то есть его масса, приходящаяся на единицу поверхности электрода. Определение этой характеристики для синтезированных образцов представляет собой сложную задачу, поскольку включает растворение и анализ сверхмалых количеств оксида иридия. Поэтому на данном этапе работ мы можем провести только предварительную оценку удельной массы иридия с учетом геометрических размеров электродов. В этой оценке было условно принято, что толщина синтезированного слоя составляет 90 нм, плотность близка 10 г/см^3, его пористость равна 50%, а массовая доля иридия в составе двойного оксида иридия и олова составляет 44%. Расчет для образца, синтезированного после 30 циклов ИН, показывает, что удельная масса иридия составляет около 0,02 мг/см^2. Для сравнения в работе [235] аналогичное значение составило 0,3 мг/см^2.

Кроме электрокатализаторов для РВК при электролизе воды в кислой области были изучены электрокаталитические свойства в РВВ в этой области наночастиц Pt(0), синтезируемых методом ИН на поверхности титановой подложки. Для этого была приготовлена серия образцов, полученных после 10-40 циклов ИН (Рисунок 3.51). Из приведенных на рисунке 3.51 результатов видно, что при плотности тока 10 мА/см^2 наименьшие значения перенапряжения (44 мВ) и наклона Тафеля (30,4 мВ/дек) были получены для образца, синтезированного после 20 циклов ИН. Эффект изменения свойств в ряду образцов, полученных после различного числа циклов ИН, возникает из-за того, что с увеличением количества циклов ИН увеличивается количество каталитически активных центров на поверхности. Однако после 20-го цикла обработки образуются наночастицы относительно большого размера, что приводит к росту значений перенапряжения. Стоит отметить, что электрокаталитические свойства данного образца оставались стабильными во время тестирования, по крайней мере, до

значения 100 циклических изменений потенциала в диапазоне от 0 до -0,35 В относительно электрода Ag/AgCl.

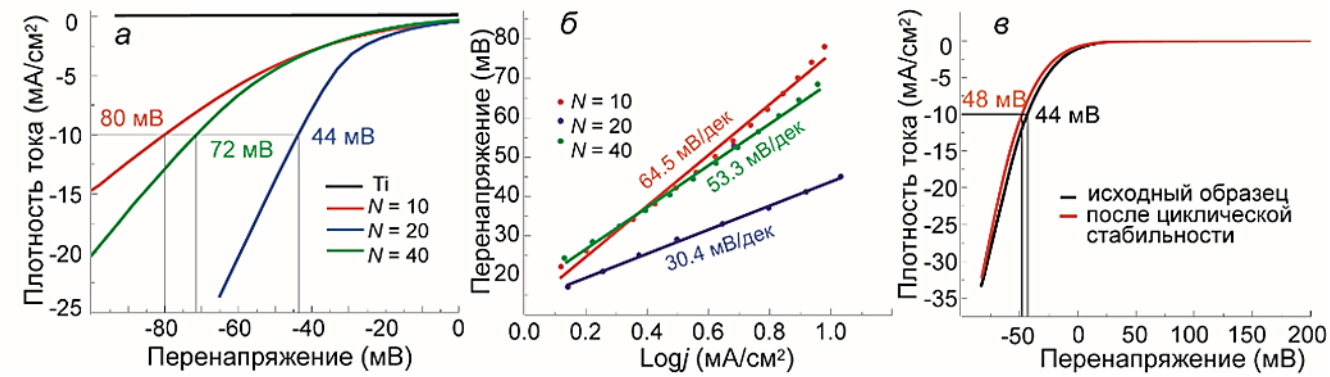

Рисунок 3.51 – Поляризационные кривые в РВВ (*а*) и значения наклонов Тафеля (*б*) в РВВ в кислой области электродов из Ti с наночастицами Pt, синтезированными в результате 10, 20 и 40 циклов ИН. (*в*) – поляризационные кривые для образца, синтезированного в результате 20 циклов ИН до и после 100-кратного циклирования потенциала

Спектроскопию электрохимического импеданса использовали для изучения кинетики переноса заряда между электродом и электролитом во время реакции. Модель эквивалентной схемы, состоящей из постоянного последовательного сопротивления, использовалась для моделирования этих данных. Зависимости Найквиста представлены на рисунке 3.52, где положение каждого из полукругов коррелирует с сопротивлением переносу заряда (R_{ct}) на границе раздела твердое тело-жидкость. Величина R_{ct} связана с кинетикой электрокаталитического процесса, и ее более низкое значение соответствует более высокой скорости реакции. Полученные результаты свидетельствуют о том, что значения сопротивления для всех образцов с наночастицами Pt на подложке Ti значительно меньше, чем у чистой фольги Ti. Кроме того, размер наблюдаемой дуги окружности для образца, полученного после 20 циклов ИН, меньше, и это означает более низкое сопротивление на границе раздела из-за оптимальной морфологии и размера нанесенных наночастиц.

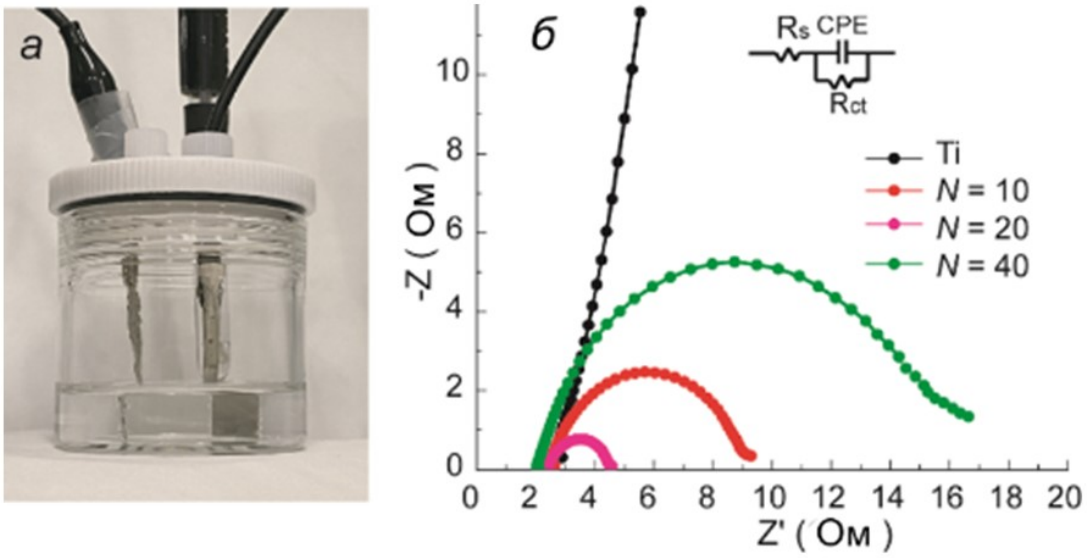

Рисунок 3.52 – Стандартная электрохимическая ячейка, где рабочим электродом является образец, синтезированный после 20 циклов ИН (*а*), спектры импеданса исходной фольги Ti и фольги с наночастицами Pt, синтезированными в результате 10, 20 и 40 циклов ИН (*б*)

Следует отметить, что полученные значения электрокаталитических свойств находятся на уровне лучших образцов, синтезированных другими методами. Так, для коммерческого образца Pt/C значение перенапряжения составляет 50 мВ при плотности тока 10 мА/см^2 в 0,1 М растворе $HClO_4$ [239]. Перенапряжение для слоя Pt толщиной 100 нм, полученного электроосаждением на фольге Ti, составляет 103 мВ при 10 мА/см^2 (значение наклона Тафеля для этого образца равняется 29 мВ/дек) [103]. Также известно, что перенапряжение для электрокатализатора Pt/TiO_x, синтезированного методом МН, составляет 75 мВ при плотности тока 10 мА/см^2 (значение наклона Тафеля 38 мВ/дек) [239].

Следует также отметить, что наночастицы платины остаются превосходными катализаторами многих химических реакций, таких как РВВ при электролизе воды в кислой области, РВК, окисления углеводородов и т.д. При этом важно снизить расход платины при создании таких катализаторов и улучшить каталитическую активность, что достигается ультрамалыми размерами наночастиц с возможностью их контроля при синтезе. Безусловно метод ИН дает такую возможность.

Наряду с созданием высокоактивных электрокатализаторов для РВК и РВВ в кислой области важной задачей является совершенствование электрокатализаторов для РВВ при электролизе воды в щелочной области. В этой связи, в настоящей работе были изучены электрокаталитические свойства слоев Pt(0) с морфологией микросвитков, полученных на поверхности никеля в условиях РГЗ (Рисунок 3.53). Результаты показали, что значение перенапряжения в такой реакции для одного из образцов составляет 32 мВ, а значение наклона Тафеля 32,5 мВ/дек. Сравнение данных значений с результатами других авторов [240-243], указывает на то, что отмеченные значения являются в настоящее время одними из лучших. По нашему мнению, наблюдаемый эффект столь низких значений перенапряжения обусловлен уникальной морфологией поверхности электрода, например, наличием на ней множества точек на вершинах микросвитков на которых протекает РВВ, а также наличием у микросвитков внутреннего пространства, в котором пузырьки образуются при меньшей концентрации растворенного водорода.

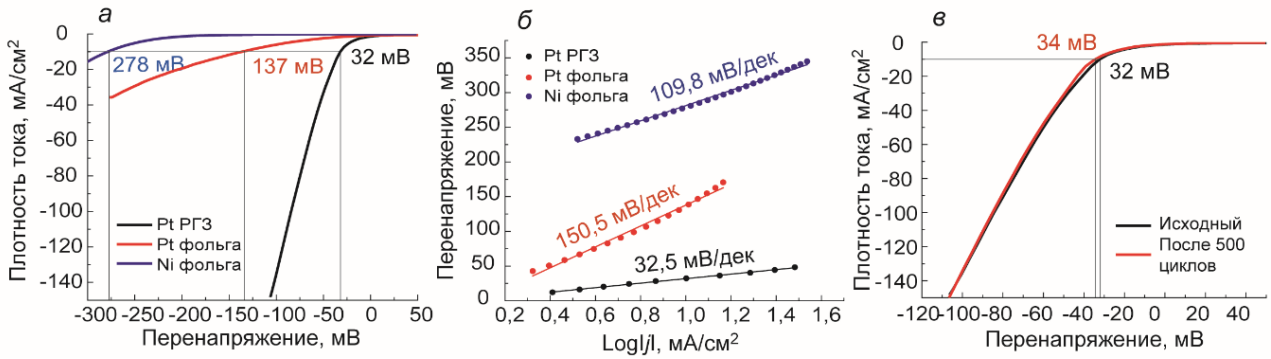

Рисунок 3.53 – Поляризационные кривые в РВВ (*а*) и значения наклонов Тафеля (*б*) слоя микросвитков из Pt на поверхности никеля, полученного после его взаимодействия с 0,005 М раствором H_2PtCl_6 в течение 20 минут. (*в*) – поляризационные кривые в РВВ для образца никеля со слоем микросвитков до и после 500-кратного циклирования потенциала

Важно, что значение перенапряжения при 500-кратном циклировании потенциала увеличивается только на 2 мВ (Рисунок 3.53), и это указывает на высокую стабильность свойств в течение сравнительно длительного времени работы электрокатализатора. Этот результат свидетельствует, что синтезированные не полностью сформированные микросвитки платины сравнительно прочно связаны с поверхностью никеля и не

удаляются с нее при погружении в водный раствор KOH и в процессе функционирования электрода электролизера.

Одним из подходов, который позволяет снизить стоимость электрокатализаторов на основе драгоценных металлов, является замена более дорогостоящих компонентов на металлы с меньшей стоимостью. В частности, замена платины на рутений, который имеет существенно меньшую стоимость и является на сегодняшний день наиболее дешевым драгоценным металлом. Для достижения этой цели были изучены электрокаталитические свойства наночастиц Ru(0), синтезированных по методике ИН, изложенной в п. 3.2.2. На примере образцов, синтезированных в результате 10, 20, 40 и 60 циклов, электрокаталитические свойства были исследованы в РВВ при электролизе воды в щелочной области (Рисунок 3.54).

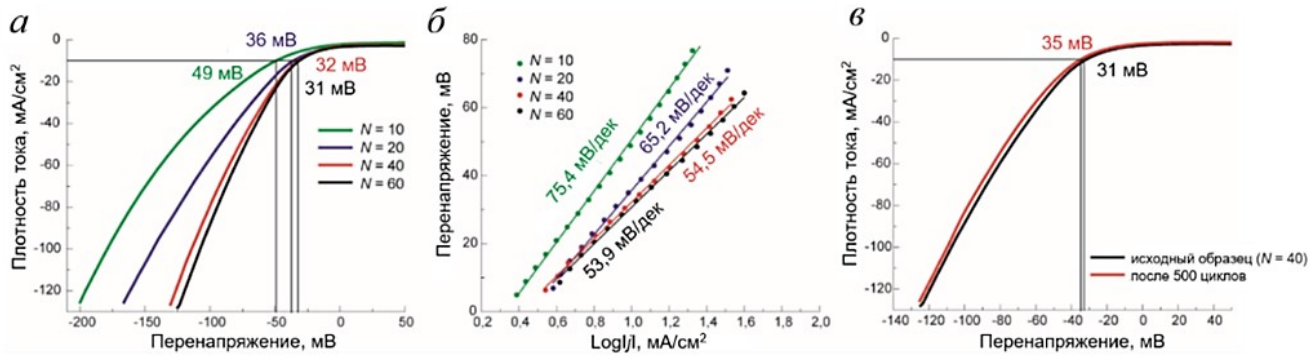

Рисунок 3.54 – Поляризационные кривые в РВВ (*а*) и значения наклонов Тафеля (*б*) в 1 М растворе KOH нанослоев Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$, синтезированных на подложке Ni в результате 10, 20, 40 и 60 циклов ИН. (*в*) – поляризационные кривые в РВВ для образца, синтезированного в результате 60 циклов ИН до и после 500 циклов потенциалов. *N* – количество циклов ИН

Из приведенных на этом рисунке результатов можно увидеть, что значения перенапряжений образцов составляют соответственно 49, 36, 32 и 31 мВ при плотности тока 10 мА/см^2, а значения наклона Тафеля оказались равными 75,4, 65,2, 54,5 и 53,9 мВ/дек. Сравнение этих значений показывает, что образцы, синтезированные при большем количестве циклов, имеют более низкие значения перенапряжения и наклонов Тафеля. Однако образцы, синтезированные после 40 и 60 циклов ИН, характеризуются

практически аналогичными значениями. По-видимому, нанослой, сформированный после 40 циклов ИН, имеет на поверхности максимальное количество электрокаталитических центров, и их число уже не возрастает в ряду образцов с более толстым слоем электрокатализатора. Поэтому с учетом меньшего расхода реагентов и меньших затрат времени на синтез образец, полученный в результате 40 циклов ИН, был выбран как оптимальный, и для него были проведены исследования стабильности свойств путем многократного циклирования потенциала со скоростью 100 мВ/с в диапазоне от 0 до -1,2 В относительно электрода Ag/AgCl. Было показано (Рисунок 3.54*в*), что значение перенапряжения после 500 циклов увеличилось всего на 4 мВ, что свидетельствует об относительно высокой стабильности его свойств.

Значение перенапряжения для такого образца при плотности тока 10 мА/см^2 было ниже, чем значение перенапряжения для коммерческого образца Pt/C (44 мВ [244]), а также ниже, чем значения, полученные для ряда образцов на основе рутения, синтезированных следующими методами: гидротермальным, восстановлением катионов Ru^{3+} в растворе $NaBH_4$ и РГЗ, а именно чем значения в 135 [245], 43 [246] и 39 мВ [247], соответственно. С другой стороны, эти значения практически равны значениям 32 и 31 мВ, полученным соответственно в работах [248] и [249]. Указанные работы посвящены синтезу электрокатализаторов путем пиролиза металлорганических соединений и коррозионного окисления поверхности пеноникеля в растворе. В то же время в ряде работ найдены условия синтеза электрокатализаторов на основе соединений рутения с перенапряжением на уровне 18 [250], 12 [251] и 15 мВ [252], но в данных случаях использовались высокотемпературные обработки образцов при их синтезе. Кроме того, при сравнении результатов, различающихся на 10-15 мВ, на наш взгляд, также необходимо сравнивать весь набор факторов, влияющих на эти значения, в том числе с учетом удельной поверхности электрода из пеноконикеля. Подобный анализ может быть корректно выполнено только для серии однотипных образцов.

Как показано в п.3.3 на примере синтеза мультислоев с общей формулой [*n*Co(OH)$_2$-*m*Pt]*k*, новые и уникальные возможности при синтезе тонкослойных многокомпонентных структур открывает их синтез методом ИН с помощью специальных программ обработки подложек реагентами. В этой связи, представляло интерес изучение электрокаталитических свойств в РВВ при электролизе в щелочной

области именно в рядах таких мультислоев, синтезированных с использованием различных программ их получения. Экспериментальные результаты некоторых из таких образцов представлены на рисунке 3.55. Так, изучение данных свойств показало, что для образца, полученного по программе [5Co(OH)$_2$-5Pt]1 значение перенапряжения составляет 52 мВ, образца [5Co(OH)$_2$-10Pt]1 – 34, [5Co(OH)$_2$-20Pt]1 – 35, [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 – 29 и образца [5Co(OH)$_2$-60Pt]1 – 30 мВ. Данный ряд образцов характеризуется также значениями наклонов Тафеля, которые изменяются от 56 мВ/дек и до 26,4 мВ/дек (Рисунок 3.55*б*).

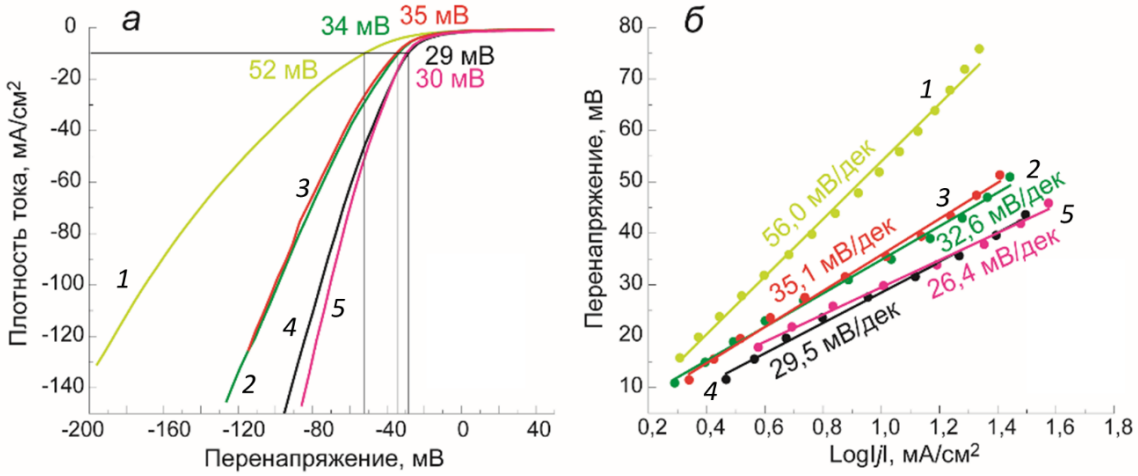

Рисунок 3.55 – Поляризационные кривые (*а*) и значения наклона Тафеля (*б*) в РВВ для электродов пеноникеля со слоями наночастиц Pt, синтезированными методом ИН в результате 5-60 циклов. *1* – образец [5Co(OH)$_2$-5Pt]1, *2* – [5Co(OH)$_2$-10Pt]1, *3* – [5Co(OH)$_2$-20Pt]1, *4* – [5Co(OH)$_2$-40Pt]1, *5* – [5Co(OH)$_2$-60Pt]1

Обращает на себя внимание, что значения перенапряжений и наклонов Тафеля закономерно уменьшаются в ряду подобных образцов, полученных в результате 5-40 циклов ИН. В то же время образец, который получен после 60 циклов ИН характеризуется фактически таким же значением перенапряжения, как и полученный после 40 циклов, хотя и имеет несколько меньшее значение угла наклона Тафеля, а именно, 26,4 по сравнению с 29,5 мВ/дек. С учетом того, что образец [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 содержит меньшее количество платины, было решено считать его электрокаталитические свойства оптимальными и рекомендовать такой образец для изучения стабильности электрокаталитических свойств (Рисунок 3.56).

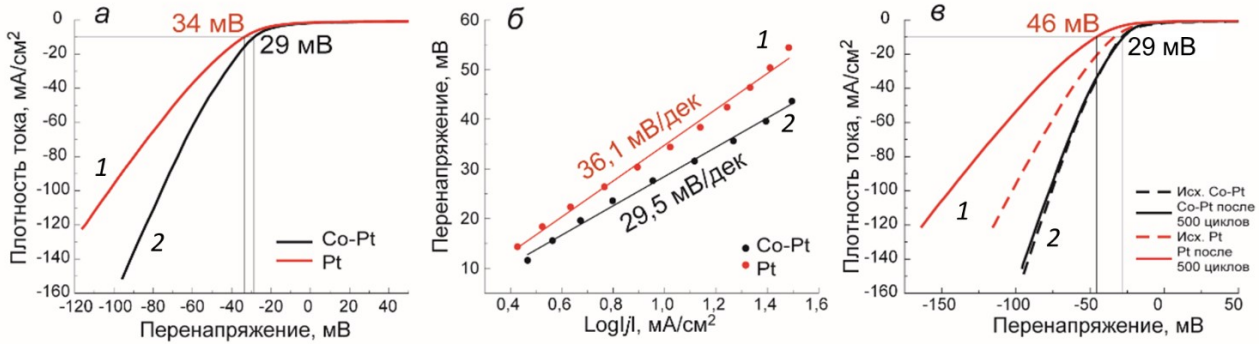

Рисунок 3.56 – Поляризационные кривые (*а*) и значения наклонов Тафеля (*б*) в РВВ для электродов пеноникеля с наночастицами Pt(0), синтезированным в результате 40 циклов ИН (*1*) и со слоем нанокомпозита, синтезированным по программе [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 (*2*). Изменения поляризационных кривых в РВВ данных электродов после 500-кратного циклирования потенциала показаны на рисунке (*с*)

Из приведенных данных следует, что после 500-кратного циклирования потенциала значение перенапряжения образца [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 фактически не возрастает, в то время как для образца, содержащего наночастицы Pt(0), синтезированные на никеле без подслоя Co(OH)$_2$, возрастает до 46 мВ.

Оценка этих практически важных характеристик в серии отмеченных образцов была проведена по отношению к подобным параметрам образцов со слоями наночастиц Pt(0), синтезированными также методом ИН, но на поверхности никеля без подслоя из гидроксида кобальта (II). Оказалось, что среди таких образцов наибольшую электрокаталитическую активность проявляет образец, полученный после 40 циклов ИН, и он дает возможность провести РВВ при значении перенапряжения 34 мВ (плотность тока 10 мА/см^2). Однако стабильными данные характеристики у такого образца остаются только при значениях циклирования потенциала не превышающих 100.

При объяснении данного эффекта следует отметить, что в случае образца, полученного нанесением наночастиц Pt(0) на поверхность никеля с подслоем Co(OH)$_2$, наблюдается большая плотность их расположения на поверхности, часть нанолистов принимает морфологию отличную от планарной, совокупность таких нанолистов образует своеобразный массив, морфология которого способствует отрыву микропузырьков водорода от поверхности в процессе электролиза. Полученные образцы

нанокомпозитов характеризуются тем, что на границе раздела между наночастицами Pt(0) и нанолистами существуют многочисленные контакты, и это обстоятельство увеличивает проводимость в слое электрокатализатора.

Для сравнительной характеристики электрокаталитических свойств серий образцов были выполнены эксперименты с образцами, полученными по программам [10$Co(OH)_2$-5Pt]1, [10$Co(OH)_2$-10Pt]1, [10$Co(OH)_2$-20Pt]1 и [10$Co(OH)_2$-40Pt]1. Установлено, что образцы проявляют худшие электрокаталитические свойства по сравнению с образцом, полученным по программе [5$Co(OH)_2$-40Pt]1. Вероятно, большее количество гидроксида кобальта в таких образцах увеличивает электрическое сопротивление, что приводит к возрастанию значений перенапряжения.

Таким образом, если перед синтезом наночастиц Pt(0) на поверхность никеля нанести методом ИН в результате 5 циклов обработки слой $Co(OH)_2$, то это позволяет увеличить плотность расположения наночастиц Pt(0) на поверхности, унифицировать размер таких наночастиц, способствуя снижению как значений перенапряжения до величин 29 мВ, так и углов наклона Тафеля до значений около 26-29 мВ/дек и повышению стабильности данных свойств электродов. Отмеченные значения, по-видимому, достигнуты за счет уникальной морфологии полученных слоев нанокомпозитов и благодаря наличию сравнительно большого числа контактов между нанолистами гидроксида кобальта и наночастицами платины.

Как следует из приведенных экспериментальных данных, важной особенностью предлагаемого метода синтеза электрокатализаторов является возможность оптимизации его условий с точки зрения однозначного и прогнозируемого выбора лучших образцов в их серии, синтезированной при различном числе циклов ИН, ИКН и КН. На наш взгляд, это открывает новые возможности для целенаправленного поиска новых высокоэффективных электрокатализаторов, в том числе и для других электрокаталитических реакций, включая реакции окисления спиртов и т.д. Такой подход при оптимизации характеристик электродов, несомненно, найдет применение при разработке и других электродных материалов, например, используемым в электрохимических сенсорах, электростимуляторах, электрохромных устройствах и т.д. Важно, что при синтезе указанными методами с помощью последовательных многократных обработок удается получать покрытия на поверхности относительно

большого количества электродов одновременно. Благодаря такому преимуществу предлагаемый способ может стать основой для создания новой эффективной технологии получения покрытий на поверхности электродов.

Основные результаты и выводы

1. Использование в качестве реагентов коллоидного раствора $IrO_x \cdot nH_2O$ и раствора $Cu(CH_3COO)_2$ или SnF_2 дает возможность в результате синтеза по методикам ИКН и КН получить на поверхности титана, соответственно, нанослои $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$ или $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$. Установлено, что нанослои $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$ состоят из нанокристаллов размером 2-3 нм с кристаллической структурой подобной рутилу, а нанослои $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$ являются аморфными.

2. При использовании в процессе синтеза методом ИН в качестве реагентов раствора RuO_4 и раствора $Mn(CH_3COO)_2$ или $Ni(CH_3COO)_2$ на поверхности никеля образуются соответственно нанослои $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$ и $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$. Нанослои $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$ состоят из совокупности нанокристаллов с морфологией нанолистов толщиной около 5 нм и латеральными размерами до 50 нм и кристаллической структурой подобной бирнесситу, а $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$ – также из нанолистов с толщиной около 1 нм и латеральными размерами до 100 нм, но с аморфной структурой. Прогрев последних в аргоне при температуре 200°C приводит к появлению кристаллической структуры, а именно подобной тригональной структуре NiOOH, причем после такой обработки данные нанолисты становятся перфорированными с порами размером около 1 нм.

3. Применение при синтезе методом ИН в качестве одного из реагентов раствора соли Mn(II), а второго – раствора $Na_3[Rh(OH)_6]$ дает возможность синтезировать на поверхности никеля нанослои $Rh_{0,2}MnO_2 \cdot nH_2O$, состоящие из нанолистов толщиной 1-2 нм и латеральными размерами до 100 нм, с кристаллической структурой подобной бирнесситу.

4. При обработке по методике ИН поверхности титана растворами Na_2PtCl_6 и $NaBH_4$ на ней образуются слои наночастиц Pt(0) с размерами и плотностью расположения на поверхности, задаваемыми числом циклов ИН. Так, если использовать раствор Na_2PtCl_6 с концентрацией 0,005 М и раствор $NaBH_4$ с концентрацией 0,2 М, то после 10 циклов ИН данные наночастицы имеют средний размер 3,3 нм, после 20 циклов –

8,9 нм и после 40 циклов – 10 нм. В то же время, если в качестве реагентов использовать растворы $RuCl_3$ и $NaBH_4$, то на окисленной поверхности никеля образуются нанослои композита Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$, в которых наночастицы Ru(0) имеют размер 5-9 нм, и этот размер характерен для всех образцов, полученных в результате 20-60 циклов ИН.

5. В результате обработки полированных образцов никеля в растворе H_2PtCl_6 с концентрацией 0,005 М в течение 3 и более минут на их поверхности образуется пористый слой Pt(0) с градиентом пористости и плотности. Реализация механических напряжений приводит к сворачиванию слоя в частично сформированные микросвитки со стенками толщиной 120-140 нм. Данные микросвитки удерживаются на поверхности в зонах их контакта с подложкой, но могут быть удалены с поверхности в результате последовательной обработки образца в растворах KOH и HCl. Микросвитки сохраняют свою морфологию в образуюшейся при этом водной суспензии и после ее высыхания.

6. При обработке поверхности никеля по методике ИН в соответствии со специальными программами растворами $CoCl_2$ и $NaBH_4$, а также Na_2PtCl_6 и $NaBH_4$ на ней образуются мультислои композитов $Co(OH)_2$ с морфологией нанолистов и наночастиц Pt(0). Данные программы можно в наиболее простом виде охарактеризовать общей формулой как [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k*, где *n*, *m* и *k* – простые целые числа, обозначающие число циклов ИН при синтезе каждого из составов (величины *n* и *m*) и число их повторения (величина *k*). Исследование таких мультислоев было проведено на примере образцов, синтезированных по программам [1$Co(OH)_2$-1Pt]20, [5$Co(OH)_2$-5Pt]4, [5$Co(OH)_2$-10Pt]1, [5$Co(OH)_2$-20Pt]1 и др. Установлено, что, варьируя величины *n*, *m* и *k*, можно изменять, например, морфологию мультислоев и, тем самым, ряд их свойств. Таким образом, возможно анализировать изменение этих свойств в рядах образцов и выбирать среди них наилучшие с практической точки зрения. Так, среди электрокатализаторов в РВВ в щелочной области наилучшие свойства проявляет слой на поверхности пеноникеля, синтезированный по программе [5$Co(OH)_2$-40Pt]1. Для него значение перенапряжения в этой реакции составило 29 мВ, а значение наклона Тафеля – 29,5

мВ/дек. При этом данные значения являются стабильными при испытании образца после 500-кратного циклирования в диапазоне потенциалов -1,2-0 В.

7. Изучен ряд практически важных свойств синтезированных соединений и, в том числе, показана эффективность применения нанослоев $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$ и $Sn_{0,7}IrO_y \cdot nH_2O$ на поверхности титана в качестве электрокатализаторов в РВК при электролизе воды в кислой области, нанослоев Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ на поверхности пеноникеля, а также микросвитков Pt(0) на поверхности никеля – в качестве электрокатализаторов в РВВ при электролизе воды в щелочной области, нанослоев $Ru_{0,4}MnO_y \cdot nH_2O$ и $Ru_{0,3}NiO_y \cdot nH_2O$ на поверхности пеноникеля – в качестве электрохимически активных элементов в составе электродов суперконденсаторов с электролитом на основе Na_2SO_4, микросвитков Pt(0) на поверхности никеля – в качестве подложек при регистрации спектров КРС с усилением полезного сигнала поверхностью, а также подобных микросвитков, удаленных с поверхности никеля – в качестве микромоторов, осуществляющих вращательные или поступательные движения в растворе H_2O_2.

Благодарности

Выражаю большую благодарность моему научному руководителю д.х.н., профессору Валерию Павловичу Толстому за незаменимый вклад в работу над диссертацией, коллегам по научной работе к.х.н. Л.Б. Гулиной, к.х.н. А.А. Лобинскому, к.х.н. Л.И. Кукло, сотрудникам Кафедры химии твердого тела за ценные советы и вопросы к результатам исследований, представленным на научных семинарах кафедры, а также заведующему кафедрой д.х.н., профессору Игорю Васильевичу Мурину.

Возможности ресурсных центров научного парка СПбГУ позволили получить значительную информацию для идентификации синтезируемых соединений. Выражаю особую благодарность за помощь специалистам РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» и междисциплинарного РЦ по направлению "Нанотехнологии".

За финансовую поддержку благодарю Российский научный фонд (гранты № 03-19-00370 и 03-19-00370П) и Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 20-33-90228/20).

Список сокращений

АСО – атомно-слоевое осаждение

ИК – инфракрасная спектроскопия

ИК ДО – инфракрасная спектроскопия диффузного отражения

ИКН – ионно-коллоидное наслаивание

ИМН – ионно-молекулярное наслаивание

ИН – ионное наслаивание

КН – коллоидное наслаивание

КРС – спектроскопия комбинационного рассеяния света

МКН – молекулярно-коллоидное наслаивание

МН – молекулярное наслаивание

МПГ – металлы платиновой группы

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

ПХС – послойная химическая сборка

РВВ – реакция выделения водорода

РВК – реакция выделения кислорода

РГЗ – реакция гальванического замещения

РСМА – ренгеноспектральный микроанализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СПЭМ – сканирующая просвечивающая микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

Список литературы

[1] Nartova, A. V. Influence of a precursor solution on the characteristics of platinum on alumina catalysts / A. V. Nartova, L. M. Kovtunova, Y. V. Larichev, A. K. Khudorozhkov, A. N. Bobrovskaya, G. V. Shterk, V. I. Bukhtiyarov // Mendeleev Communications. – 2017. – Vol. 27(1). – P. 70-71.

[2] Jan, H. A detailed review on biosynthesis of platinum nanoparticles (PtNPs), their potential antimicrobial and biomedical applications / H. Jan, R. Gul, A. Andleeb, S. Ullah, M. Shah, M. Khanum, B. H. Abbasi // Journal of Saudi Chemical Society. – 2021. – Vol. 25(8). – P. 101297.

[3] Sahu, N. K. Role of different platinum precursors on the formation and reaction mechanism of FePt nanoparticles and their electrocatalytic performance towards methanol oxidation / N. K. Sahu, A. Prakash, D. Bahadur // Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43(12). – P. 4892-4900.

[4] Гинзбург, С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева. – Москва: Наука, 1972. – 616 с.

[5] Бельская, О. Б. Взаимодействие хлоридных комплексов Pt(IV) и Pd(II) в водном растворе и на поверхности γ-Al_2O_3 / О. Б. Бельская, Т. И. Гуляева, А. Б. Арбузов, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – №1. – С. 114–122.

[6] Бердюгин, С. Н. Гидроксокомплексы родия(III): исследование процессов образования и каталитическая активность: дис…..канд.хим.наук: 02.00.01: утв. 20.05.20 / Бердюгин Семен Николаевич. – Новосибирск, 2020. – 119 с.

[7] Gupta, K.K. Kinetic behaviour and relative reactivities of some aldoses, amino sugars, and methylated sugars towards platinum(IV) in alkaline medium / K.K. Gupta, B.A. Begum, B. Pal // Carbohydrate Research. – 1998. – V. 309. – N 4. – P. 303-310.

[8] Koch, K.R. Intrinsic $^{37/35}$ Cl and $^{18/16}$ O isotope shifts in ^{195} Pt and ^{103} Rh NMR of purely inorganic Pt and Rh complexes as unique spectroscopic fingerprints for unam-biguous assignment of structure / K.R. Koch, L. Engelbrecht // Dalton Transactions. – 2017. – V. 46. – N 29. – P. 9303-9315.

[9] Vasilchenko, D. Speciation of Platinum(IV) in Nitric Acid Solutions / D. Vasilchenko, S. Tkachev, I. Baidina, S. Korenev // Inorganic Chemistry. – 2013. – V. 52. – N 18. – P. 10532-10541.

[10] Brajter, K. Studies on optimization of conditions for separating rhodium and platinum by cation-exchange / K. Brajter // Talanta. – 1980. – V. 27. – N 5. – P. 433-435.

[11] Wu, L. Stepwise hydrolysis kinetics of tetrachloro-platinate(II) in base / L. Wu, B.E. Schwederski, D.W. Margerum // Inorganic Chemistry. – 1990. – V. 29. – N 18. – P. 3578-3584.

[12] Over, H. Surface chemistry of ruthenium dioxide in heterogeneous catalysis and electrocatalysis: from fundamental to applied research / H. Over // Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 112(6). – P. 3356-3426.

[13] Kamdar, J. M. An Overview of Significant Achievements in Ruthenium-Based MolecularWater Oxidation Catalysis / J. M Kamdar, D. B Grotjahn // Molecules. – 2019. – Vo. 24(3). – P. 494.

[14] Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. / С. Ливингстон; пер. с анг. П.А. Чельцовой-Бебутовой. – Москва: МИР, 1978. – 341 с.

[15] Swain, P. Separation and recovery of ruthenium: a review / P. Swain, C. Mallika, R. Srinivasan, U. K. Mudali, R. Natarajan // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2013. – Vol. 298(2). – P. 781-796.

[16] Kleiman-Shwarsctein, A. A general route for RuO_2 deposition on metal oxides from RuO_4 / A. Kleiman-Shwarsctein, A. B. Laursen, F. Cavalca, W. Tang, S. Dahl, I. Chorkendorff // Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48(7). – P. 967-969.

[17] Wang, W. Highly catalytically active Rh nanoparticles generated from cobaltocene and $RhCl_3$ in aqueous solution / W. Wang, R. Ciganda, C. Wang, A. Martinez, M. de los A. Ramirez, R. Hernandez, D. Astruc // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2019. – Vol. 6. – P. 2704-2708.

[18] Xu, L. Size and shape controlled synthesis of rhodium nanoparticles / L. Xu, D. Liu, D. Chen, H. Liu, J. Yang // Heliyon. – 2019. – Vol. 5(1). – P. e01165.

[19] Cozzi, D. The polarographic behaviour of rhodium(III) chlorocomplexes / D. Cozzi, F. Pantani // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1958. – V. 8. – P. 385-398.

[20] Shukla, S.K. The study of rhodium(III) complexes by paper electrophoresis and ion-exchange chromatography / S.K. Shukla // Journal of Chromatography A. – 1958. – V. 1. – P. 457-460.

[21] Бардин, М.Б. Новая электрохимическая реакция для определения содержания родия / М.Б. Бардин, Шапиро В.И. // Журнал аналитической химии. – 1970. – Т. 25. – N 7. – С. 1353-1359.

[22] Dolzhenko, V.D. Rhodium complexes in alkaline solutions / V. D. Dolzhenko, P. N. Komozin, E. G. Evtushenko, Y. M. Kiselev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2002. – V. 47. – N 5. – P. 692-698.

[23] Dolzhenko, V. D. Coprecipitation of a rhodium(VI) oxo hydroxo complex with lithium fluoride / V. D. Dolzhenko, Y. A. Koksharov, Y. M. Kiselev // Mendeleev Communications. – 2004. – Vol. 14(2). – P. 53-55.

[24] Jang, H. Iridium oxide fabrication and application: a review / H. Jang, J. Lee // Journal of Energy Chemistry. – 2020. – Vol. 46. – P. 152-172.

[25] Pankratov, D. A. EPR spectroscopy of transformations of iridium(III) and iridium(IV) hydroxo complexes in alkaline media / D. A. Pankratov, P. N. Komozin, Y. M. Kiselev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – Vol. 56(11). – P. 1794-1799.

[26] Zhao, Y. A high yield synthesis of ligand-free iridium oxide nanoparticles with high electrocatalytic activity / Y. Zhao, E. A. Hernandez-Pagan, Ne. M. Vargas-Barbosa, J. L. Dysart, Th. E. Mallouk // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2011. – No.2. – P. 402-406.

[27] Толстой, В.П. Основы нанотехнологии ионного наслаивания / В.П. Толстой. – СПб: Атомиздат, 2020. – 142 с.

[28] Tolstoi, V. P. New Routes for the Synthesis of Nanocomposite Layers of Inorganic Compounds by the Layer-by-Layer Scheme / V. P. Tolstoi // Russian Journal of General Chemistry. – 2009. – Vol. 79. – No. 12. – P. 2578-2583.

[29] Алесковский, В.Б. Изучение взаимодействия четыреххлористого титана с силикагелем / В. Б. Алесковский, С.И. Кольцов // Журнал прикладной химии. – 1967. – Т. 40. – С. 907.

[30] Кольцов, С. И. Влияние степени дегидратации силикагеля на механизм гидролиза адсорбированного четыреххлористого титана / С.И. Кольцов, В. Б. Алесковский // Журнал физической химии. – 1968. – Т. 42. – № 5. С. 1210-1214.

[31] Алесковский, В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений / В.Б. Алесковский. – Л.: Наука, 1976. – Т. 2. – 140 с.

[32] Алесковский, В.Б. Химия надмолекулярных соединений / В.Б. Алесковский. – СПб.: СПбГУ, 1996. – 256 с.

[33] Kirkland, J. J. Porous thin-layer modified glass bead supports for gas liquid chromatography / J. J. Kirkland // Analytical Chemistry. – 1965. – Vol. 37. – No. 12. – P. 1458.

[34] Iler, R. K. Multilayers of colloidal particles / R. K. Iler // Journal of Colloid and Interface Science. – 1966. – No. 21. – P. 569.

[35] Pat. FR2569427. Method and filing device on a substrate with a thin layer of a compound having at least one cationic component and at least one anionic component / Nicolau Y. E. – 1986.

[36] А. с. 1386600 СССР. Способ синтеза двуокиси марганца / Толстой В.П., Богданова Л. П., Митюкова Г. В. (СССР). – дата приор. 06.01.1986, Бюлл. № 3. – С. 114.

[37] Nicolau, Y. F. Solution growth of ZnS, CdS and $Zn_{1-x}Cd_xS$ thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism / Y. F. Nicolau, J. C. Menard, Solution // Journal of Crystal Growth. – 1988. – Vol. 92. – P. 128-142.

[38] Толстой, В.П. Синтез методом ионного наслаивания сверхтонких слоёв $SnO_2 \cdot H_2O$ на поверхности кремния / В.П. Толстой // Журнал неорганической химии. – 1993. – Т. 38. – С. 1146-1148.

[39] Gulina, L. B. Ag nanoclusters synthesized by successive ionic layer deposition method and their characterization / L. B. Gulina, G. Korotcenkov, B. K. Cho, S. H. Han, V. P. Tolstoy // Journal of Materials Science. – 2011. – No. 46. – P. 4555.

[40] Gulina, L.B. The synthesis by successive ionic layer deposition (SILD) of $SnMo_{0.6}O_y \times nH_2O$ nanolayers on silica / L. B. Gulina, V.P. Tolstoy // Thin Solid Films. – 2003. – V. 74. – P. 440.

[41] Толстой, В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В. П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т. 75(2). – С. 183-199.

[42] Алесковский, В. Б. Химическая сборка материалов / В. Б. Алесковский // Вестник АН СССР. – 1975. – № 6. – С. 48.

[43] Буслаева, Т.М. Рутений: прошлое и настоящее / Т.М. Буслаева, Е.В. Фесик, Н.А. Кхан // Тонкие химические технологии. – 2019. – №14(6). – С. 22-30.

[44] Riga, J. Electronic structure of rutile oxides TiO_2, RuO_2 and IrO_2 studied by X-ray photoelectron spectroscopy / J. Riga, C. Tenret-Nol, J. J. Pireaux, R. Caudano, J. J. Verbist, Y. Gobillon // Physica Scripta. – 1977. – Vol. 16. – P. 351.

[45] Naito, T. Recent advances in understanding oxygen evolution reaction mechanisms over iridium oxide / T. Naito, T. Shinagawa, T. Nishimoto, K. Takanabe // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2021. – 8(11). – P. 2900-2917.

[46] Sugita, Y. Connected iridium nanoparticle catalysts coated onto silica with high density for oxygen evolution in polymer electrolyte water electrolysis / Y. Sugita, T. Tamaki, H. Kuroki, T. Yamaguchi // Nanoscale Advances. – 2020. – No. 2. – P. 171-175.

[47] Jacob, K. T. Thermodynamic properties of RhO_2 / K. T. Jacob, D. Prusty // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 507(1). – P. L17–L20.

[48] Umemoto, K. Effect of the delectrons on phase transitions in transition-metal sesquioxides / K. Umemoto, R.M. Wentzcovitch // Physics and Chemistry of Minerals. – 2010. – Vol. 38(5). – P. 387-395.

[49] González-Huerta, R. G. Oxygen evolution in Co-doped RuO_2 and IrO_2: Experimental and theoretical insights to diminish electrolysis overpotential / R. G. González-Huerta, G. Ramos-Sánchez, P. B. Balbuena // Journal of Power Sources. – 2014. – Vol. 268. – P. 69-76.

[50] Park, J. Iridium-based multimetallic nanoframe@nanoframe structure: an efficient and robust electrocatalyst toward oxygen evolution reaction / J. Park, Y. J. Sa, H. Baik, T. Kwon, S. H. Joo, K. Lee // ACS Nano. – 2017. – Vol. 11(6). – P. 5500-5509.

[51] Zhou, Z. Cultivating crystal lattice distortion in IrO_2 via coupling with MnO_2 to boost the oxygen evolution reaction with high intrinsic activity / Z. Zhou, W. Q. Zaman, W. Sun, L. Cao, M. Tariq, J. Yang // Chemical Communications. – 2018. – Vol. 54(39). – P. 4959-4962.

[52] Lee, H. Comparative study of catalytic activities among transition metal-doped IrO_2 nanoparticles / H. Lee, J. Y. Kim, S. Y. Lee, J. A. Hong, N. Kim, J. Baik, Y. J. Hwangn// Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8(1). – P. 1-8.

[53] Su, J. Assembling ultrasmall copper-doped ruthenium oxide nanocrystals into hollow porous polyhedra: highly robust electrocatalysts for oxygen evolution in acidic media / J. Su, R. Ge, K. Jiang, Y. Dong, F. Hao, Z. Tian, L. Chen // Advanced Materials. – 2018. – Vol. 30(29). – P. 1801351.

[54] Cai, J. In situ reconstruction enhanced dual-site catalysis towards nitrate electroreduction to ammonia / J. Cai, Sh. Qin, M. A. Akram, X. Hou, P. Jin, F. Wang, B. Zhu, X. Li, L. Feng // Journal of Materials Chemistry A. – 2022. – Vol. 10. – P. 12669-12678.

[55] Escribano, M. E. The importance of surface IrO_x in stabilizing RuO_2 for oxygen evolution / M. E. Escribano, A. F. Pedersen, E. A. Paoli, R. Frydendal, D. Friebel, P. Malacrida, I. Chorkendorff // The Journal of Physical Chemistry B. – 2018. – Vol. 122(2). – P. 947-955.

[56] Danilovic, N. Using surface segregation to design stable Ru-Ir oxides for the oxygen evolution reaction in acidic environments / N. Danilovic, R. Subbaraman, K. C. Chang, S. H. Chang, Y. Kang, et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – Vol. 53 (51). – P. 14016-14021.

[57] Retuerto, M. Na-doped ruthenium perovskite electrocatalysts with improved oxygen evolution activity and durability in acidic media / M. Retuerto, L. Pascual, F. Calle-Vallejo, P. Ferrer, D. Gianolio, A. G. Pereira, et.al. // Nature Communications. – 2019. – Vol. 10(1). – P. 2041.

[58] Moon, S. J. Dimensionality-Controlled Insulator-Metal Transition and Correlated Metallic State in 5d Transition Metal Oxides $Sr_{n+1}Ir_nO_{3n+1}$ (n = 1, 2, and ∞) / S. J. Moon, H. Jin, K. W. Kim, W. S. Choi, Y. S. Lee, J. Yu, G. Cao, A. Sumi, H. Funakubo, C. Bernhard // Physical Review Letters. –2008. – No. 101. – P. 226402.

[59] Maiti, K. Origin of Charge Density Wave Formation in Insulators from a High Resolution Photoemission Study of $BaIrO_3$ / K. Maiti, R. S. Singh, V. R. R. Medicherla, S. Rayaprol, E. V. Sampathkumaran // Physical Review Letters. – 2005. – No. 95. – P. 016404.

[60] Ping, Y. Electronic structure of IrO_2: the role of the metal d orbitals / Y. G. Ping, Galli, W. A. Goddard // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119(21). – P. 11570-11577.

[61] Stjepko, K. Hydrothermal synthesis of platinum group metal nanoparticles / K. Stjepko, S. Musić // Croatica Chemica Acta. – 2011. – Vol. 84 (4). P. 465-468.

[62] Garcia, J. R. V. Chemical vapor deposition of iridium, platinum, rhodium and palladium / J. R. V. Garcia, T. Goto // Materials transactions. – 2003. – Vol. 44(9). – P. 1717–1728.

[63] Johnson, R.W. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications / R.W. Johnson, A. Hultqvist, S.F. Bent // Materials Today. Communications. – 2014. – Vol. 17. – P. 236-246.

[64] Aaltonen, T. Atomic layer deposition of noble metals: Exploration of the low limit of the deposition temperature / T. Aaltonen, M. Ritala, Y.-L. Tung, Y. Chi, K. Arstila, K. Meinander, M. Leskelä // Journal of Materials Research. – 2004. – Vol. 19(11). – P. 3353-3358.

[65] Hämäläinen, J. Atomic layer deposition of noble metals and their oxides / J. Hämäläinen, M. Ritala, M. Leskelä // Chemistry of Materials. – 2013. – Vol. 26(1). – P. 786-801.

[66] Elezović, N. R. Electrochemical deposition and characterization of iridium oxide films on Ti_2AlC support for oxygen evolution reaction / N. R. Elezović, P. Zabinski, U. Č. Lačnjevac, M. N. K. Pajić, V. D. Jović // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2021. – No. 25. – P. 351-363.

[67] Asbani, B. Asymmetric micro-supercapacitors based on electrodeposited RuO_2 and sputtered VN films / B. Asbani, K. Robert, P. Roussel, T. Brousse, C. Lethien // Energy Storage Materials. – 2021. – No. 37. – P. 207-214.

[68] Park, S.-J. Effect oxygen exposure on the quality of atomic layer deposition of ruthenium from bis(cyclopentadienyl)ruthenium and oxygen / S.-J. Park, W.-H. Kim, W. J. Maeng, Y. S. Yang, C. G. Park, H. Kim, W. K. Seong // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516(21). – P. 7345-7349.

[69] Kim, J.-H. Modified atomic layer deposition of RuO_2 thin films for capacitor electrodes / J.-H. Kim, D.-S. Kil, S.-J. Yeom, J.-S. Roh, N.-J. Kwak, J.-W. Kim // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 91(5). – P. 052908.

[70] Hušeková, K. Growth of RuO_2 thin films by liquid injection atomic layer deposition / K. Hušeková, E. Dobročka, A. Rosová, J. Šoltýs, A. Šatka, F. Fillot, K. Fröhlich // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518(16). – P. 4701-4704.

[71] Matienzo, D. D. Active IrO_2 and NiO thin films prepared by atomic layer deposition for oxygen evolution reaction / D. D. Matienzo, D. Settipani, E. Instuli, T. Kallio // Catalysts. – 2020. – Vol. 10(1). – P. 92.

[72] Kim, S.-W. Phase control of iridium and iridium oxide thin films in atomic layer deposition / S.-W. Kim, S.-H. Kwon, D.-K. Kwak, S.-W. Kang // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 103(2). – P. 023517.

[73] Austin, D. Z. Atomic layer deposition of ruthenium and ruthenium oxide using a zero-oxidation state precursor / D. Z. Austin, M. A. Jenkins, D. Allman, S. Hose, D. Price, C. L. Dezelah, J. F. Conley // Chemistry of Materials. – 2017. – Vol. 29(3). – P. 1107-1115.

[74] Methaapanon, R. The low temperature atomic layer deposition of ruthenium and the effect of oxygen exposure / R. Methaapanon, S. M. Geyer, H.-B.-R. Lee, S. F. Bent // Journal of Materials Chemistry A. – 2012. – Vol. 22(48). – P. 25154.

[75] Han, J. H. ALD and pulsed-CVD of Ru, RuO_2, and $SrRuO_3$ / J. H. Han, C. S. Hwang // ECS Transactions. – 2013. – Vol. 58(10). – P. 171-182.

[76] Salaün, A. Nucleation and chemical transformation of RuO_2 films grown on (100) Si substrates by atomic layer deposition / A. Salaün, S. B. Newcomb, I. M. Povey, M. Salaün, L. Keeney, A. O'Mahony, M. E. Pemble // Chemical Vapor Deposition. – 2011. – Vol. 17(4-6). – P. 114-122.

[77] Lee, S. W. Role of interfacial reaction in atomic layer deposition of TiO_2 thin films using $Ti(O\text{-}iPr)_2(tmhd)_2$ on Ru or RuO_2 substrates / S. W. Lee, J. H. Han, S. K. Kim, S. Han, W. Lee, C. S. Hwang // Chemistry of Materials. – 2011. – Vol. 23(4). – P. 976-983.

[78] Khalil, M. Electrodeposition of iridium oxide nanoparticles for pH sensing electrodes / S. Wang, J. Yu, R. L. Lee, N. Liu // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – Vol. 163(9). – P. B485–B490.

[79] Kim, T. Y. Fabrication method and characterization of electrodeposited and heat-treated iridium oxide films for pH sensing / T. Y. Kim, S. Yang // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – No. 196. – P. 31-38.

[80] Kibsgaard, J. Mesoporous ruthenium/ruthenium oxide thin films: active electrocatalysts for the oxygen evolution reaction / J. Kibsgaard, T. R. Hellstern, S.-J. Choi, B. N. Reinecke, T. F. Jaramillo // ChemElectroChem. – 2017. – Vol. 4(10). – P. 2480-2485.

[81] Pusawale, S. N. Electrochemical properties of chemically synthesized SnO_2-RuO_2 mixed films / S. N. Pusawale, P. R. Deshmukh, P. S. Jadhav, C. D. Lokhande // Materials for Renewable and Sustainable Energy. – 2018. – Vol. 8(1). – P. 2-9.

[82] Hidalgo-Acosta, J. C. Enhanced reactivity of water clusters towards oxidation in water/acetonitrile mixtures / J. C. Hidalgo-Acosta, M. D. Scanlon, M. A. Méndez, P. Peljo, M. Opallo, H. H. Girault // ChemElectroChem. – 2016. – Vol. 3(12). – P. 2003-2007.

[83] Hidalgo Acosta, J. C. Boosting water oxidation layer-by-layer / J. C. Hidalgo Acosta, M. Scanlon, M. A. Mendez, V. Amstutz, H. Vrubel, M. Opallo, H. Girault // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18(13). – P. 9295-9304.

[84] Adekoya, J. A., Band Structure, Morphology, functionality, and size-dependent properties of metal nanoparticles / J. A. Adekoya, K. O. Ogunniran, T. O. Siyanbola, E. O. Dare, N. Revaprasadu // Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications. – 2018. – Ch. 2. – P. 15-42.

[85] Rakhtsaum, G. Platinum alloys: a selective review of the available literature / G. Rakhtsaum, // Platinum Metals Review. – 2013. – Vol. 57(3). – P. 202-213.

[86] Li, H. Electrodeposition of PtNPs on the LBL assembled multilayer films of (PDDA-GS/PEDOT:PSS)n and their electrocatalytic activity toward methanol oxidation / H. Li, L.-P. Jia, R.-N. Ma, W.-L. Jia, H.-S. Wang // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7 (27). – P. 16371-16378.

[87] Krajczewski, J. Formation and selected catalytic properties of ruthenium, rhodium, osmium and iridium nanoparticles / J. Krajczewski, R. Ambroziak, A. Kudelski // RSC Advances. – 2022. – No. 12. – P. 2123-2144.

[88] Viau, G., Ruthenium nanoparticles: size, shape, and self-assemblies / G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet // Chemistry of Materials. – 2003. – Vol. 15(2). – P. 486-494.

[89] Yan, X. Size control of polymer-stabilized ruthenium nanoparticles by polyol reduction / X. Yan, H. Liu, K. Y. Liew // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – Vol. 11(12). – P. 3387-3391.

[90] Yang, J. Preparation and characterization of positively charged ruthenium nanoparticles / J. Yang, J. Y. Lee, T. Deivaraj, H.-P. Too // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 271(2). P. 308-312.

[91] Nagao, H. Synthesis of platinum nanoparticles by reductive crystallization using polyethyleneimine / H. Nagao, M. Ichiji, I. Hirasawa // Chemical Engineering & Technology. – 2017. – Vol. 40(7). – P. 1242-1246.

[92] Sikder, M. Synthesis, characterization, and environmental behaviors of monodispersed platinum nanoparticles / M. Sikder, J. Wang, G. Thomas Chandler, D. Berti, M. Baalousha // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – Vol. 540(4). – P. 330-341.

[93] Cheng, H. Polyethylene glycol-stabilized platinum nanoparticles: The efficient and recyclable catalysts for selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene to o-chloroaniline / H. Cheng, C. Xi, X. Meng, Y. Hao, Y. Yu, F. Zhao // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 336(2). – P. 675-678.

[94] Seo, J. Controlling the size of Pt nanoparticles with a cationic surfactant, CnTABr / J. Seo, S. Lee, B. Koo, W. Jung // CrystEngComm. – 2018. – Vol. 20(14). – P. 2010-2015.

[95] Fereshteh, Z. Effect of different polymers on morphology and particle size of silver nanoparticles synthesized by modified polyol method / Z. Fereshteh, R. Rojaee, A. Sharifnabi // Superlattices and Microstructures. – 2016. – Vol. 98. – P. 267-275.

[96] Dotzauer, D. M. Wet air oxidation with tubular ceramic membranes modified with polyelectrolyte/Pt nanoparticle films / D. M. Dotzauer, A. Abusaloua, S. Miachon, J.-A. Dalmon, M. L. Bruening // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Vol. 91(1-2). P. 180-188.

[97] Singh, A. Novel continuous flow synthesis of Pt NPs with narrow size distribution for Pt@carbon catalysts / A. Singh, K. Miyabayashi // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10(1). – P. 362-366.

[98] Seehra, M. Introductory chapter: overview of the properties and applications of noble and precious metals" / M. Seehra, A. Bristow // Noble and precious metals: properties, nanoscale effects and applications. – London: IntechOpen, 2018. – P. 3-11.

[99] Jensen, R. Self-sustained carbon monoxide oxidation oscillations on size-selected platinum nanoparticles at atmospheric pressure / R. Jensen, T. Andersen, A. Nierhoff, T. Pedersen, O. Hansen, S. Dahl, I. Chorkendorff // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15(8). – P. 2698-2702.

[100] Kasem, B. K. K. Platinum as a reference electrode in electrochemical measurements / B. K. K. Kasem, S. Jones // Platinum Metals Review. – 2008. – Vol. 52(2). – P. 100-106.

[101] Lamsal, R. P. Characterization of platinum nanoparticles for fuel cell applications by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry / R. P. Lamsal, A.

Hineman, C. Stephan, S. Tahmasebi, S. Baranton, C. Coutanceau, et. al. // Analytica Chimica Acta. – 2020. – Vol. 1139. – P. 36-41.

[102] Stephen, A. J. Platinum and palladium bio-synthesized nanoparticles as sustainable fuel cell catalysts / A. J. Stephen, N. V. Rees, I. Mikheenko, L. E. Macaskie // Frontiers in Energy Research. – 2019. – Vol. 7. – No. 66. – P. 1-13.

[103] Wang, Y. Monolayered platinum nanoparticles as efficient electrocatalysts for the mass production of electrolyzed hydrogen water / Y. Wang, B. Fugetsu, I. Sakata, C. Fujisue, S. Kabayama, N. Tahara, S. Morisawa // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10(1). – P. 10126.

[104] Habibullah, G. Current strategies for noble metal nanoparticle synthesis / G. Habibullah, J. Viktorova, T. Ruml // Nanoscale Research Letters. – 2021. – Vol. 16(1). – P. 2-12.

[105] Bloch, K. Bacteriogenic platinum nanoparticles for application in nanomedicine / K. Bloch, K. Pardesi, C. Satriano, S. Ghosh // Frontiers in Chemistry. – 2021. – Vol. 9. – P. 624344.

[106] Jeyaraj, M. A Comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles / M. Jeyaraj, S. Gurunathan, M. Qasim, M.-H. Kang, J.-H. Kim // Nanomaterials. – 2019. – Vol. 9(12). – P. 1719.

[107] Guo, Y. High-performance supercapacitors of ruthenium-based nanohybrid compounds / Y. Guo, Z. Zhu, Y. Chen, H. He, X. Li, T. Qin, Y. Wang // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 842. – P. 155798.

[108] Lemon, T. H. Thick-film ruthenium resistor pastes / T. H. Lemon // Platinum Metals Review. – 1973. – Vol. 17 (1). – P. 14.

[109] Majumdara, D. Recent progress in ruthenium oxide-based composites for supercapacitor applications / D. Majumdara, M. Thandavarayan, Z. Jiang // ChemElectroChem. – 2019. – Vol. 6(17) – P.4343-4372.

[110] Qin, Y. Ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cells / Y. Qin, Q. Peng // International Journal of Photoenergy. – 2012. – P. 1-21.

[111] Ortuno, M. A. Reaction mechanisms at the homogeneous–heterogeneous frontier: Insights from first-principles studies on ligand-decorated metal nanoparticles / M. A. Ortuno, N. Lopez // Catalysis Science & Technology. – 2019. – Vol. 9. – P. 5173-5185.

[112] Creus, J. Ruthenium nanoparticles for catalytic water splitting / J. Creus, J. De Tovar, N. Romero, J. García-Antón, K. Philippot, R. Bofill, X. Sala // ChemSusChem. – 2019. – Vol. 12(12). – P. 2493-2514.

[113] Nasrollahzadeh, M. Recent developments in polymer-supported ruthenium nanoparticles/complexes for oxidation reactions / M. Nasrollahzadeh, F. Soleimani, N. S. S. Bidgoli, Z. Nezafat, Y. Orooji, T. Baran // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 933. – P. 121658.

[114] Gupta, P. K. Ecofriendly ruthenium-containing nanomaterials: synthesis, characterization, electrochemistry, bioactivity and catalysis / P. K. Gupta, L. Mishra // Nanoscale Advances. – 2020. – Vol. 2. – P. 1774-1791.

[115] Jiang, X. Iridium-based high-sensitivity oxygen sensors and photosensitizers with ultralong triplet lifetimes / X. Jiang, J. Peng, J. Wang, X. Guo, D. Zhao, Y. Ma // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 8(6). – P. 3591-3600.

[116] Dong, Q. Iridium oxide enabled sensors applications / Q. Dong, X. Sun, S. He // Catalysts. – 2021. – Vol. 11(10). – P. 1164.

[117] Donato, N. CO sensing devices based on indium oxide nanoparticles prepared by laser ablation in water / N. Donato, F. Neri, G. Neri, M. Latino, F. Barreca, S. Spadaro, et.al. // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 520(3). – P. 922-926.

[118] Rodríguez, M. C. An enzymatic glucose biosensor based on the codeposition of rhodium, iridium, and glucose oxidase onto a glassy carbon transducer / M. C. Rodríguez, G. A. Rivas // Analytical Letters. – 2015. – Vol. 34(11). – P. 1829-1840.

[119] Zhou, C. Development of a fast and sensitive glucose biosensor using iridium complex-doped electrospun optical fibrous membrane / C. Zhou, Y. Shi, X. Ding, M. Li, J. Luo, Z. Lu, D. Xiao // Analytical Chemistry. – 2012. – Vol. 85(2). – P. 1171-1176.

[120] Singh, S. B. Iridium chemistry and its catalytic applications: a brief review / S. B. Singh // Green Chemistry & Technology Letters. – 2016. – Vol. 2. – No. 4. – P. 206-210.

[121] Li, Z. Iridium single-atom catalyst on nitrogen-doped carbon for formic acid oxidation synthesized using a general host–guest strategy / Z. Li, Y. Chen, S. Ji, Y. Tang, W. Chen, A. Li, et.al. // Nature Chemistry. – 2020. – Vol. 12. – P. 764-772.

[122] Goel, A. Iridium nanoparticles with high catalytic activity in degradation of acid red-26: an oxidative approach / A. Goel, R. Lasyal // Water Science & Technology. – 2016. – Vol. 74 (11). – P. 2551-2559.

[123] Perlata, R. A. A metal–organic framework supported iridium catalyst for the gas phase hydrogenation of ethylene / R. A. Perlata, M. T. Huxley, Z. Shi, Y.-B. Zhang, C. J. Sumby, C. J. Doonan // Chemical Communications. – 2020. – Vol. 56. – P. 15313-15316.

[124] Dhawan, H. State-of-the-art iridium-based catalysts for acidic water electrolysis: a minireview of wet-chemistry synthesis methods / H. Dhawan, M. Secanell, N. Semagina // Johnson Matthey Technology Review. – 2021. – Vol. 65(2). – P. 247-262.

[125] Quinson, J. Iridium and IrO_x nanoparticles: an overview and review of syntheses and applications / J. Quinson // Advances in Colloid and Interface Science. – 2022. – Vol. 303. – P. 102643.

[126] Ligthart, M. Supported Rhodium Oxide Nanoparticles as Highly Active CO Oxidation Catalysts / M. Ligthart, R. A. Santen, E. J. M. Hensen // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Vol. 50(23). – P. 5306-5310.

[127] Yuan, Y. Advances in the rational design of rhodium nanoparticle catalysts: control via manipulation of the nanoparticle core and stabilizer / Y. Yuan, N. Yan, P. J. Dyson // ACS Catalysis. – 2012. – Vol. 2(6). – P. 1057-1069.

[128] Gniewek, A. Rh(0) nanoparticles: synthesis, structure and catalytic application in suzuki–miyaura reaction and hydrogenation of benzene / A. Gniewek, A. M. Trzeciak // Topics in Catalysis. – 2013. – Vol. 56(13-14). – P. 1239-1245.

[129] Guerrero, M. T. About the use of rhodium nanoparticles in hydrogenation and hydroformylation reactions / M. T. Guerrero, N. Than Chau, S. Noel, A. Denicourt-Nowicki, F. Hapiot, Roucoux, et.al // Current Organic Chemistry. – 2013. – Vol. 17(4). – P. 364-399.

[130] Kang, S. Morphology-controlled synthesis of rhodium nanoparticles for cancer phototherapy / S. Kang, W. Shin, M.-H. Choi, M. Ahn, Y.-K. Kim, S. Kim, et.al. // ACS Nano. – 2018. – Vol. 12(7). – P. 6997-7008.

[131] Machuca, A. Rhodium nanoparticles as a novel photosensitizing agent in photodynamic therapy against cancer / A. Machuca, E. Garcia-Calvo, D. S. Anunciação, J. L. Luque Garcia // Chemistry - A European Journal. – 2020. – Vol. 26(34). – P. 7685-7691.

[132] Кукло, Л.И. Синтез двойных оксидов железа (III) и композитов на основе наночастиц магнетита и маггемита методами ионного и ионно-коллоидного

наслаивания: дис. ….. канд. хим. наук: 02.00.21 / Кукло Леонид Игоревич. – СПб, 2017. – 120 с.

[133] Ye, Zh-G. Structure and characteristics of Ti/IrO_2(x)+MnO_2(1-x) anode for oxygen evolution / Zh-G. Ye, H.-M. Meng, D. Chen, H.-Y. Yu, Zh-S. Huan, X.-D. Wang, D.-B. Sun // Solid State Science – 2008. – No. 10. – P. 346-354.

[134] Prando, D. Corrosion of titanium: Part 1: aggressive environments and main forms of degradation / D. Prando, A. Brenna, M. V. Diamanti, S. Beretta, F. Bolzoni, M. Ormellese, M. Pedeferri // Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials. 2017. Vol. 15(4). P. 291–302.

[135] Charonnat, R. Recherches sur les combinaisons complexes du ruthenium / R. Charonnat // Annali di Chimica. – 1931. – Vol. 16 (10). – P. 72.

[136] Agarwal, S. Electrospinning: A Practical Guide to Nanofibers / S. Agarwal, M. Burgard, A. Greiner, J.H. Wendorff // Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2016. P. 71.

[137] Kiselev, Yu. M. Transformations in oxidation of hydroxo rhodium complexes in alkaline media / V. D. Dolzhenko, P. N. Komozin // Doklady Physical Chemistry. – 2000. – Vol. 370. – No. 1-3. – P. 11-14.

[138] Rhatigan, S. Hydrogen evolution on non-metal oxide catalysts / S. Rhatigan, M. C. Michel, M. Nolan // Journal of Physics: Energy. – 2020. – No. 2. – P. 042002.

[139] Wang, S. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts / S. Wang, A. Lu, C.-J. Zhong // Nano Convergence. – 2021. – Vol. 8(1). – P. 4.

[140] Chatterjee, D. A review on the recent advances in hybrid supercapacitors / D. Chatterjee, A. K. Nandi // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – Vol. 9. – P. 15880-15918.

[141] Smith, R.D.L. Facile photochemical preparation of amorphous iridium oxide films for water oxidation catalysis / R.D.L. Smith, B. Sporinova, R.D. Fagan, S. Trudel, C.P. Berlinguette // Chemistry of Materials. – 2014. – Vol. 26. – P. 1654-1659.

[142] Graf, D.L. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates / D.L. Graf // American Mineralogist. – 1961. – Vol. 46. – P. 1283-1316.

[143] Wang, Y. Modulating crystallinity and surface electronic structure of IrO_2 via gadolinium doping to promote acidic oxygen evolution / Y. Wang, Sh. Hou, R. Ma, J.

Jiang, Z. Shi, C. Liu, J. Ge, W. Xing // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2021. – Vol. 9. – No. 32. – P. 10710-10716.

[144] Zhang, K. Highly scattered Ir oxides on TiN as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst in acidic media / K. Zhang, W. Mai, J. Li, H. Wang // Journal of Materials Science. – 2020. – Vol. 55(48). – P. 1-14.

[145] Music, S. Thermochemical formation of IrO_2 and Ir / S. Music, S. Popovic, M. Maljkovic, Z. Skoko, K. Furic, A. Gajovic // Materials Letters. – 2003. – Vol. 57. – P. 4509-4514.

[146] Arun, K.J. Surfactant free hydrothermal synthesis of copper oxide nanoparticles / K.J. Arun, A.K. Batra, A. Krishna, K. Bhat, M.D. Aggarwal, P.J. Joseph Francis // American Journal of Materials Science. – 2015. – Vol. 5(3A). – P. 36-38.

[147] Wang, C. Active, simple Iridium−Copper hydrous oxide electrocatalysts for water oxidation / C. Wang, R.B. Moghaddam, S.H. Bergens // The Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – Vol. 121(10). – P. 5480-5486.

[148] Sun, W. An efficiently tuned d-orbital occupation of IrO_2 by doping with Cu for enhancing the oxygen evolution reaction activity / W. Sun, Y. Song, X.-Q. Gong, L.-M. Cao, J. Yang // Chemical Science. – 2015. – Vol. 6(8). – P. 4993-4999.

[149] Belova, I.D. The composition, structure and electronic properties of thermally prepared iridium dioxide films / I.D. Belova, T.V. Varlamova, B.Sh Galyamov, YuE. Roginskaya, R.R. Shifrina, S.G. Prutchenko, G.I. Kaplan, M.A. Sevostyanov // Materials Chemistry and Physics. – 1988. – Vol. 20. – P. 39-64.

[150] Krasnov, A.G. The conductivity and ionic transport of doped bismuth titanate pyrochlore $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-x}$ (M - Mg, Sc, Cu) / A.G. Krasnov, I.V. Piir, M.S. Koroleva, N.A. Sekushin, Y.I. Ryabkov, M.M. Piskaykina, V.A. Sadykov, E.M. Sadovskaya, V.V. Pelipenko, N.F. Eremeev // Solid State Ionics. – 2017. – Vol. 302. – P. 118–125.

[151] Osinkin, D.A. Effect of the copper oxide sintering additive on the electrical and electrochemical properties of anode materials based on $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-x}$ / D.A. Osinkin, N.I. Lobachevskaya, N.M. Bogdanovich // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90(10). – P. 1686-1692.

[152] Ding, H. Double perovskite Ba_2FeMoO_{6-x} as fuel electrode for protonic-ceramic membranes / H. Ding, N.P. Sullivan, S. Ricote // Solid State Ionics. – 2017. – Vol. 306. – P. 97-103.

[153] Tolstoy, V.P. Low temperature synthesis of $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanocrystals by successive ionic layer deposition and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction during water splitting in acidic medium / V.P. Tolstoy, M.V. Kaneva, N. Fedotova, A. Levshakova // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46(12). – P. 20122-20128.

[154] Reva, O.V. Oxidation, hydrolysis, and colloid formation in storage of $SnCl_2$ aqueous solutions / O.V. Reva, T.N. Vorob'eva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – Vol. 75. – P. 700-705.

[155] Korotcenkov, G. Structural and gas response characterization of nano-size SnO_2 films deposited by SILD method / G. Korotcenkov, V. Macsanov, V. Tolstoy, V. Brinzari, J. Schwank, G. Faglia // Sensor. Actuator. – 2003. – Vol. 96. – P. 602-609.

[156] Ardizzone, S. Composite ternary SnO_2-IrO_2-Ta_2O_5 oxide electrocatalysts / S. Ardizzone, C.L. Bianchi, G. Cappelletti, M. Ionita, A. Minguzzi, S. Rondinini, A. Vertova // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2006. – Vol. 589. – P. 160-166.

[157] Stranick, M. A. SnO_2 by XPS / M. A. Stranick, A. Moskwa // Surface Science Spectra. – 1993. – Vol. 2(1). – P. 50-54.

[158] Tolstoy, V. P. Direct successive ionic layer deposition of nanoscale iridium and tin oxide on titanium surface for electrocatalytic application in oxygen evolution reaction during water electrolysis in acidic medium / V. P. Tolstoy, M. V. Kaneva, A. A. Lobinsky, A. V. Koroleva // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 834. – P. 155205.

[159] Liu, L. Facile synthesis of birnessite-type manganese oxide nanoparticles as supercapacitor electrode materials / L. Liu, Y. Luo, W. Tan, Y. Zhang, F. Liu, G. Qiu // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol. 482. – P. 183-192.

[160] Ramírez, A. Evaluation of MnO_x, Mn_2O_3, and Mn_3O_4 electrodeposited films for the oxygen evolution reaction of water / A. Ramírez, P. Hillebrand, D. Stellmach, M. M. May, P. Bogdanoff, S. Fiechter // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118(26). – P. 14073-14081

[161] Zhao, X. MnO_2@NiO nanosheets@nanowires hierarchical structures with enhanced supercapacitive properties / X. Zhao, X. Liu, F. Li, M. Huang // Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 55. – P. 2482-2491

[162] Hata, H. Direct deposition of trivalent rhodium hydroxide nanoparticles onto a semiconducting layered calcium niobate for photocatalytic hydrogen evolution / H.

Hata, Y. Kobayashi, V. Bojan, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk // Nano Letters. – 2008. – Vol. 8(3). – P.794-799.

[163] Fujiwara, H. A supported rhodium hydroxide catalyst: preparation, characterization, and scope of the synthesis of primary amides from aldoximes or aldehydes / H. Fujiwara, Y. Ogasawara, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno // Chemistry - An Asian Journal. – 2008. – Vol. 3(8-9). – P. 1715-1721.

[164] Zhu, K. Etching-doping sedimentation equilibrium strategy: accelerating kinetics on hollow Rh-doped CoFe-layered double hydroxides for water splitting / K. Zhu, J. Chen, W. Wang, J. Liao, J. Dong, M. O. L. Chee, M. Ye // Advanced Functional Materials. – 2020. – P. 2003556.

[165] Kibis, L. S. XPS study of nanostructured rhodium oxide film comprising Rh4+ species / L. S. Kibis, A. I. Stadnichenko, S. V. Koscheev, V. I. Zaikovskii, A. I. Boronin // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120(34). – P. 19142-19150.

[166] Tolia, A. A. Surface oxidation of rhodium at ambient pressures as probed by surface-enhanced raman and x-ray photoelectron spectroscopies / A. A. Tolia, R. J. Smiley, W. N. Delgass, C. G. Takoudis, M. J. Weaver // Journal of Catalysis. – 1994. – Vol. 150(1). – P. 56-70.

[167] Bai, S. Surface engineering of RhOOH nanosheets promotes hydrogen evolution in alkaline / S. Bai, M. Xie, T. Cheng, K. Cao, Y. Xu, X. Huang // Nano Energy. – 2020. – P. 105224.

[168] Blomberg, S. A high pressure x-ray photoelectron spectroscopy study of oxidation and reduction of Rh(100) and Rh nanoparticles / R. Westerström, N. M. Martin, E. Lundgren, J. N. Andersen, M. E. Messing, J. A. Gustafson // Surface Science. – 2014. – Vol. 628. – P. 153-158.

[169] Morgan, D. J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials / D. J. Morgan // Surface and Interface Analysis. – 2015. – Vol. 47(11). – P. 1072-1079.

[170] Wang, W. Hydrous ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon nanotube hybrid foam for supercapacitors / S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, C. S. Ozkan // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4(1). – P. 4452.

[171] Gui, Z. Co-electrodeposition of RuO_2–MnO_2 nanowires and the contribution of RuO_2 to the capacitance increase / Z. Gui, E. Gillette, J. Duay, J. Hu, N. Kim, S. B. Lee // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17(23). – P. 15173-15180.

[172] Julien, C. Raman spectra of birnessite manganese dioxides / C. Julien // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 159(3-4). – P. 345–356.

[173] Tu, S. Transformations of synthetic birnessite as affected by pH and manganese concentration / S. Tu, G. J. Racz, T. B. Goh // Clays and Clay Miner. – 1994. – Vol. 42. – No. 3. – P. 321-330.

[174] Min, S. Physicochemical characteristics of the birnessite and todorokite synthesized using various methods / S. Min, Y. Kim // Minerals. – 2020. – Vol. 10(10). – P. 884.

[175] Kazimirov, V.Yu. Atomic structure and lattice dynamics of Ni and Mg hydroxides / V.Yu. Kazimirov, M.B. Smirnov, L. Bourgeois, L. Guerlou-Demourgues, L. Servant, A.M. Balagurov, I. Natkaniec, N.R. Khasanova, E.V. Antipov // Solid State Ionics. – 2010. – Vol. 181. – P. 39-40.

[176] Liu, Q. In situ electrochromic efficiency of a nickel oxide thin film: origin of electrochemical process and electrochromic degradation / Q. Liu, Q. Chen, Q. Zhang, Y. Xiao, X. Zhong, G. Dong, X. Diao // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – Vol. 6(3). – P. 646–653.

[177] Chia-Ching, W. Investigation of the properties of nanostructured Li-doped NiO films using the modified spray pyrolysis method / W. Chia-Ching, Y. Cheng-Fu // Nanoscale Research Letters. – 2013. – Vol. 8(1). – P. 33.

[178] Näslund, L.-Å. The role of TiO_2 doping on RuO_2-coated electrodes for the water oxidation reaction / L.-Å. Näslund, C. M. Sánchez-Sánchez, Á. S. Ingason, J. Bäckström, E. Herrero, J. Rosen, S. Holmin // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117(12). – P. 6126-6135.

[179] Rochefort, D. XPS investigations of thermally prepared RuO_2 electrodes in reductive conditions / D. Rochefort, P. Dabo, D. Guay, P. M. A. Sherwood // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol. 48(28). – P. 4245-4252.

[180] Petrykin, V. Local structure of nanocrystalline $Ru_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ dioxide and its implications for electrocatalytic behaviors − An XPS and XAS study / V. Petrykin, Z. Bastl, J. Franc, K. Macounova, M. Makarova, S. Mukerjee, N. Ramaswamy, I. Spirovova, P. Krtil // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – P. 21657-21666.

[181] Atanasoska, L. The surface structure of RuO_2: A leed, auger and XPS study of the (110) and (100) faces / L. Atanasoska, W. E. O'grady, R. T. Atanasoski, F. H. Pollak // Surface Science. – 1988. – Vol. 202(1-2). – P. 142-166.

[182] Reuter, K. Surface core-level shift at an oxygen rich Ru surface: O/Ru(0001) vs. RuO_2(110) / K. Reuter, M. Scheffler // Surface Science. – 2001. – Vol. 490. – P. 20-28.

[183] Over, H. On the origin of the Ru-$3d_{5/2}$ satellite feature from RuO_2(110) / H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Smedh, J. N. Andersen // Surface Science. – 2002. – Vol. 504. – P. L196-L200.

[184] Kim, Y. J. Core-level X-ray photoelectron spectra and X-ray photoelectron diffraction of RuO_2(110) grown by molecular beam epitaxy on TiO_2(110) / Y. J. Kim, Y. Gao, S. A. Chambers // Applied Surface Science. – 1997. – Vol. 120(3-4). – P. 250-260.

[185] Cox, P. A. The electronic structure of $Bi_{2-x}Gd_xRu_2O_7$ and RuO_2: A study by electron spectroscopy / P. A. Cox, J. B. Goodenough, P. J. Tavener, D. Telles // Journal of Solid State Chemistry. – 1986. – Vol. 62. – P. 360-370.

[186] Li, M. Nickel-foam-supported ruthenium oxide/graphene sandwich composite constructed via one-step electrodeposition route for high-performance aqueous supercapacitors / M. Li, H. He // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 439. – P. 612-622.

[187] Deshmukh, P.R. Supercapacitive performance of hydrous ruthenium oxide ($RuO_2 \cdot nH_2O$) thin films deposited by SILAR method / P.R. Deshmukh, S.N. Pusawale, A.D. Jagadale, et al. // Journal of Materials Science. – 2012. – Vol. 47. – P. 1546-1553

[188] Hall, D. S. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties / D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, B. R. MacDougall // Proceedings of the Royal Society A. – 2015. – Vol. 471. – P. 20140792.

[189] Lobinsky, A.A. A novel oxidation–reduction route for successive ionic layer deposition of $NiO_{1+x} \cdot nH_2O$ nanolayers and their capacitive performance / A.A. Lobinsky, V.P. Tolstoy, L.B. Gulina // Materials Research Bulletin. – 2016. – Vol. 76. – P. 229-234.

[190] Zhao, Y. Redirecting dynamic structural evolution of nickel-contained RuO_2 catalyst during electrochemical oxygen evolution reaction / Y. Zhao, M. Xi, Y. Qi, X. Sheng, P. Tian, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, H. Jiang // Journal of Energy Chemistry. – 2022. – Vol. 69. – P. 330-337.

[191] Devadas, A. Green synthesis and modification of RuO_2 materials for the oxygen evolution reaction / A. Devadas, S. Baranton, C. Coutanceau // Frontiers in Energy Research. – 2020. – Vol. 8. – P. 571704.

[192] Kokkinidis, G. Electroless deposition of Pt on Ti – catalytic activity for the hydrogen volution reaction / G. Kokkinidis, A. Papoutsis, D. Stoychev, A. Milchev // Journal of Electroanalytical Chemisrty. – 2000. – Vol. 486. – P. 48-55.

[193] Vovk, E. I. XPS study of stability and reactivity of oxidized Pt nanoparticles supported on TiO_2 / E. I. Vovk, A.V. Kalinkin, M. Yu Smirnov, I. O. Klembovskii, V. I. Bukhtiyarov // Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121. – P. 17297-17304.

[194] Banu, K. A novel electroless method for the deposition of single-crystalline platinum nanoparticle films on an organic solid matrix in the presence of gold single crystals / K. Banu, T. Shimura // New Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 35(7). – P. 1503.

[195] Boronin, A. I. The effects of platinum dispersion and Pt state on catalytic properties of Pt/Al_2O_3 in NH_3 oxidation / A. I. Boronin, E. Slavinskaya, L. Kibis, O. Stonkus, D. Svintsitskiy, A. Stadnichenko, D. Doronkin // ChemCatChem. – 2020. – Vol. 13(1). – P. 313-327.

[196] Ma, Z. Size effects of platinum particles@CNT on HER and ORR performance / Z. Ma, H. Tian, G. Meng, L. Peng, Y. Chen, C. Chen, J. Shi // Science China Materials. – 2020. – Vol. 63(12). – P. 2517-2529.

[197] Resende, N. S. The effect of coating TiO_2 on the CO oxidation of the Pt/γ-alumina catalysts / N. S. Resende, C. A. Perez, J. G. Eon, M. Schmal // Catalysis Letters. – 2011. – Vol. 141(11). – P. 1685-1692.

[198] Lewera, A. Metal–support interactions between nanosized Pt and metal oxides (WO_3 and TiO_2) studied using x-ray photoelectron spectroscopy / A. Lewera, L. Timperman, A. Roguska, N. Alonso-Vante // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115(41). – P. 20153-20159.

[199] Kibis, L. S. In situ probing of Pt/TiO_2 activity in low-temperature ammonia oxidation / L. S. Kibis, D. A. Svintsitskiy, A. I. Stadnichenko, E. M. Slavinskaya, A. V. Romanenko, E. A. Fedorova, A. I. Boronin // Catalysis & Science Technology. – 2021. – Vol. 11 – P. 250-263.

[200] Korotcenkov, G. Synthesis by successive ionic layer deposition (SILD) methodology and characterization of gold nanoclusters on the surface of tin and indium oxide films /

G. Korotcenkov, L.B. Gulina, B. Cho, V. Brinzari, V.P. Tolstoy // Pure and Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 86 (5). – P. 801-817.

[201] Канева, М. В. Послойный синтез и исследование наночастиц Ru(0), Pt(0) и нанослоёв двойных оксидов Ru(IV), Rh(III) и Ir(III, IV) с рядом переходных металлов: выпускная квалификационная работа / Канева Мария Витальевна. – СПб, 2022. – 76 с.

[202] Kaneva, M. V. Pt nanoparticles synthesized by successive ionic layers deposition method and their electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water splitting in the acidic medium / M. V. Kaneva, L. B. Gulina, V. P. Tolstoy // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 901. – P. 163640.

[203] Zhu, L. Room-temperature morphology-controlled synthesis of nickel and catalytic properties of corresponding Ru/Ni catalysts / L. Zhu, J. Cui, H. Zhang, L. Ruan, N. Ma, L. Zou, T. Deng, B.H. Chen, Q. Xiao // ChemCatChem. – 2019. – Vol. 11. – P. 3109-3116.

[204] Medway, S. L. In situ studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution / S. L. Medway, C. A. Lucas, A. Kowal, R .J. Nichols, D. Johnson // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2006. – Vol. 587(1). – P. 172-181.

[205] Tolstoy, V.P. Features of inorganic nanocrystals formation in conditions of successive ionic layers deposition in water solutions and the Co(II)Co(III) 2D layered double hydroxide synthesis / A.A. Lobinsky, M.V. Kaneva // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 282. – P. 32-38.

[206] Naslund, L.-Å. Formation of $RuO(OH)_2$ on RuO_2-based electrodes for hydrogen production / ′ L.-Å. Naslund, A.S. Ingason, S. Holmin, J. Rosen // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 28 (118). – P. 15315-15323.

[207] Axet, R. Catalysis with colloidal ruthenium nanoparticles / K. Philippot // Chemical Reviews. – 2020. – Vol. 120(2). – P. 1085-1145.

[208] Kaneva, M.V. SILD-preparation of nanostructured Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ thin films: Effect of deposition cycles on electrocatalytic properties / M.V. Kaneva, A.A. Reveguk, V.P. Tolstoy // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48(8). – P. 11672-11677.

[209] Gao, Y. Q. Amorphous $Co(OH)_2$ nanosheet electrocatalyst and the physical mechanism for its high activity and long-term cycle stability / Y. Q. Gao, H. B. Li, G. W. Yang, // Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 119. – P. 034902.

[210] Kalasina, S. A new concept of charging supercapacitors based on a photovoltaic effect / S. Kalasina, P. Pattanasattayavong, M. Suksomboon, N. Phattharasupakun, J. Wutthiprom and M. Sawangphruk // Chemical Communications. – 2017. – Vol. 53. – P. 709-712.

[211] Bodhankar, P. M. Recent advances in highly active nanostructured NiFe LDH catalyst for electrochemical water splitting / P. M. Bodhankar, P. B. Sarawade, G. Singh, A. Vinu, D. S. Dhawale // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – Vol. 9. – P. 3180.

[212] Corbel, G. Selective dry oxidation of the ordered Pt–11.1 at% V alloy surface evidenced by in situ temperature-controlled X-ray diffraction / G. Corbel, M. Topić, A. Gibaud, C.I. Lang // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 6532-6538.

[213] Liu, S. One-step microwave synthesis CoOOH/$Co(OH)_2$/CNT nanocomposite as superior electrode material for supercapacitors / S. Liu, X. Tan, X. Zheng, S. Liang, M. He, J. Liu, H. Zhang // Ionics. – 2020. – Vol. 26. – P. 3531-3542.

[214] Biesinger, M.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R. St, C. Smart // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 2717-2730.

[215] Caballero-Manrique, G. Synthesis and Evaluation of PtNi Electrocatalysts for CO and Methanol Oxidation in Low Temperature Fuel Cells / G. Caballero-Manrique, J. Garcia-Cardona, E. Brillas, J. A. Jaén, J. M. Sánchez, P. L. Cabot // Catalysts. – 2020. – Vol. 10. – P. 563.

[216] Lyu, X. Gradient-concentration design of stable core–shell nanostructure for acidic oxygen reduction electrocatalysis / X. Lyu, Y. Jia, X. Mao, D. Li, G. Li, L. Zhuang, X. Wang, D. Yang, Q. Wang, A. Du, X. Yao // Advanced Materials. – 2020. – P. 2003493.

[217] Yuan, G. Aqueous substitution synthesis of platinum modified amorphous nickel hydroxide on nickel foam composite electrode for efficient and stable hydrogen evolution / G. Yuan, B. Wen, Y. Hu, G. Zeng, W. Zhang, L. Wang, X. Zhang, Q. Wang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44(28). – P. 14258-14265.

[218] Kaneva, M. V. The “rolling up” effect of platinum layer obtained on nickel surface by interaction with solution of H_2PtCl_6 and its electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water electrolysis in alkaline medium / M. V. Kaneva, V. P.

Tolstoy // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2021. – Vol. 12. – No. 5. – P. 630-633.

[219] Kirubha, E. Green synthesis, characterization of Au–Ag core–shell nanoparticles using gripe water and their applications in nonlinear optics and surface enhanced Raman studies / E. Kirubha, P. K. Palanisamy // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. – Nanotechnol. –2014. – Vol. 5. – P. 045006.

[220] Mei, Y. Versatile approach for integrative and functionalized tubes by strain engineering of nanomembranes on polymers / Y. Mei, G. Huang, A. A. Solovev, E. B. Uren, I. Monch, F. Ding, T. Reindl, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, O. G. Schmidt // Advanced Materials. – 2008. – Vol. 20. – P. 4085-4090.

[221] Chou, J.-C. RuO_2/MnO_2 core–shell nanorods for supercapacitors / J.-C. Chou, Y.-L. Chen, M.-H. Yang, Y.-Z. Chen, C.-C. Lai, H.-T. Chiu, J.-Y. Gan // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1(31). – P. 8753.

[222] Dhole, I. A. Performance evaluation of galvanostatically deposited nickel oxide electrode for electrochemical supercapacitors / I. A. Dhole, S. T. Navale, Y. H. Navale, Y. M. Jadhav, C. S. Pawar, S. S. Suryavanshi, V. B. Patil // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – Vol. 28(15). – P. 10819-10829.

[223] Noce, R. D. One-step process to form a nickel-based/carbon nanofoam composite supercapacitor electrode using Na_2SO_4 as an eco-friendly electrolyte / R. D. Noce, S. Eugénio, M. Boudard, L. Rapenne, T. M. Silva, M. J. Carmezim, M. F. Montemor // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6(19). – P. 15920-15928.

[224] Fang, H.-T. Fabrication and supercapacitive properties of a thick electrode of carbon nanotube–RuO_2 core–shell hybrid material with a high RuO_2 loading / H.-T. Fang, M. Liu, D.-W. Wang, X.-H. Ren, X. Sun // Nano Energy. – 2013. – Vol. 2(6). – P. 1232-1241.

[225] Qu, H.-Y. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction in acidic media: progress and challenges / H.-Y. Qu, X. He, Y. Wang, S. Hou // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11. – P. 4320.

[226] Fornaciari, J. C. Mechanistic understanding of pH effects on the oxygen evolution reaction / J. C. Fornaciari, L.-Ch.Weng, S. M. Alia, C. Zhan, T. A. Phanm, A. T. Bell, T. Ogitsu, N. Danilovic, A. Z. Weber // Electrochimica Acta. 2022. Vol. 405. P. 139810.

[227] Carmo, M. A comprehensive review on PEM water electrolysis / M. Carmo, D.L. Fritz, J. Merge, D. Stolten // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – P. 4901.

[228] Oh, H.-S. Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers / H.-S. Oh, H. N. Nong, T. Reier, M. Gliech, P. Strasser // Chemical Science. – 2015. – Vol. 6. – P. 3321-3328.

[229] Liu, G. An oxygen evolution catalyst on an antimony doped tin oxide nanowire structured support for proton exchange membrane liquid water electrolysis / G. Liu, J. Xu, Y. Wang, X. Wang // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3. – P. 20791-20800.

[230] Chattopadhyay, J. Ni-doped TiO_2 hollow spheres as electrocatalysts in water electrolysis for hydrogen and oxygen production / J. Chattopadhyay, R. Srivastava, P.K. Srivastava // Journal of Applied Electrochemistry. – 2013. – Vol. 43. – P. 279-287

[231] Marshall, A. Nanocrystalline $Ir_xSn_{(1-x)}O_2$ electrocatalysts for oxygen evolution in water electrolysis with polymer electrolyte - effect of heat treatment / A. Marshall, M. Tsypkin, B. Borresen, G. Hagen, R. Tunold // Journal of New Materials for Electrochemical Systems. – 2004. – Vol. 7. – P. 197-204.

[232] Blasi, A. D. Preparation and evaluation of RuO_2-IrO_2, IrO_2-Pt and IrO_2-Ta_2O_5 catalysts for the oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer / A. D. Blasi, C. D'Urso, V. Baglio, V. Antonucci, A.S. Arico, R. Ornelas, F. Matteucci, G. Orozco, D. Beltran, Y. Meas, L.G. Arriaga // Journal of Applied Electrochemistry. – 2009. – Vol. 39. – P. 191-196.

[233] Man, I.C. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces / I.C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H.A. Hansen, J.I. Martínez, N.G. Inoglu, J. Kitchin, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, J. Rossmeisl // ChemCatChem. – 2011. – Vol. 3. – P. 1159-1165.

[234] Wang, C. Synthesis of Cu-Ir nanocages with enhanced electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction / C. Wang, Y. Sui, G. Xiao, X. Yang, Y. Wei, G. Zou, B. Zou // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3. – P. 19669-19673.

[235] Ghadge, S.D. First report of vertically aligned (Sn,Ir)O_2:F solid solution nanotubes: highly efficient and robust oxygen evolution electrocatalysts for proton exchange membrane based water electrolysis / S.D. Ghadge, P.P. Patel, M.K. Datta, O.I.

Velikokhatnyi, P.M. Shanthi, P.N. Kumta // Journal of Power Sources. – 2018. – Vol. 392. – P. 139-149.

[236] Xie, Y. CoO_x functionalized IrO_2-Sb_2O_5-SnO_2 anode with an enhanced activity and stability for electrocatalytic oxygen evolution / Y. Xie, Y. Deng, C. Yang, Z. Zeng, Y. Li, G. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 696. – P. 257-265.

[237] Tong, J. An efficient Sb-SnO_2 supported IrO_2 electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in acidic medium / J. Tong, Y. Liu, Peng Qi, W. Hu, Q. Wu // Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52(23). – P. 13427-13443.

[238] Lu, W. Porous Ir-Sn binary oxide nanorod assembly as an efficient electrocatalyst for water oxidation / W. Lu, P. Yuan, F. Wei, K. Cheng, W. Li, Y. Zhou, W. Zheng, G. Zhang, // International Journal of Electrochemical Science. – 2018. – Vol. 13. – P. 3235-3245.

[239] Sui, X. Enhancing metal-support interaction by in-situ ion-exchanging strategy for high performance Pt catalysts in hydrogen evolution reaction / X. Sui, L. Zhang, J. Li, K. Doyle-Davis, R. Li, Z. Wang, X. Sun // Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – Vol. 8. – P. 16582-16589.

[240] Chen, Z.-J. Highly dispersed platinum on honeycomb-like NiO@Ni film as a synergistic electrocatalyst for hydrogen evolution reaction / Chen Z.-J., Cao G.-X., Gan L., Dai H., Xu N., Zang M.-J., Wang P. // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8(9). – P. 8866-8872.

[241] Zhou, K. L. Atomically Dispersed Platinum Modulated by Sulfide as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction / K. L. Zhou, C. B. Han, Z. Wang, X. Ke, C. Wang, Y. Jin, H. Yan // Advanced Science. – 2021. – Vol. 8(12). P. 2100347.

[242] Li, D. An effective hybrid electrocatalyst for the alkaline HER: Highly dispersed Pt sites immobilized by a functionalized NiRu-hydroxide / D. Li, X. Chen, Y. Lv, G. Hang, Y. Huang, W. Liu, H. Ni // Applied Catalysis B: Environmental. – 2020. – Vol. 269. – P. 118824.

[243] Zhao, Y. Trifle Pt coupled with NiFe hydroxide synthesized via corrosion engineering to boost the cleavage of water molecule for alkaline water-splitting / Y. Zhao, Y. Gao, Z. Chen, Z. Li, T. Ma, Z. Wu, L. Wang // Applied Catalysis B: Environmental. – 2021. – Vol. 297. – P. 120395.

[244] Gao, J. Hollow nanotube Ru/$Cu_{2+1}O$ supported on copper foam as a bifunctional catalyst for overall water splitting / L. Yang, D. Wang, D. Cao // European Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 26. – P. 4112-4119.

[245] Wang, Y. Ru doping in $Ni(OH)_2$ to accelerate water reduction kinetics for efficient hydrogen evolution reaction / J. Wang, T. Xie, Q. Zhu, D. Zeng, R. Li, X. Zhang, S. Liu // Applications of Surface Science. – 2019. – Vol. 485. – P. 506-512.

[246] Yuan, M. General fabrication of RuM (M = Ni and Co) nanoclusters for boosting hydrogen evolution reaction electrocatalysis / C. Wang, Y. Wang, Y. Wang, X. Wang, Y. Du // Nanoscale. – 2021. – Vol. 13. – P. 13042-13047.

[247] Zhong, C. Enhanced synergistic catalysis by a novel triplephase interface design of NiO/Ru@Ni for the hydrogen evolution reaction / Q. Zhou, S. Li, L. Cao, J. Li, Z. Shen, H. Ma, J. Liu, M. Lua, H. Zhan // Journal of Materials Chemistry. – 2019. – Vol. 7. – P. 2344.

[248] Gao, T. Ultra-fast preparing carbon nanotube-supported trimetallic Ni, Ru, Fe heterostructures as robust bifunctional electrocatalysts for overall water splitting / X. Li, X. Chen, C. Zhou, Q. Yue, H. Yuan, D. Xiao // Chemical Engineering Science. – 2021. – Vol. 424. – P. 130416.

[249] Zhang, L. Nickel foam supported NiO@Ru heterostructure towards high-efficiency overall water splitting / Z. Hu, H. Li, Q. Ren, Y. Qiu, J. Qu, S. Hu // ChemPhysChem. – 2021. – Vol. 22. – P. 1-8.

[250] Niu, S. Fabrication of uniform Ru-doped $NiFe_2O_4$ nanosheets as an efficient hydrogen evolution electrocatalyst / S. Li, J. Hu, Y. Li, Y. Du, X. Han, P. Xu // Chemical Communications. – 2019. – Vol. 55. – P. 14649-14652.

[251] Cen, J. Enhanced electrocatalytic overall water splitting over novel one-pot synthesized Ru–MoO_{3-x} and Fe_3O_4–NiFe layered double hydroxide on Ni foam / E. Jiang, Y. Zhu, Z. Chen, P. Tsiakaras, P.K. Shen // Renewable Energy. – 2021. – Vol. 177. – P. 1346-1355.

[252] Liu, G. Synthesis of RuNi alloy nanostructures composed of multilayered nanosheets for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution / W. Zhou, B. Chen, Q. Zhang, X. Cui, B. Li, Z. Lai, Y. Chen, Z. Zhang, L. Gu, H. Zhang // Nano Energy. – 2019. – Vol. 66. – P. 104173.

SAINT PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Manuscript copy

Kaneva Mariia Vitalievna

Layer-by-Layer synthesis of Pt(0), Ru(0) nanoparticles and hydrated double oxides containing Ir(III,IV), Rh(III) or Ru(IV) and a number of transition metals, and study of their practically important properties

Scientific specialization 1.4.15. Solid state chemistry

DISSERTATION
is submitted for the degree of Candidate of Chemical Sciences
Translation from Russian

Scientific supervisor:
Doctor of Chemical Sciences
Valeri P. Tolstoi

Saint Petersburg

2022

TABLE OF CONTENTS

INTRODUCTION..... 156

Chapter 1. LITERATURE REVIEW 164

1.1. Aqueous solutions of Pt(IV), Ru(III, IV), Rh(III) and Ir(IV) chlorides as reagents for the Layer-by-Layer synthesis of nanosized materials 164

1.2. Methods for Layer-by-Layer chemical assembly of nanomaterials using aqueous solutions of reagents 171

1.3. Physicochemical properties and synthesis methods of complex Ru(IV), Rh(III) and Ir(III, IV) oxides 177

1.4. Physicochemical properties and synthesis methods of Ru(0) and Pt(0) nanoparticles . 182

1.5. The main areas of practical application of thin-layer structures of noble metal compounds..... 186

Chapter 2. EXPERIMENTAL PART..... 189

2.1. Methods of substrate surface standardization 189

2.2. Methods for preparing reagent solutions..... 190

2.3. Successive ionic layer deposition technique 191

2.4. Physical methods for studying the synthesized compounds 193

2.5. Methods for studying the electrochemical properties of synthesized compounds..... 194

Chapter 3. EXPERIMENTAL RESULTS AND THEIR DISCUSSION 197

3.1. Layer-by-Layer synthesis of hydrated double oxides containing Ir(III,IV), Rh(III) or Ru(IV) and a number of transition metals..... 197

3.1.1. Synthesis of $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$ using $Cu(CH_3COO)_2$ solution and colloidal solution containing $IrO_x \cdot nH_2O$ nanoparticles as reagents..... 197

3.1.2. Synthesis of $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ using SnF_2 solution and colloidal solution containing $IrO_x \cdot nH_2O$ nanoparticles as reagents..... 203

3.1.3. Synthesis of $Rh_{0.2}MnO_y \cdot nH_2O$ using $Mn(CH_3COO)_2$ and $Na_3[Rh(OH)_6]$ solutions as reagents 208

3.1.4. Synthesis of $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ using $Mn(CH_3COO)_2$ solution and solution of $RuOHCl_3$ and NaClO salts mixture as reagents 211

3.1.5. Synthesis of $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ using $Ni(CH_3COO)_2$ solution and solution of $RuOHCl_3$ and NaClO salts mixture as reagents 216

3.2. Synthesis of Pt(0) and Ru(0) nanoparticles by successive ionic layer deposition 222

3.2.1. Synthesis of Pt(0) nanoparticles using Na_2PtCl_6 and $NaBH_4$ solutions as reagents 222

3.2.2. Synthesis of Ru(0) nanoparticles using $RuCl_3$ and $NaBH_4$ solutions as reagents .. 228

3.3. Synthesis of [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k* multilayers by successive ionic layer deposition method using $CoCl_2$, Na_2PtCl_6 and $NaBH_4$ solutions as reagents 234

3.4. Study of the platinum layers morphology obtained on the nickel surface in its contact with an H_2PtCl_6 aqueous solution as a result of galvanic replacement reaction 242

3.5. Study of practically important properties of the synthesized compounds 245

3.5.1. Examples of the use of platinum microscrolls as micromotors for movement in H_2O_2 aqueous solutions and substrates for obtaining Raman spectra under conditions of signal amplification by the surface 245

3.5.2. Study of the electrochemical properties of $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ and $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ nanolayers in the composition of supercapacitor electrodes with an electrolyte based on an Na_2SO_4 aqueous solution 249

3.5.3. Study of the electrocatalytic properties of $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$, $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$, [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k* nanolayers and Pt(0), Ru(0) nanoparticles in hydrogen and oxygen evolution reactions during water electrolysis in acidic and alkaline media..... 251

Main results and conclusions 265

Acknowledgements 268

List of abbreviations 269

References 270

INTRODUCTION

Currently, an important direction of preparative solids state chemistry is the development of new methods for the synthesis of nanoparticles and nanolayers of inorganic compounds, including noble metal compounds, which are widely used in the manufacture of electrochemical energy devices, catalysts, solar cells, gas and liquid sensors, thermal sensors, electrochromic and photochromic materials, etc. Due to their unique properties, they are used in the aerospace, automotive, chemical, energy, electrical and electronic industries, as well as in medicine.

The main problem of using noble metals in practice is their high cost. In this connection, numerous attempts are being made to reduce their consumption, including by using in various products not block noble metals, but various types of thin-layer and nano-sized ones. When creating such nanomaterials, one should also take into account the features of their synthesis; in particular, among the possible methods, preference is usually given to economically and energetically inexpensive and environmentally safe. It should be noted that many of the currently known synthesis strategies do not fully meet these requirements, so the problem of obtaining nanomaterials containing noble metals is still largely open.

It is noteworthy that over the past two decades, much effort has been made to develop new, more economical and reliable strategies for the synthesis of nanoparticles and nanolayers used in materials with tunable physicochemical properties as well as biochemical functionality. The recent integration of nanotechnology and materials science has led to the development of new nanocomposite materials with improved catalytic, electrical, optical, and other properties. Nanosized particles of various inorganic compounds have found worthy use in the composition of many nanomaterials due to their unique morphology and size-dependent properties, which differ significantly from their bulk counterparts. The main tasks of obtaining such nanomaterials are the substantiation of the conditions for their controlled synthesis and the creation of scientific foundations of technologies for the production of such nanomaterials as part of high-performance devices of various types.

An analysis of the literature in the field of preparative chemistry of such compounds shows that recently more and more attention has been paid to their so-called Layer-by-Layer (LbL) synthesis, including ones using solutions of reagents. Previously, using examples of the synthesis of many compounds, it was shown that the use of such approaches makes it possible

to more precisely control the morphological parameters of the deposited layers, carry out the synthesis under the mildest conditions, deposit coatings on substrates of complex shape, etc. One of the methods of LbL synthesis is the so-called successive ionic layer deposition (SILD) method, which makes it possible to perform synthesis by sequential and multiple treatment of substrates with metal salt solutions without the use of special polyelectrolyte solutions. This circumstance, in our opinion, opens up new possibilities for preparative chemistry. Moreover, earlier this method was actually not used to obtain coatings containing noble metals (with the exception of Au and Ag).

The aim of the work was to substantiate the conditions for LbL synthesis on the nickel surface (and titanium for a number of compositions) of hydrated oxides nanolayers containing Ir(III,IV), Rh(III) or Ru(IV) and one of the transition metals, as well as Pt(0), Ru(0) nanoparticles and the study of their practically important properties. The choice of these compounds was determined, on the one hand, by the great potential for their use in the composition of practically significant functional materials, and, on the other hand, by the lack of information in the scientific literature on the conditions for their LbL synthesis using specifically reagent solutions. An important part of the work was also the part devoted to the study of the features of obtaining thin-layer Pt(0) structures on the nickel surface using galvanic replacement reactions (GRR) during its interaction with an H_2PtCl_6 solution.

The following tasks were sequentially solved to achieve the aim of the work:

1. Development of new routes for the LbL synthesis of hydrated oxides containing Ir(III,IV), Rh(III) or Ru(IV) and one of the transition metals, as well as Pt(0), Ru(0) nanoparticles and multilayers with the general formula $[n\mathrm{Co(OH)_2}\text{-}m\mathrm{Pt}]k$.
2. Study of the peculiarities of obtaining Pt(0) layers on the nickel surface under GRR conditions during its interaction with a solution of H_2PtCl_6.
3. Study of the synthesized compounds using modern SEM, TEM, HRTEM, SPEM, EDX, XRD, XPS, etc. methods.
4. Study of the effects of LbL synthesis conditions on the morphology, composition, and other structural and chemical features of the synthesized compounds.

5. Investigation of practically important properties (electrocatalytic, electrochemical, etc.) of the synthesized compounds, and evaluation of the possibility of their application as highly efficient functional materials.

Scientific novelty

1. A method for $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$ and $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ nanolayers synthesis based on the use of a $IrO_x \cdot nH_2O$ colloidal solution as one of the reagents, and a solution of Cu(II) or Sn(II) salt as the second reagent is proposed and experimentally substantiated. It has been established that $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$ nanolayers on the titanium surface consist of nanocrystals with a size of 2-3 nm and a rutile-like crystal structure, while $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ nanolayers are amorphous.

2. Methods for the LbL synthesis of hydrated oxides $A_xMnO_y \cdot nH_2O$ [A = Ru(IV) or Rh(III)] based on the use of a Mn(II) salt as one of the reagents and an alkaline solution of RuO_4 or $Na_3[Rh(OH)_6]$ as the second, and a method for the synthesis of $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$, based on the use of a RuO_4 solution and a Ni(II) salt solution, were proposed and experimentally substantiated. It has been shown for the first time that $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ nanolayers synthesized on the nickel surface are formed by a set of nanocrystals with a nanosheet morphology and a crystal structure of birnessite, while $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ nanolayers are formed by nanoparticles with a similar morphology, but are amorphous. Their heating in argon at a temperature of 200°C leads to the appearance of a crystal structure similar to the trigonal structure of NiOOH, and the nanosheets become perforated with pores of about 1 nm in size after such treatment.

3. It has been shown that layer of the Ru^0_x-$RuO_y \cdot nH_2O$ nanocomposite is formed, consisting of flat globules of hydrated Ru(III,IV) oxide with planar dimensions of about 100 nm and Ru(0) nanoparticles 5-9 nm in size, upon treatment of the oxidized nickel surface by the SILD method using aqueous solutions of $RuCl_3$ and $NaBH_4$.

4. For the first time, the effect of the formation of partially formed microscrolls with walls 120-140 nm thick, consisting of Pt(0) nanocrystals, was discovered on the surface of polished nickel samples after its treatment in an H_2PtCl_6 solution under the conditions of the GRR. These microscrolls can be removed from the surface as a result of

successive treatment of the sample in KOH and HCl solutions, and at the same time, in an aqueous suspension and after its drying, they basically retain their morphology.

5. It has been shown for the first time that multilayers of $Co(OH)_2$ composites with the morphology of nanosheets and Pt(0) nanoparticles are formed on the nickel surface as a result of its treatment by the SILD method in accordance with special programs using solutions of $CoCl_2$ and $NaBH_4$, as well as Na_2PtCl_6 and $NaBH_4$. Moreover, by changing the synthesis program, it is possible to change the morphology of the synthesized multilayers in a wide range and, thereby, a number of their practically important properties.

6. It has been established for the first time that nanolayers of $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$ and $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ on the titanium surface can exhibit highly efficient electrocatalytic properties in the Oxygen Evolution Reaction (OER) during water electrolysis in the acidic region. Nanolayers of Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ and multilayers of [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k* on the nickel foam surface, as well as Pt(0) microscrolls on the nickel surface, exhibit similar properties in the Hydrogen Evolution Reaction (HER) during water electrolysis in the alkaline region. Nanolayers of $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ and $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ on the nickel foam surface exhibit the properties of electrochemically active elements in the composition of supercapacitor electrodes with an electrolyte based on Na_2SO_4. It was also shown for the first time that Pt(0) microscrolls on the nickel surface can be used as substrates in recording Raman spectra with amplification of the useful signal by the surface with a gain of 10^5-10^6. Such microscrolls, separated from the nickel surface, can be used as micromotors that perform rotational or translational movements in H_2O_2 solutions.

Practical significance

As a result of the work, a number of practically significant results were obtained. The efficiency of using $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$ and $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ nanolayers on the titanium surface, as electrocatalysts in OER during the water electrolysis in the acidic region, has been demonstrated. The possibility of using Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ and [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k* nanolayers synthesized by the SILD method on the nickel foam surface, and Pt(0) microscroll layers obtained on the polished nickel foil surface under GRR conditions has been shown as

electrocatalysts in HER during the water electrolysis in the alkaline region. Nanolayers of $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ and $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ synthesized by the SILD method on the nickel foam surface, can be used as electrochemically active elements in the composition of supercapacitor electrodes with an electrolyte based on Na_2SO_4. The use of Pt(0) microscrolls on the surface of polished nickel foil as substrates for recording Raman spectra with amplification of the useful signal by the surface has been shown. Such microscrolls, separated from the nickel surface, have found application as micromotors that perform rotational or translational movements in an H_2O_2 solution.

The defended statements

1. The use as one of the reagents of an alkaline aqueous solution of RuO_4 or $Na_3[Rh(OH)_6]$ or a $IrO_x \cdot nH_2O$ colloidal solution in the LbL synthesis makes it possible to obtain a wide range of hydrated complex oxide nanolayers of the noted noble metals with a number of transition metals, including $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$, $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$, $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$, $Rh_{0.2}MnO_y \cdot nH_2O$ and $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$.

2. Synthesis conditions using the SILD method for nanocomposite layers with the general formula Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$, including multiple and alternate treatment of the substrate with $RuCl_3$ and $NaBH_4$ solutions.

3. Experimental results and a model of the formation of partially formed Pt(0) microscrolls with walls consisting of nanoparticles forming a porosity gradient over their thickness as a result of interaction the polished nickel surface with an H_2PtCl_6 solution under the GRR conditions.

4. Synthesis of multilayers series containing $Co(OH)_2$ nanolayers and Pt(0) nanoparticles can be performed by the SILD method using $CoCl_2$, Na_2PtCl_6, and $NaBH_4$ solutions as reagents and various programs for processing substrates, including programs that can be characterized by the simplest general formula [nCo(OH)$_2$-mPt]k, where n, m, and k are simple integers denoting the number of SILD cycles during the synthesis of each of the compositions (values n and m) and the number of their repetitions (value k). Moreover, by changing the values of n, m and k, it is possible to obtain multilayers with different

morphology and with different electrocatalytic properties and choose the optimal ones among them.

5. Nanolayers of $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$ and $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ on the titanium surface can exhibit highly efficient electrocatalytic properties in the OER during water electrolysis in the acidic region. Nanolayers of Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ and [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k* composites on the nickel foam surface, as well as Pt(0) microscrolls on the nickel surface, exhibit similar properties in the HER during water electrolysis in the alkaline region. Nanolayers of $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ and $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ on the nickel foam surface exhibit the properties of electrochemically active elements in the composition of supercapacitor electrodes with an electrolyte based on Na_2SO_4. Layers of Pt(0) microscrolls on the nickel surface can be used as substrates in recording Raman spectra with amplification of the useful signal by the surface with a gain of 10^5-10^6. Such microscrolls, separated from the nickel surface, can be used as micromotors that perform rotational or translational movements in H_2O_2 solutions.

Work approbation

The results of the dissertation work were published in five articles in peer-reviewed scientific journals:

1. Tolstoy V.P., Kaneva M.V., Fedotova N., Levshakova A., Low temperature synthesis of $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanocrystals by successive ionic layer deposition and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction during water splitting in acidic medium. Ceramics International. 2020. Vol. 46 (12). P. 20122-20128. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.087 (Q1 jounal).
2. Tolstoy V.P., Kaneva M.V., Lobinsky A.A., Koroleva A.V., Direct successive ionic layer deposition of nanoscale iridium and tin oxide on titanium surface for electrocatalytic application in oxygen evolution reaction during water electrolysis in acidic medium // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 834. P. 155205. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155205 (Q1 jounal).
3. Kaneva M.V., Tolstoy V. P. The “rolling up” effect of platinum layer obtained on nickel surface by interaction with solution of H_2PtCl_6 and its electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water electrolysis in alkaline medium // Nanosystems:

physics, chemistry, mathematics. 2021. Vol. 12(5). P. 630-633. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-5-630-633.

4. Kaneva M.V., Reveguk A.A., Tolstoy V.P., SILD-preparation of nanostructured Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ thin films: Effect of deposition cycles on electrocatalytic properties // Ceramics International. 2022. Vol. 48(8). P. 11672-11677. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.025 (Q1 jounal).
5. Kaneva M.V., Gulina L.B., Tolstoy V.P., Pt nanoparticles synthesized by successive ionic layers deposition method and their electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water splitting in the acidic medium // Journal of Alloys and Compounds. 2022. Vol. 901. P. 163640. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163640 (Q1 jounal).

The results were reported in the following scientific conferences:

1. Kaneva M.V., Gulina L.B., Tolstoy V.P., Nanoscale iridium and tin oxide on titanium surface as electrocatalyst in oxygen evolution reaction during water electrolysis in acidic medium, **XXXI European congress "Nanomaterials and Materials Engineering"**, Paris, France, 12 February 2020 (oral presentation).
2. Kaneva M.V., Tolstoy V.P., Synthesis of $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanocrystals by successive ionic layer deposition and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction during water splitting in acidic medium, **Science SPbU – 2020**, Saint Petersburg, 25 December 2020 (poster presentation).
3. Tolstoy V. P., Kaneva M. V., Kuklo L. I., Batishcheva E. V., New highly efficient electrocatalysts for reactions of hydrogen and oxygen evolution during water electrolysis, synthesized by the SILD method, **II Russian Conference with international participation "Hydrogen. Technology. Future"**, Tomsk, October 25-27, 2021 (oral presentation).
4. Kaneva M. V., Tolstoy V. P., SILD synthesis of Ru^0 nanoparticles and nanolayers of complex oxides $M_xRuO_y \cdot nH_2O$ [M = Fe(III), Cu(II), Mn(IV), etc.] and their electrocatalytic properties in water splitting reaction during electrolysis in alkaline region, **II International Symposium "Chemistry for Biology, Medicine, Ecology and Agriculture" ISCHEM 2021**, Saint Petersburg, December 8-9, 2021 (oral presentation).
5. Kaneva M. V., Tolstoy V. P., Sols of iridium (III) and ruthenium (IV) oxides as reagents for the layer-by-layer synthesis of electrocatalysts for water splitting reactions during

electrolysis, **VI International Conference of the CIS countries "Sol-gel synthesis and study of inorganic compounds, hybrid functional materials and dispersed systems" "SOL-GEL 2020"**, Samarkand, Uzbekistan, October 11-15, 2021 (absentee participation).

6. Tolstoy V. P., Kaneva M. V., Batishcheva E. V., Meleshko A. A., New electrocatalysts for the reactions of hydrogen and oxygen evolution during the electrolysis of water in acidic and alkaline solutions, **IX Russian Conference with international participation "Fuel cells and power plants based on them"**, Chernogolovka, Moscow region, June 20-23, 2022 (invited presentation).

The personal contribution of the author

The author independently conducted experiments on the synthesis of compounds, performed the interpretation of the results of their study by various physical methods, took an active part in the discussion and formulation of conclusions, presented the results at conferences, seminars of the department, participated in writing articles.

Structure of the work:

The dissertation is presented on 142 pages of typewritten text, consists of an introduction, three chapters, main results and conclusions, a list of references and contains 64 figures, 10 tables and 252 references.

Chapter 1. LITERATURE REVIEW

1.1. Aqueous solutions of Pt(IV), Ru(III, IV), Rh(III) and Ir(IV) chlorides as reagents for the Layer-by-Layer synthesis of nanosized materials

Platinum (IV) chloride. The most commonly used reagents in platinum chemistry are complex chlorides H_2PtCl_6, H_2PtCl_4 and their salts of alkaline and alkaline earth elements [1-3]. It is noted that during the hydrolysis of Pt(IV) chlorocomplexes in aqueous solutions, aquachloride, hydroxoaquachloride, and hydroxochloride complexes of various compositions can be formed. Table 1.1 lists the main hydrolysis products of Pt(IV) chlorocomplexes formed in aqueous solutions at various pH values [4].

Table 1.1 – The hydrolysis products of Pt(IV) chloride complexes are in equilibrium at different pH values of the solution [4]

Hydrolysis conditions	Composition of the complex
> 3 M HCl	$[PtCl_6]^{2-}$
0,1-3 M HCl	$[PtCl_6]^{2-}$
0,05 M HCl	20% $[PtOHCl_5]^{2-}$, 80% $[PtCl_6]^{2-}$
0,01 M HCl	$[PtOHCl_5]^{2-}$, $[Pt(OH)_2Cl_4]^{2-}$
pH = 7-13	$[Pt(OH)_5Cl]^{2-}$
0,1 M NaOH	$[Pt(OH)_6]^{2-}$

In another study [5], it is reported that the chloride complex $[PtCl_6]^{2-}$ does not undergo noticeable hydrolysis when preparing an aqueous solution. Potentiometric measurements carried out for a solution with a concentration of 0.5×10^{-3} M showed that the proportion of uncoordinated Cl^- ions did not exceed 5% of the total amount of chloride ions in the complex and practically did not change during the day.

The results of the study of kinetic parameters showed a low rate of the substitution reaction of chloride ligands for hydroxyl ones [4, 6, 7]. Table 1.2 lists the acid dissociation constants of some platinum aquachloride complexes [4].

Table 1.2 – Values of acid dissociation constants of Pt(IV) chloride complexes [4]

Reactions in solution	Dissociation constant, t = 25-50°C
$[Pt(H_2O)Cl_5]^- \leftrightarrow [PtOHCl_5]^{2-} + H^+$	5,0
$[Pt(H_2O)_2Cl_4] \leftrightarrow [Pt(H_2O)(OH)Cl_4]^- + H^+$	4,2
$[Pt(H_2O)(OH)Cl_4]^- \leftrightarrow [Pt(OH)_2Cl_4]^{2-} + H^+$	6,2

In a number of works [6, 8, 9], it is noted that the $[PtCl_6]^{2-}$ complex in concentrated alkali at room temperature is characterized by a slow substitution process (the half-life can reach one day) with the formation of a mixture of hydroxochloroplatinates $[PtCl_n(OH)_{6-n}]^{2-}$ (n = 1-6). However, due to the kinetic inertness of the $[PtCl(OH)_5]^{2-}$ form, almost no complete substitution product, namely, the $[Pt(OH)_6]^{2-}$anion, is formed in the solution. At the same time, it is noted that prolonged boiling of an alkaline solution of $[PtCl_6]^{2-}$ can lead to the quantitative formation of the $[Pt(OH)_6]^{2-}$ complex. Unlike other platinum metals, all Pt(IV) hydrolysis products are soluble in water, even those obtained by boiling. The low rate of alkaline hydrolysis of platinum complexes at room temperature was the basis for many methods, including the separation of platinum and other noble metals in a mixture [6, 10].

Unlike Pt(IV) compounds, Pt(II) complex chlorides undergo hydrolysis more easily. At room temperature, the hydrolysis process begins at pH = 5-7, and when the solution is boiled at pH about 3, it is accompanied by the formation of insoluble products [4]. Also, it is noted that in an excess of alkali, $[PtCl_4]^{2-}$ hydrolyzes with the formation of $[Pt(OH)_4]^{2-}$ anions, however, the rate of intermediate stages is low, and therefore the complete conversion of $[PtCl_4]^{2-}$ to $[Pt(OH)_4]^{2-}$ can last more than a week [11].

Ruthenium (III, IV) chlorides. Often, in many studies requiring the use of solutions of ruthenium compounds, solutions of Ru(III) and Ru(IV) chlorides, as well as various organometallic compounds are used [12, 13].

It is known that Ru(III,IV) compounds are hydrolyzed in aqueous hydrochloric acid solutions, resulting in the formation of ions of different composition depending on the pH of the solution. The study of equilibrium in solutions of Ru(IV) chloride complexes has been the subject of many studies [4, 14]. $[Ru(OH)_2]^{2+}$, $[Ru(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ru(OH)_2Cl_2(H_2O)_2]^0$, $[Ru(OH)_2Cl_2]^0$, $[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$ and $[RuCl_6]^{2-}$ complex compounds were found in such

solutions, and also calculated the corresponding constants (Table 1.3). It was shown that the $[RuCl_6]^{2-}$ complex anion undergoes aquatation, the resulting products are ionized to form monomeric hydroxochloride forms [4].

Table 1.3 – The values of equilibrium constants of Ru(IV) hydroxochloride complexes [4]

Reactions in solution	Equilibrium constant, t = 25°C
$[Ru(OH)_2]^{2+} + 2Cl^- \leftrightarrow [Ru(OH)_2Cl_2]^0$	-
$[Ru(OH)_2Cl_2]^+ + 2Cl^- \leftrightarrow [Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$	0,23
$[Ru(OH)_2Cl_3]^- + Cl^- \leftrightarrow [Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$	2,28

In addition, studies were carried out aimed at studying the equilibria in solutions of Ru(III) chloride complexes. It has been established that in such solutions, depending on the concentration conditions, aquachloride complexes of the composition $[Ru(H_2O)_nCl_{6-n}]^{3-n}$ are formed. Some of these complexes and the equilibrium constants are given in Table 1.4 [4].

Table 1.4 – Values of equilibrium constants of Ru(III) chloride complexes [4]

Reactions in solution	Equilibrium constant, t = 25°C
$[Ru(H_2O)_5Cl]^{2+} + Cl^- \leftrightarrow [Ru(H_2O)_4Cl_2]^+$	≈ 3,0
$[Ru(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^- \leftrightarrow [Ru(H_2O)_3Cl_3]$	2,7
$[Ru(H_2O)_3Cl_3] + Cl^- \leftrightarrow [Ru(H_2O)_2Cl_4]^-$	0,8
$[Ru(H_2O)_2Cl_4]- + Cl^- \leftrightarrow [Ru(H_2O)Cl_5]^{2-}$	≈ 0,14
$[Ru(H_2O)Cl_5]^{2-} + Cl^- \leftrightarrow [RuCl_6]^{3-}$	≈ 0,1

It is noted [4] that in solutions where the concentration of HCl does not exceed 3 M, partial hydrolysis reactions may occur:

$$[RuCl_n]^{3-n} + H_2O \leftrightarrow [Ru(OH)Cl_{n-1}]^{3-n} + H^+ + Cl^-$$

The results of studying the kinetics and mechanism of exchange of chloride ions in Ru(III) complexes showed that with a decrease in the number of chloride ions in the coordination sphere, the rate constants of their aquatation decrease [4].

When heated or under the action of alkalis or ammonia, an aqueous solution of ruthenium chlorides is hydrolyzed, releasing a finely dispersed hydrated oxide [14].

It is known about the effect of strong oxidizing agents on solutions containing ruthenium. Namely, such oxidizing agents as NaClO, $KMnO_4$, HIO_4 are capable of oxidizing Ru(III,IV) to RuO_4 under certain conditions [14, 15, 16]. Ruthenium tetroxide is a strong oxidizing agent; it is reduced under the action of HCl to Ru (IV) [14, 15].

Rhodium (III) chloride. Traditional starting reagents in the chemistry of rhodium are its chloride complexes (Rh(III) chloride and sodium hexachlororhodiaate(III) hydrate) [17, 18]. Depending on the concentration and other conditions, Rh(III) complex chlorides can exist as cationic, neutral, or anionic chlorocomplexes. The entire range of Rh(III) aquachlorocomplexes with the composition $[RhCl_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$ (n = 1-6) was identified and the formation constants of these complexes were obtained (Table 1.5) [6, 19]. It was shown that in acidic and neutral media hydrolysis proceeds predominantly with the formation of complexes with the number of chloride ligands from 2 to 6, but complete replacement of chloride ligands by water does not occur.

Table 1.5 – Values of formation constants of Rh(III) aquachloro complexes [6, 19]

Complex	Formation constants, t = 25°C
$[RhCl(H_2O)_5]^{2+}$	$2{,}8\cdot10^{2}$
$[RhCl_2(H_2O)_4]^{+}$	$3{,}5\cdot10^{4}$
$[RhCl_3(H_2O)_3]$	$8{,}3\cdot10^{5}$
$[RhCl_4(H_2O)_2]^{-}$	$1{,}2\cdot10^{7}$
$[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$	$4{,}6\cdot10^{8}$
$[RhCl_6]^{3-}$	$2{,}7\cdot10^{8}$

It is noted that aquachlor complexes are characterized by acidic properties, and the hydrolysis process, which proceeds through the aquatation of the initial particle and begins at a pH value of more than 2.9, can be written as follows [4, 6]:

$$[RhCl_6]^{3-} + nH_2O \rightarrow [Rh(H_2O)_{n-1}OHCl_{6-n}] + nCl^{-} + H^{+}$$

Some acid dissociation constants of Rh(III) chloroaqua complexes were presented in [4] (Table 1.6).

Table 1.6 – Values of dissociation constants of Rh(III) chloride complexes [4]

Equilibrium	Dissociation constant, t = 55°C
$[Rh(H_2O)Cl_5]^{2+} \leftrightarrow [RhOHCl_5]^{3-} + H^+$	7,3 ± 0,1
$[Rh(H_2O)_2Cl_4]^- \leftrightarrow [Rh(H_2O)(OH)Cl_4]^{2-} + H^+$	6,0 ± 0,1
$[Rh(H_2O)_3Cl_3]^- \leftrightarrow [Rh(H_2O)_2(OH)Cl_3]^- + H^+$	4,8 ± 0,1

In alkaline solutions, the replacement of the chloride ion by the hydroxyl anion occurs at a relatively higher rate. In addition, when alkali metal hydroxides are added to aqueous solutions of Rh(III) chlorocomplexes, a gradual precipitation of rhodium (III) hydroxide is observed at pH values of 5–10 [20].

However, precipitation does not occur during the interaction of chloro complexes with strongly alkaline solutions (C ≥ 1 M), but the color of the solution changes due to the formation of the complex $[Rh(OH)_6]^{3-}$ [21]. This phenomenon can be explained by the fact that in such solutions there is an equilibrium $[Rh(H_2O)(OH)_5]^{2-} + OH^- \leftrightarrow [Rh(OH)_6]^{3-} + H_2O$, which shifts in one direction or another with varying concentration alkali. It is noted that the $[Rh(H_2O)(OH)_5]^{2-}$ particle is more reactive, since its charge is less, which helps to reduce the Coulomb interaction between the reacting anions; in addition, it contains a water molecule, which can be replaced to the corresponding metal-containing anion [6]. In the case of a decrease in the concentration of alkali, the proportion of aquahydrox complexes in equilibrium increases, therefore, the polycondensation reaction is accelerated and precipitation of Rh(III) hydroxide is observed. Thus, the rate of the polycondensation process is several times lower than the rate of substitution of chloride ligands for hydroxide ones at a sufficiently high alkali concentration in the solution.

Of particular interest for research are rhodium hydroxo complexes in higher oxidation states, which are obtained in concentrated aqueous solutions of alkalis with the addition of various oxidizing agents: O_3, BrO^-, ClO^-, $S_2O_8^{2-}$. Depending on the conditions, the final oxidation products are either Rh(III) superoxo complexes or a rhodium(VI) oxohydroxo complex of the composition $[RhO_2(OH)_4]^2$, and Rh(IV) complexes presumably are intermediate compounds [6, 22, 23]. The authors suggest that, in addition to oxidation, the formation of polynuclear complexes with bridging hydroxo- and superoxo ligands can be

observed in the system. Nevertheless, they experimentally demonstrated the possibility of oxidizing Rh(III) to Rh(VI).

Iridium (III, IV) chlorides. Complex chlorides Ir(III) and (IV) and their salts of the X_3IrCl_6 and X_2IrCl_6 types, where X = H^+, Na^+, K^+, NH^+, etc., are of the greatest importance for analysis and research [24]. X_2IrCl_6 compounds are isomorphic to similar platinum (IV) compounds and are close to them in some properties. In aqueous dilute solutions, complex iridium chlorides are easily hydrolyzed upon heating to form insoluble products [4].

The equilibria in solutions of iridium (IV) chloride complexes have been well studied [4, 25]. Depending on the pH of the solution, chloroaquacomplexes and hydroxochloride complexes of various compositions are formed (Table 1.7). At a concentration of HC1 > 3 M, the $[IrCl_6]^{2-}$ ions predominate in the solution; in a neutral solution of iridium (IV) chloride complexes, there are two hydroxochloride complexes $[Ir(OH)_2Cl_4]^{2-}$ and $[Ir(OH)_4Cl_2]^{2-}$.

Table 1.7 – Composition of products of aquatization and hydrolysis of iridium (III, IV) chloride complexes (t = 25°C) [4, 25]

Hydrolysis conditions	Ir(IV) complex compound	Ir(III) complex compound
> 3M HCl	$[IrCl_6]^{2-}$	$[IrCl_6]^{3-}$
3-0,1 M HCl	$[IrCl_6]^{2-}$	$[IrCl_5(H_2O)]^{2-}$
0,05-0,01 M HCl	$[IrCl_6]^{2-}$ $[Ir(OH)_2Cl_4]^{2-}$	$[Ir(H_2O)_2Cl_4]^{-}$ $[Ir(OH)_2Cl_4]^{3-}$
pH = 7	$[Ir(OH)_2Cl_4]^{2-}$	$[Ir(OH)_2Cl_4]^{3-}$ $[Ir(H_2O)_2Cl_4]^{-}$
pH = 13	$[Ir(OH)_4Cl_2]^{2-}$ $[Ir(OH)_6]^{2-}$ $IrO_2 \cdot 2H_2O$	$[Ir(OH)_4Cl_2]^{3-}$ $[Ir(OH)_6]^{3-}$
> 0,1 M NaOH	Reduction to Ir(III) $IrO_2 \cdot 2H_2O$	$Ir_2O_3 \cdot xH_2O$

Alkaline hydrolysis of Ir(IV) chlorocomplexes is widely used to prepare amorphous iridium oxide ($IrO_x \cdot nH_2O$), an active catalyst for water electrooxidation [26]. It is assumed that upon boiling of alkaline solutions, iridium chlorocomplexes are transformed into the

$[Ir(OH)_6]^{2-}$ anion, and spontaneous reduction of the $[IrCl_6]^{2-}$ chloride complex to $[IrCl_6]^{3-}$ can also occur [4, 14]. Various mechanisms of the reduction reaction have been proposed [4, 14, 25]:

$$4[IrCl_6]^{2-} + 2H_2O \leftrightarrow 4[IrCl_6]^{3-} + O_2 + 4H^+$$
$$4[IrCl_6]^{2-} + 4OH^- \leftrightarrow 4[IrCl_6]^{3-} + O_2 + H_2O$$
$$4[IrCl_6]^{2-} + 2Cl^- \leftrightarrow 4[IrCl_6]^{3-} + Cl_2.$$

It is noted that 1/4 mole of oxygen is released for each mole of hexachloroiridate (IV). Then the inner coordination sphere of the complex changes (most rapidly upon heating) with the formation of a yellow-green solution of hydroxoiridate (III), which is oxidized with oxygen to form colorless solutions of $[Ir(OH)_6]^{2-}$. The reduction reaction proceeds instantaneously and the two subsequent reactions proceed slowly [25]. Further heating leads to the formation of colloidal particles of $IrO_x \cdot nH_2O$.

Analyzing the available data for complex chlorides of a number of noble metals (Pt, Ru, Rh, Ir), it is worth noting the different rates of hydrolysis of the considered complexes, i.e. substitution of chloride ligands for hydroxyl ones. The process of polycondensation proceeding with the formed hydroxo complexes of metals is observed to varying degrees in almost all cases considered, except for Pt(IV) compounds. In the case of Rh(III) and Ru(III, IV) chlorocomplexes, there is no need to maintain a high temperature to initiate the polycondensation process. However, in strongly alkaline solutions ($C \geq 1$ M) of Rh(III) salts, $[Rh(OH)_6]^{3-}$ and a number of polynuclear complexes are formed. Thus, Rh(III) complexes are unique objects for studying and creating new materials based on it. Heating alkaline (pH = 13) solutions containing $[Ir(OH)_6]^{2-}$ to a temperature of 90°C leads to the formation of sols of hydrated iridium oxide ($IrO_x \cdot nH_2O$). Hydrolysis processes involving iridium compounds are complicated by a spontaneous transition between two oxidation states (3+ and 4+) depending on the pH of the solution. In addition, of particular interest are ruthenium and rhodium compounds in higher oxidation states, which can be easily synthesized in the laboratory and used in the development of various methods for the synthesis of composite materials.

1.2. Methods for Layer-by-Layer chemical assembly of nanomaterials using aqueous solutions of reagents

In recent years, the methods of LbL chemical assembly have been relatively widely used in the synthesis of inorganic, organic and hybrid inorganic and organic compounds layers. Such methods are based on successive adsorption reactions of reagents on the substrate surface and removal of their excess and reaction products, as a result of which nanolayers of controlled composition and thickness are formed on it [27]. Multiple repetition of the noted adsorption processes leads to an increase in the thickness of such layers in proportion to the number of treatment cycles.

According to [28], LbL chemical assembly methods are usually classified into three main groups depending on the reagents used (Figure 1.1).

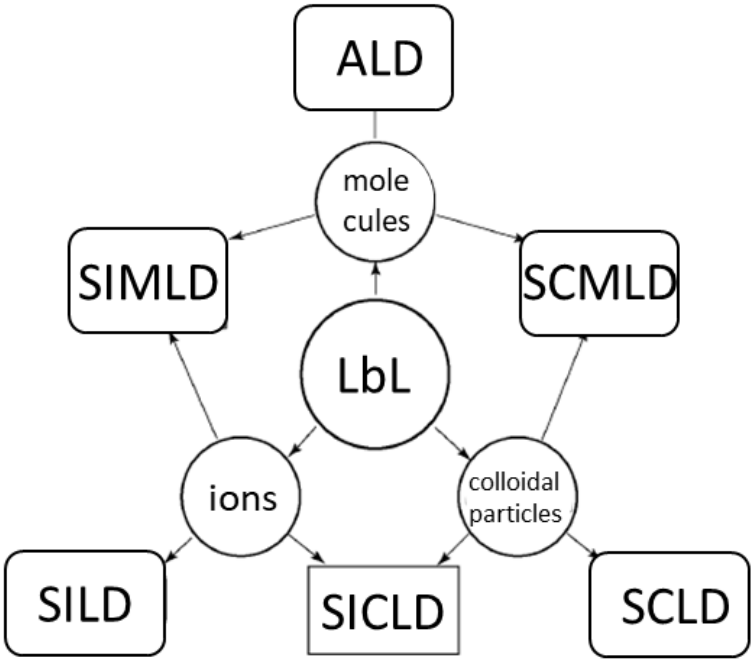

Figure 1.1 – Classification of LbL methods. ALD – atomic layer deposition, SILD – successive ionic layer deposition, SCLD – successive colloidal layer deposition, SIMLD – successive ionic-molecular deposition, SCMLD – successive colloidal-molecular layer deposition, SICLD – successive ionic-colloidal layer deposition [28]

The first method of synthesis, which uses reagents in molecular form, is defined as atomic layer epitaxy (ALE) or other variant atomic layer deposition (ALD). In the case of using colloidal solutions, successive colloidal layer deposition (SCLD) takes place, and in the case of synthesis using electrolyte solutions, successive ionic layer deposition (SILD) takes place. At the same time, if electrolyte solutions and molecules in the gas or liquid phases are used as reagents in LbL synthesis, then this method can be logically characterized as successive ionic-molecular deposition (SIMLD), if molecules and colloidal solutions are called successive colloidal - molecular layer deposition (SCMLD), and if electrolyte solutions and colloidal solutions - successive ionic-colloidal layer deposition (SICLD). Meanwhile, it should be noted that this classification and terminology is accepted, basically, only in Russian-language literature. While as a rule, the terms LbL synthesis and Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR), as well as Successive Ioinic Layers Deposition (SILD) are used in the English-language literature. Moreover, all these terms refer to syntheses using solutions of both salts and colloidal particles. However, there are some differences in these terms that should be noted. When talking about LbL synthesis, it means that a polyelectrolyte solution is used as one of the reagents. In what follows, when presenting the experimental material, we will mainly use the term SILD.

The works of S. I. Koltsov and V.B. Aleskovskii in the mid-1960s provided fundamental results in the field of LbL synthesis by the ALD method and demonstrated the possibility of synthesizing nanolayers of inorganic compounds on the surface of a wide range of substrates as a result of irreversible and sequential adsorption reactions of gaseous volatile reagents [29, 30]. In the process of synthesis, low molecular weight and gaseous volatile reagents react with the functional groups of the substrate surface, resulting in the formation of covalent bonds and the formation of a layer whose thickness is limited by the “self-saturation” effect [31, 32]. Obviously, a relatively narrow range of layers deposited under these conditions imposed some restrictions on the application of the method, which significantly affected its further development.

Currently, more and more attention is paid to the synthesis of nanolayers using true and colloidal solutions as reagents, the components of which, when interacting on the surface of the substrate, form sparingly soluble compounds. For the first time, LbL synthesis using colloidal solutions was carried out by D. Kirkland [33] and R. Iler [34]. Synthesis conditions involving cations and anions from solutions were independently described using the example

of obtaining ZnS and MnO_2 layers in the patents of J. Nicolau [35] and V.P. Tolstoy [36] with collaborators.

It should be noted that the SILD method has taken its rightful place among all liquid-phase methods for the synthesis of layers of various compounds due to a rather simple scheme of synthesis and its implementation under conditions of the so-called "soft chemistry". This method is based on carrying out successive multiple adsorption reactions of cations and anions from electrolyte solutions, which form a layer of a sparingly soluble compound on the substrate surface during interaction.

SILD method often consists of four successive stages: 1) adsorption of ions from a solution of the first reagent; 2) washing from excess reagent, 3) adsorption of counter-ions from the solution of the second reagent and the interaction of adsorbed reagents and 4) repeated washing from excess reagent and reaction products (Figure 1.2) [27]. At the first stage, cations are adsorbed on the substrate surface with the formation of a double electric layer, where cations form the inner positive layer, and counterions from the solution form the outer one. At the stage of washing, the excess of adsorbed ions is removed from the surface. At the third stage, as a result of the introduction of counter-ions into the system, a sparingly soluble compound is formed. At the last stage in the washing process, excess unreacted ions are removed from the surface. The theoretical thickness of the layer synthesized in one cycle of SILD is one monolayer. Multiple repetition of SILD cycles makes it possible to obtain thin layers of a given composition.

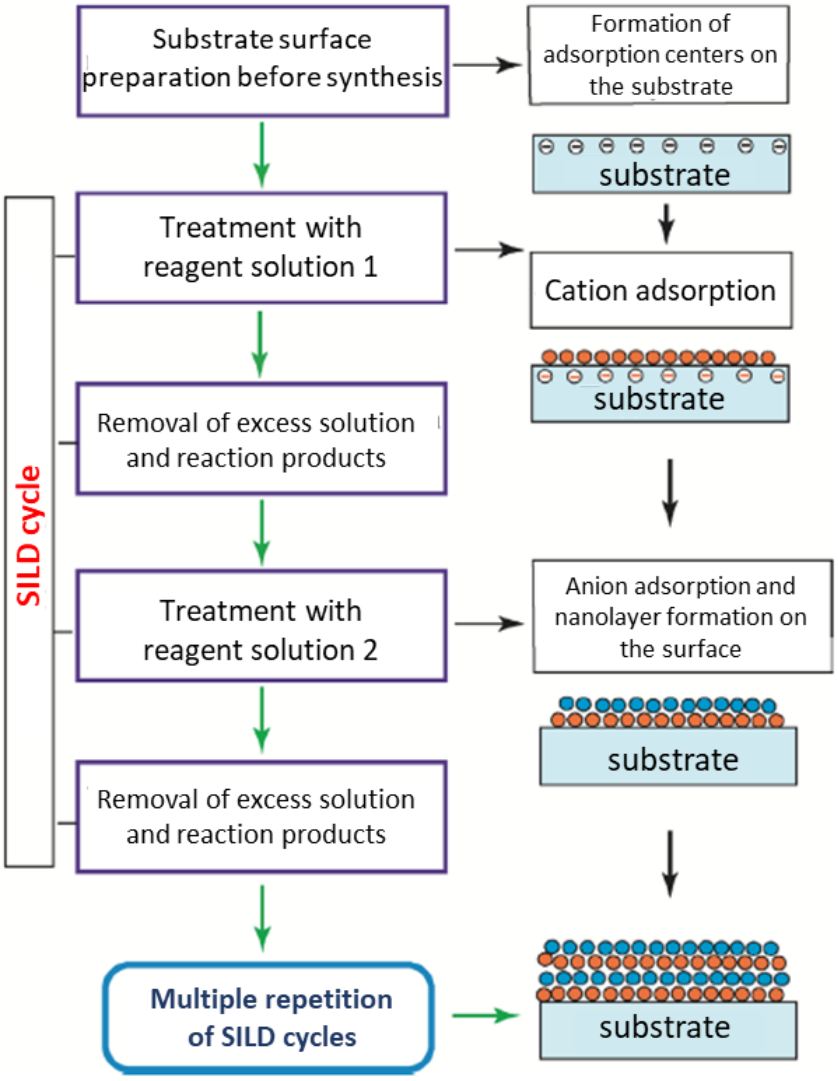

Figure 1.2 – Scheme of the sequence of substrate treatments with reagents and washing liquids in the course of synthesis by the SILD method [27]

The overall reaction of layer formation on the surface in this case has the form:

$$M_1A_1 + M_2A_2 \rightarrow M_2A_1(s)\downarrow + M_1A_2,$$

where M - cation (for example, Ag^+, Au^+, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, etc.), A - anion (for example, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, S^{2-}, etc.).

It should be taken into account that the noted features of the synthesis by the SILD method can be realized with the participation of numerous chemical reactions for the formation of sparingly soluble compounds. In this regard, SILD methods are classified into several subgroups in accordance with the main types of cation and anion reactions in solutions [27]. The first group consists of methods based on reactions occurring on the surface without changing the degree of oxidation of adsorbed cations and anions during their interaction. One

such example is the synthesis of a CdS layer [37]. During the interaction of adsorbed Cd^{2+} aqua complexes with HS^- anions, water molecules are replaced from the coordination sphere of cadmium cations and a relatively strong Cd–S chemical bond arises. After the drying step, a water molecule is removed from the surface and a layer of anhydrous CdS is formed.

The second group consists of methods that include redox processes, in particular, reactions in which the adsorbed cation is oxidized ($Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$) [38], the adsorbed cation is reduced ($Ag^{+} \rightarrow Ag^{0}$) [39], the adsorbed anion is reduced ($Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$) [27], etc. In these cases, the molecules or ions of the oxidizing agent and reducing agent, which take part in the reaction and are in solution, are not included in the synthesized layer. However, the opposite situation is also possible when the sparingly soluble compound directly consists of ions adsorbed at the first stage, as well as molecules or ions of an oxidizing agent and a reducing agent. For example, in the course of the redox reaction ($Sn^{2+} + MoO_4^{2-} \rightarrow Sn_xMoO_y$), a multicomponent nanolayer is formed on the substrate surface, which is the product of chemical transformations of the first reagent and the oxidizing reagent [40].

The last group includes peculiar "coupled" reactions of SILD. At the same time, a redox reaction and an adsorption reaction of other cations or anions proceed simultaneously on the surface with the formation of a sparingly soluble compound. For example, when an adsorbed Ce^{3+} layer is treated with a solution containing H_2O_2 and OH^-, reactions $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ and adsorption of H_2O_2 and OH^- occur with the formation of a $Ce(OH)^{4-}_x(OOH)_x$ nanolayer [41].

As the results of the noted experimental works show, at the first stage of developing the methods for the synthesis of the new compounds, the main tasks are to determine the optimal values of the concentration and pH of reagent solutions and the choice of their compositions. When choosing such conditions, in particular, one can use the main provisions of LbL deposition, which were formulated earlier when working out the conditions for the synthesis of nanolayers by the ALD method using gaseous inorganic compounds as reagents [42]. Thus, it was noted that in LbL it is necessary to choose the conditions for the occurrence of irreversible reactions between low molecular weight reagents and functional groups of the substrate surface with the formation of covalent bonds and the formation of a layer whose thickness is limited by the “self-saturation” effect. This layer should include reactive functional groups that can react with low molecular weight reagents in subsequent processing cycles. In addition, in the course of a multistage synthesis process, it is necessary to carry out the obligatory removal of excess reagents and reaction products from the substrate after each stage of processing.

The use of aqueous solutions in the process of SILD synthesis, similarly to the synthesis in the gas phase, makes it possible to achieve saturation conditions upon adsorption of both cations and anions [37]. This is achieved due to the fact that during adsorption from solutions, the thickness of the adsorbed layer does not actually change, starting from a certain time of treatment with the reagent. The effect of “saturation” of the amount of the adsorbed substance sets in as a result of the formation of a charge layer on the surface that has the same sign as the charge of the ions themselves in the solution and the appearance of the effect of repulsion of the latter from the substrate surface. However, in the case of synthesis by the SILD method, the formation of such a layer does not guarantee a successful multistage synthesis of layers of a given composition, since for many adsorbed compounds, cation or anion adsorption centers do not form on the surface in subsequent SILD cycles.

In this regard, it is necessary to pay attention to the choice of conditions for the formation of such centers on the surface in each SILD cycle. As a rule, the conditions for the formation of a precipitate during the interaction of solutions of the proposed reagents are determined and its insolubility in excess of each of the solutions of such reagents is checked. Important conditions are the irreversible adsorption of ions that make up the synthesized layer during the processing of the substrate in a solution of each of the reagents, and the absence of desorption of adsorbed ions at the stage of removing excess reagents. These problems can be solved by choosing the right solvent that will not wash out the reagent from the synthesized layer, as well as by choosing adsorption conditions under which a strong intrasphere adsorption complex is formed on the surface.

In order to substantiate the conditions for a multi-stage process of LbL synthesis, it is important to analyze the equilibria in reagent solutions using computer programs such as Visual Minteq 2.40b and Hydra-Medusa, which simulate hydrochemical equilibria in solutions of complex compounds, including solutions containing a precipitate or colloid particles. The use of these programs for each solution of "cationic" and "anionic" reagents makes it possible to determine the pH values at the beginning of the formation of a layer of the synthesized sparingly soluble compound, as well as the region of the lowest solubility of the layer and substrate. Based on this, it is further possible to determine the conditions for the lowest solubility of the substrate and layer, namely, the composition (cationic and anionic), concentration, and pH of reagent solutions. This algorithm is similarly repeated when choosing the synthesis conditions for each layer of a given composition.

Summing up, it should be noted that, to date, LbL deposition methods have already been tested on the example of a relatively wide range of inorganic compounds. First of all, the possibilities for the synthesis of sparingly soluble compounds of various compositions with the participation of salt solutions of deposited metals and colloidal solutions are shown, as a result of reactions occurring without changing the oxidation state of cations and anions, as well as redox reactions, including conjugated reactions with simultaneous adsorption of other cations. Methods for the synthesis of a wide range of oxides, hydroxides, sulfides and other compounds of transition metals, as well as compounds of some noble metals, in particular, silver and gold, are substantiated. Undoubtedly, the SILD method provides new opportunities for the synthesis of nanolayers and other compounds, including those containing noble metals of the Ru, Rh, Pt, and Ir series. It can be assumed that the features of this method will make it possible to obtain nanosized particles, as well as complex oxides (hydroxides) and composites of these elements, by varying the synthesis conditions.

1.3. Physicochemical properties and synthesis methods of complex Ru(IV), Rh(III) and Ir(III, IV) oxides

Ruthenium, rhodium and iridium oxides have unique properties and have been used in the chemical, energy, and automotive industries.

Ruthenium forms only one stable solid oxide phase, RuO_2. Ruthenium dioxide crystallizes with a rutile structure, reflecting the strong tendency of Ru^{4+} to acquire octahedral coordination [12]. As a rule, RuO_2 powders from commercial suppliers are polycrystalline, with most of the faces oriented along the [110] direction [12]. Ruthenium dioxide belongs to the class of metal-conducting oxides, the electrical resistivity of which at room temperature is 35.2 ± 0.5 μΩ·cm, which is 2 times higher than that of metallic ruthenium (about 16 μΩ·cm) [43]. The high electronic conductivity of RuO_2 is one of the prerequisites for its use as electrocatalysts and coatings on electrical contacts in microelectronic devices. It is important that the resistance of RuO_2 increases with increasing temperature, which is characteristic of metallic conductivity [43].

The most studied oxide phases of iridium are IrO_2 and Ir_2O_3 [14, 24]. Like ruthenium (IV) oxide, IrO_2 crystallizes in the rutile type and forms hydrates of the composition $IrO_2 \cdot 2H_2O$ or $Ir(OH)_4$ [14, 44]. Iridium (III) oxide is less stable than iridium (IV) oxide, which

makes it difficult to obtain it in its pure form. Therefore, to date, nanoparticles of iridium (IV) oxide are most widely used in various industries. It should also be noted that IrO_2 has the best catalytic activity in oxygen evolution reactions during electrolysis in an acidic medium [45, 46].

The stable oxide phase of rhodium is Rh_2O_3, which exists in two polymorphic modifications [47]: Rh_2O_3 (I) low-temperature form with a corundum structure and Rh_2O_3 (II) high-temperature form with an orthorhombic structure [48]. Rhodium (IV) oxide is stable only at high oxygen pressure and has a rutile structure [47]. There are hydrated forms of rhodium (III) and (IV) oxides $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ and $RhO_2 \cdot 2H_2O$ [47].

Over the past few years, the processes of doping the noted oxides of noble metals with a number of transition metals (in particular, IrO_2, RuO_2 and Rh_2O_3) have attracted great interest from researchers. This is one of the possibilities to increase their activity with respect to any reaction (for example, OER or HER) and improve the properties of ruthenium, iridium and rhodium oxides (magnetic, electronic, etc.).

In [49], it was demonstrated that cobalt in $RuIrCoO_x$ has a significant effect on the electronic properties of the surface, and this leads to a decrease in barriers in OER and to a higher driving force of the reaction.

A positive effect is also observed when IrO_2 is doped with Cu, Ni [50], Mn [51], and Cr [52] atoms. It was found that IrO_2 undergoes Jahn-Teller distortion, and the e_g orbital is partially filled after binding with Cu, Ni, Mn, and Cr, which weakens the interaction between the catalyst and O. This increases the activity of iridium oxide in OER.

A similar principle is used in the synthesis of highly efficient electrocatalysts based on doped ruthenium (IV) oxide, for example, $Ru_{1-\delta}Cu_\delta O_{2-\delta}$ [53] or $Cu_5Ru_1O_x$ [54]. The introduction of Cu atoms into the structure can modulate the electronic structures, increasing the activity in the OER and causing the formation of catalytically more active sites on the surface.

The authors of [55] presented a strategy for stabilizing RuO_2 with submonolayer amounts of surface IrO_x with a rutile type structure. Submonolayer amounts of IrO_x on the surface of RuO_2 protect Ru from dissolution due to the higher dissolution potential of Ir. It has also been previously shown [56] that bulk mixed oxides of iridium and ruthenium demonstrate increased stability compared to pure RuO_2, the stabilization of whose properties is associated with surface phenomena.

In recent years, thin films of the composition $SrRuO_3$, $SrIrO_x$ and $Sr_{0.95}Na_{0.05}RuO_3$ with the perovskite structure, which exhibit high catalytic activity in OER, have attracted considerable interest [57]. Structures like $Sr_{n+1}Ir_nO_{3n+1}$ [58] and $BaIrO_3$ [59], where Ir has the same formal charge as in IrO_2, are magnetic insulators with exotic electronic and magnetic properties. While IrO_2, on the contrary, has paramagnetic properties [60].

To date, a large number of different methods have been developed for the synthesis of Ru(IV), Rh(III), and Ir(III, IV) oxides, in particular, hydrothermal synthesis [61], chemical vapor deposition (CVD) [62], atomic layer deposition (ALD) [63–65], electrochemical deposition [66, 67], etc. An interesting direction is the synthesis of thin films or nanolayers of noble metal oxides on conductive substrates using solutions of complex compounds of noble metals. Let us consider some of the known methods for the synthesis of such nanolayers in more detail.

Atomic layer deposition. The well-nown ALD techniques for creating thin films of noble metal oxides are based on the reactions of oxygen interaction with precursor metal ligands [64]. A special feature of the ALD method is that it is carried out at an elevated temperature, usually in the range from 200 to 400°C, and at an operating pressure of 0.1-10 kPa [65]. The growth of the film by ALD is self-limiting and based on surface reactions, which makes it possible to control the deposition process on an atomic scale. The control of the grown film thickness can be achieved with an accuracy of ~0.1. Å for a monolayer [12].

It is known that thin films of noble metal oxides, in particular, RuO_2 [68–70] and IrO_2 [71, 72] are obtained in the temperature range of 180-300°C. The key parameters that determine the formation of such films are the temperature of their deposition. Table 1.8 shows the conditions for the synthesis of RuO_2 thin films using various precursors, determined in a number of recent works.

Table 1.8 – Conditions for the synthesis of RuO_2 by the ALD method

Precursor	Reagent	Deposition temperature, °C	Deposition rate (Å/cycle)	Ref.
$Ru(DMBD)(CO)_3$	O_2	220-240	0,65	[73]
$Ru(DMPD)_2$	O_2	200	-	[74]
RuO_4	H_2	240	1,8	[75]
$Ru(EtCp)_2$	O_2	280	0,3	[76]
(EtCp)Ru(DMPD)	O_2	250	-	[77]

For the synthesis of iridium (IV) oxide, for example, iridium (III) acetylacetonate ($Ir(Acac)_3$) or (ethylcyclopentadienyl) (1,5-cyclooctadiene) iridium (Ir(EtCp)(COD)) and others are used as a precursor, and the reactions are carried out in the temperature range of 200-250°C [71, 72]. It is noted that in the synthesis of noble metal oxides, it is important to control the composition of the gas phase, pressure and temperature of deposition. In particular, it was found that when Ir(EtCp)(COD) and O_2 are used as a precursor, an interfacial layer of metallic Ir is formed in the ALD process between the SiO_2 substrate and the synthesized IrO_2 layer, which can be removed by increasing the partial pressure to 3 Torr [72].

Thus, the possibilities of the ALD method for obtaining coatings from oxides of the noted noble metals are largely determined by the synthesis conditions, in particular, the deposition temperature, partial pressure, and also the correct choice of precursors, which are often organometallic compounds.

Methods of electrochemical synthesis. Electrochemical deposition processes have found application for the deposition of films containing oxides of noble metals. For example, colloidal IrO_x particles preliminarily obtained by acid hydrolysis of a K_2IrCl_6 solution were deposited on conductive substrates [78, 79]. It is known about the formation of hydrated RuO_2 films with a thickness of about 700 nm, obtained in 600 cycles of electrodeposition in a pulsed mode [67], as well as a composite consisting of highly ordered mesoporous thin Ru/RuO_2 films on conductive FTO substrates [80]. In a recent work, Ru/RuO_2 thin films were investigated as a catalyst in the oxygen evolution reaction, however, they showed rather high overpotential values at low current densities (about 200 mV at 3 mA/cm^2).

Methods of electrochemical deposition show great potential in the field of obtaining thin films of noble metals, as well as their oxides. However, this method requires a detailed study of the synthesis conditions, in particular, the selection of the electrolyte composition, additional reagents that prevent the occurrence of various side processes, as well as current density values for each type of substrate.

Methods of LbL synthesis using solutions of reagents. Layers of double oxide SnO_2-RuO_2 on the stainless steel substrate were obtained in [81]. In this synthesis, solutions of 0.05 M tin (II) chloride ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) and 0.01 M ruthenium (III) chloride ($RuCl_3 \cdot xH_2O$) were used as cation-containing reagents, and 1% solution of reagents containing hydroxyls H_2O_2 and hot water at 70°C.

Figure 1.3 shows the synthesis of SnO_2-RuO_2 layers on the stainless steel substrate. The thickness of the synthesized layers was in the range from 0.5 to 1 μm. The specific capacitance of the supercapacitor electrode with the SnO_2-RuO_2 film was 185 F/g.

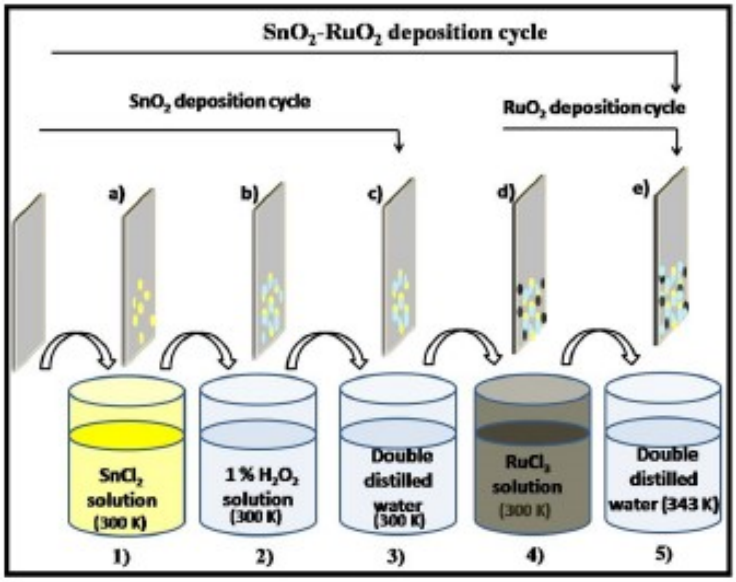

Figure 1.3 – Scheme of SnO_2-RuO_2 layer synthesis by the SILD method [81]

IrO_x-based electrodes were prepared using the LbL sequential deposition of negatively charged citrate-stabilized IrO_x nanoparticles and a cationic polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA) polymer [82, 83]. Features of this synthesis are shown schematically in Figure 1.4. During the synthesis of the substrate, FTO glasses were immersed in a solution of a positively charged polymer (PDDA), then washed, and immersed in a solution of negatively

charged citrate-stabilized IrO_x. By repeating this procedure, a catalyst layer was obtained with a thickness given by the number of SILD cycles.

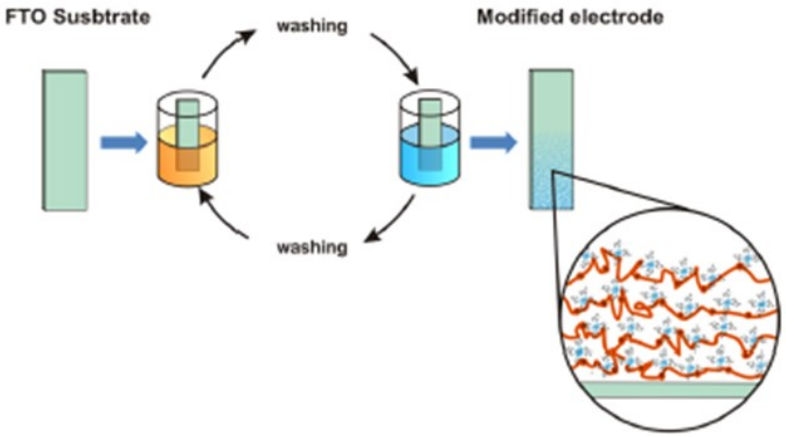

Figure 1.4 – LbL deposition of IrO_x/PDDA layers on the FTO surface [83]

The authors note that the resulting IrO_x/PDDA layers were amorphous, while the IrO_x nanoparticles were well dispersed in the polymer matrix [83]. The overpotential values in the oxygen evolution reaction for the best of these samples were 0.22 V and 0.28 V at a current density of 0.1 mA/cm^2 for acidic and alkaline media, respectively. The results obtained indicate a relatively low electrocatalytic activity of such IrO_x/PDDA layers.

1.4. Physicochemical properties and synthesis methods of Ru(0) and Pt(0) nanoparticles

All platinum group metals (PGMs), including ruthenium and platinum, combine high corrosion and thermal resistance, stability of electrical, thermoelectric and mechanical properties, and also have high thermal and electrical conductivity and strength. PGMs are sufficiently resistant to chemical attack [84]. They show the ability to absorb significant amounts of gaseous H_2 and O_2, converting them into a chemically active state. This phenomenon is of great importance for the catalysis of hydrogenation and oxidation processes.

Metallic ruthenium crystallizes in a hexagonal close-packed crystal structure; the crystal lattice of platinum is face-centered cubic [85]. Platinum is one of the densest materials (density 21.09-21.45 g/cm^3). Ruthenium, in turn, has an extremely high hardness and melts at a much higher temperature than platinum. In this connection, ruthenium is often used as an alloying

additive. Thus, in an alloy of platinum and ruthenium, the latter strongly strengthens platinum and increases its melting point [43].

Nanoparticles have become the basis of important materials due to their shape and size-dependent chemical and physical properties, which differ sharply from their bulk counterparts. The main tasks in the field of synthesis of such materials are the control and management of processes in the creation of materials with one of the sizes on the nanometer scale, as well as the production of nanomaterials for the manufacture of high-performance devices of various kinds.

In recent decades, researchers have been interested in studying nanoparticles or small clusters of noble metal materials. The main changes observed in systems of much smaller dimensions are associated primarily with the specific surface area. The ratio of surface area (S) per unit mass (m) of material for spherical particles with radius (r) and density (ρ) is given by the equation [84]:

$$\frac{S}{m} = 4\pi r^2 \Big/ \left(\frac{4}{3\pi r^3 \rho}\right) = {}^{3}/_{rp}$$

Therefore, the specific surface area of a spherical particle is inversely proportional to its size and increases significantly for particles with a diameter of less than 100 nm.

It is known that for atoms located near the surface, the number of nearest neighboring atoms will be smaller compared to atoms inside crystals, and this affects the possibility of their formation of chemical bonds with their neighbors. A relatively large surface area will definitely change the overall energy of the system, which will lead to the formation of metastable structures in nanoscale systems that differ from the bulk structure and can cause a simple contraction or expansion of the normal crystal lattice, which in turn can change other characteristics.

In addition, the high surface area to volume ratio and the different crystallographic structure affect the chemical reactivity. For example, catalysts consisting of metal nanoparticles can increase the speed, selectivity and efficiency of chemical reactions, and at the same time are environmentally friendly in terms of using a small amount of material as a catalyst and the possibility of reusing them.

It is noteworthy that over the past two decades, much effort has been put into developing new strategies for reliable methods for the synthesis of nanoparticles used in

materials with customizable physicochemical, optical and thermal properties, as well as biochemical functionality.

Recent attempts to create materials based on noble metals have led to promising results, namely, materials with a low content of precious metals and excellent activity, and, not least, at a lower cost, have been successfully synthesized. However, it is worth considering the features of the developed methods, which must meet a number of conditions: they must be economically and energetically not expensive, and environmentally friendly, which is crucial for achieving great results in large-scale production. It should be noted that many of the currently known synthesis strategies cannot meet these requirements; therefore, the problem of synthesizing nanomaterials based on noble metals still remains open.

To date, a large number of different methods for the synthesis of noble metal nanoparticles have been developed, in particular, hydrothermal synthesis [61], chemical vapor deposition [62], atomic layer deposition [63], electrochemical deposition [86], and many others. As a rule, the synthesis of noble metal nanoparticles is based on the reaction of chemical reduction of the corresponding M^{n+} cations, which is carried out both in organic and aqueous solutions [87].

A widely used method for the preparation of ruthenium nanoparticles is the so-called synthesis using polyols (such as ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, or other polyethers) [88]. At high temperatures, many polyols are capable of reducing noble metal ions to their metallic form. As a rule, synthesis is carried out at a temperature of about 200-300°C, which makes it possible to obtain particles with a size of 2-3 nm [89]. This effect is due to the fact that the lower the synthesis temperature, the lower the rate of the nucleation reaction, i.e. there is a formation of a smaller number of nuclei and, consequently, the formation of larger nanoparticles of a smaller number [87]. Undoubtedly, the use of high temperatures in the synthesis of metal nanoparticles is a drawback of the method and an energy-consuming factor.

In many cases, the use of an organic solvent is undesirable due to various factors, for example, contamination of the resulting nanostructures with some organic compounds [87]. Therefore, the synthesis of noble metal nanoparticles in an aqueous medium is often the most favorable, and such methods of synthesis are constantly being intensively developed.

Platinum and ruthenium nanoparticles can be synthesized in an aqueous solution, for example, by reduction of Pt^{n+} and Ru^{n+} cations with sodium borohydride [90]. However, in this

case, it is necessary to control the size of the resulting nanoparticles, in particular, by maintaining the pH of the reaction mixture and the amount of the added reducing agent. Additives of some stabilizer compounds can significantly affect the stability, size, and shape of the resulting nanoparticles. In this case, the type of stabilizer usually plays a key role in the synthesis of metal nanoparticles. In many cases, polyethyleneimine [91], polyvinylpyrrolidone [92], polyethylene glycol [93], cetyltrimethylammonium bromide [94], etc. are used to obtain homogeneous nanosized particles and to prevent their agglomeration. As a rule, the stronger the interaction between the surface of nanoparticles and stabilizer molecules, the smaller the size of the resulting nanoparticles [95]. Another important factor affecting the synthesis of metal nanoparticles is the concentration of the stabilizing agent. As a rule, an increase in the stabilizer concentration leads to the formation of smaller nanoparticles. This is due to the fact that the formed nuclei are directly surrounded by a large number of stabilizing agent molecules.

There are known cases of using the LbL sequential deposition method for the synthesis of Pt nanoparticles using a polyelectrolyte solution as one of the reagents, for example, layer-by-layer adsorption of a polyelectrolyte and Pt^{2+} metal cations was used to modify tubular ceramic membranes with Pt^0 nanoparticles [96]. The modification process included successive passage of a polyacrylic acid solution, water, and a polyethyleneimine solution containing Pt^{2+} cations through the membrane by adding a K_2PtCl_4 solution to it. To form Pt nanoparticles, a $NaBH_4$ solution was passed through the membrane to reduce Pt^{2+} (Figure 1.5) and the membrane was washed with water. In this case, the average size of the synthesized nanoparticles was 3.2 nm. In this case, the synthesis used a Pt^{2+} salt solution, which is more easily reduced than platinum compounds in a higher oxidation state.

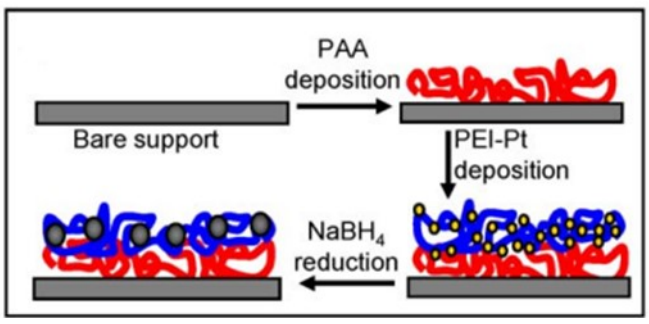

Figure 1.5 – Scheme of modification of the membrane surface using LbL deposition of films of polyacrylic acid, polyethyleneimine, Pt^{2+} cations, followed by reduction [96]

The results of the work [97] also deserve attention. It is noted that for the use of noble metal nanoparticles in fuel cell technology, in order to achieve high catalytic activity, it is not recommended to use organic compounds or use their minimum amount. This becomes clear given that for a number of applications the use of organic compounds, including stabilizers, in some cases requires an additional organic removal step before the electrochemical analysis step.

1.5. The main areas of practical application of thin-layer structures of noble metal compounds

The unique properties of nanoparticles of noble metal compounds are of great interest to the scientific community and have led to the expansion of research in this area and the search for areas of their application. Precious metal nanoparticles have become of paramount importance due to their excellent functional properties, which leads to a variety of applications in many areas: in the aerospace, automotive, chemical, energy, electrical and electronic industries, as well as in medicine.

The noble metals of the series Ru, Rh, Ir, Pt are classified as metals of the platinum group. All platinum metals are light gray and refractory, they have a record high density among all substances. Platinum metals are chemically inert, but have very good catalytic properties and are widely used as catalysts in industry. Over the past decades, the automotive industry has become the main consumer of platinum group metals, which are used as catalysts for converting harmful exhaust gases: carbon monoxide, nitrogen oxides, and unburned hydrocarbons into less harmful gases [87]. Platinum metals have a high catalytic activity in hydrogenation reactions (for example, benzene and cyclohexene), which is due to the high solubility of hydrogen in them [87]. Often, the catalytic activity of nanostructures depends on their size, shape, and crystal structure, i.e., the catalytic activity of nanoparticles directly depends on the method of their synthesis. This shows how important it is to improve the methods for the synthesis of platinum group metal nanoparticles in order to increase the control of their size, shape, crystal structure and homogeneity.

Platinum. Nanosized platinum particles were created primarily for application in the field of catalysis [98]. Platinum is widely used as a catalyst for the oxidation of carbon

monoxide, for example, formed in internal combustion engines [99], and also as a universal electrode in electrochemical experiments [100].

It is also known that today fossil fuels (coal, oil, natural gas) are becoming less and less preferred as long-term energy sources due to scarcity concerns and environmental impacts (for example, CO_2 emissions). Hydrogen gas, on the other hand, has gained popularity as a high purity fuel because the only by-product of its reaction with O_2 is H_2O. The urgent need for cleaner alternative energy sources has led to research into fuel cells and hence electrocatalysts. Noble metals, primarily Pt, are well known as the most suitable catalysts for reactions on the surfaces of fuel cell electrodes [101-103]. The most efficient use of platinum in fuel cells is achieved through the use of nanoparticles with a large electrochemically active surface. However, due to their high cost, much effort has been put into improving their efficiency.

In addition, platinum nanoparticles have dominated the list of industrial applications, including biomedical applications such as antimicrobial and antiviral agents, diagnostics, drug carriers, and implants [104, 105]. Other potential applications of Pt nanoparticles described in the literature are related to cancer therapy [106].

Ruthenium. Materials based on ruthenium nanoparticles (Ru, RuO_2, $RuO_2 \cdot xH_2O$, etc.) are considered to be among the most promising traditional electrode materials, since they have excellent electrical conductivity, high specific capacitances, reversible redox properties, and wide potential range [107]. Ruthenium-based compounds are used in electronics as thick-film resistors [108]. The amorphous and crystalline forms of RuO_2 are electroactive and, therefore, are rightfully considered suitable electrode materials for use in electrochemical supercapacitors [109]. The value of the specific capacity of RuO_2 in a neutral medium can reach 250 F/g, in acidic and alkaline media, up to 1000–1700 F/g [109].

Nanoparticles of ruthenium complex compounds with organometallic ligands on various supports are used in solar cells [110]. There is a wide range of works aimed at studying ruthenium nanoparticles in both homogeneous and heterogeneous catalysis [111]. Over the past few years, ruthenium nanoparticles have been considered as potential cheaper analogues of expensive catalysts in electrolyzers and fuel cells, namely, platinum in the hydrogen evolution reactions and iridium oxide in the oxygen evolution reactions during electrolysis [13, 112].

Catalysts based on ruthenium nanoparticles on various supports are considered important catalysts for the oxidation of such compounds as alcohols, D-glucose, 5-hydroxymethylfurfural, etc. The oxidation of alcohols is of great importance both in industrial and scientific research [113].

In the field of medicine, Ru-containing nanomaterials in combination with metals such as platinum and palladium, or with non-metals such as phosphorus and oxygen, have found application as antitumor, antimicrobial, and antioxidant agents [114].

Iridium. Iridium differs from other elements of the platinum group in its highest density. In recent years, Ir nanoparticles have been tested as sensors for O_2, H_2O_2, CO, etc. [115–117] and biosensors, for example, for glucose [118, 119].

As well as the noble metals mentioned earlier, iridium exhibits excellent catalytic activity, in particular, in the oxidation and reduction of organic compounds [120, 121], in the degradation of dyes [122], and in hydrogenation reactions [123]. To date, catalysts containing iridium(IV) oxide nanoparticles remain the best catalysts for oxygen evolution during electrolysis in an acidic medium [45, 50, 124]. A recent study [125] showed that, regardless of the application, the method of synthesizing iridium nanoparticles will affect the final properties; in addition, in most cases, the activity, selectivity, and stability of catalysts based on iridium compounds depend on the support.

Rhodium. Rhodium is one of the rarest elements found on Earth, which has slowed down its development in the scientific field. First of all, rhodium was used for the manufacture of white gold jewelry [98]. Rhodium is currently widely used as a catalyst in exhaust gas treatment systems for internal combustion engines to reduce NO_x and CO emissions [98, 126]. Consequently, one of the predominant uses of rhodium is in the automotive industry. Alternative ways of using rhodium nanoparticles include catalysis [127]. Rhodium nanoparticles have been widely used in the hydrogenation of organic compounds [128, 129]. In the field of medicine, it is known about the use of rhodium nanoparticles in cancer phototherapy [130, 131].

Chapter 2. EXPERIMENTAL PART

2.1. Methods of substrate surface standardization

Single-crystal silicon plates KEF-7.5 with <100> orientation (with a size 0.35 x 10 x 25 mm), titanium foil (99.9%, 0.2 x 5 x 20 mm), nickel foil (99.9 %, 0.2 x 5 x 20 mm), as well as nickel foam produced by "EKAT" porosity 80-110 ppi, where ppi is the number of pores per inch (0.6 x 8 x 20 mm), pre-treated before synthesis according to known methods in solutions of organic solvents, acids or alkalis were used as substrates for the synthesis of nanolayers and nanoparticles.

Silicon substrates were washed in acetone under the action of ultrasound for 10 minutes on a UZV-1.3 unit (with a 50 W ultrasonic source and a frequency of 35 kHz) to remove organic impurities and then etched in concentrated HF for 15 minutes, then repeatedly washed from excess acids with distilled water. Next, the substrates were treated in an alkaline H_2O_2 solution heated to 60-70°C for 30 min, which was prepared by mixing concentrated solutions of reagents at a volume concentration ratio of H_2O : NH_4OH : H_2O_2 = 5 : 1 : 1, in order to remove the layer of Si-H and Si-F-groups from the surface [132]. After that, the silicon substrates were thoroughly washed with deionized water and dried in air for 30 minutes at a temperature of 60°C.

The Ti foil plates were treated in acetone for 10 minutes under the action of ultrasound and then according to the method [133] for 30 minutes in a boiling 10% oxalic acid solution or boiled in HCl (37%) with the addition of NaF (0.15 M) for 2 minutes according to the method [134]. Next, the substrates were thoroughly washed with deionized water and dried in air for 30 minutes at a temperature of 60°C.

The plates of nickel foil and foam were treated in acetone for 10 minutes under the action of ultrasound, then for 30 minutes in a 3 M HCl solution heated to 60°C also under the action of ultrasound [132]. After treatment in HCl, the substrates were thoroughly washed with deionized water and dried in air for 30 minutes at 60°C.

2.2. Methods for preparing reagent solutions

Both aqueous solutions of salts and colloidal solutions were used for syntheses. To prepare the solutions, a weighed portion of the salt was dissolved in deionized water prepared on a DME-1B membrane deionizer. In a number of experiments, for example, when washing the substrates to remove excess reagents, distilled water was used, prepared using an UPVA-5 distiller. The time between preparation of solutions and synthesis was at least 30 minutes. To measure the pH of solutions, an pH-420 ionometer manufactured by Akvilon was used (pH measurement range from -0.5 to 14 ± 0.02).

The following reagents were used to prepare solutions:

$H_2IrCl_6 \cdot xH_2O$, H_2PtCl_6, $RuOHCl_3$, $RhCl_3 \cdot xH_2O$ (all JSC «Aurat»), $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $CoCl_2 \cdot 4H_2O$, $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, NaF, HCl (37%), HF (45%), HNO_3, KOH, NaOH, $HClO_4$ (70%), ethanol (extra) (all «Vekton»), H_2O_2 (30-35%), NaClO (all «LenReagent»), NH_4OH (all «Neva Reagent»), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, SnF_2, $NaBH_4$ (all «Aldrich»).

A colloidal solution of a mixture of $IrO_x \cdot nH_2O$ and $Na_2[Ir(OH)_6]$ nanoparticles was obtained according to [26] by alkaline hydrolysis of H_2IrCl_6. For this purpose, the pH of the H_2IrCl_6 solution (0.005 M) was adjusted to values of 12.5-13.0 with a 1 M NaOH solution. After adding NaOH, the red-brown color of the solution quickly disappeared and changed to yellow-green. This can be explained by Ir–Cl bonds hydrolysis and the formation of the $[Ir(OH)_6]^{2-}$ complex. Then the solution was kept at 90° C for 30 minutes. By the end of the reaction, the solution turned dark blue as a result of the condensation of the $[Ir(OH)_6]^{2-}$ anions and the formation of $IrO_x \cdot nH_2O$ nanoparticles. After that the solution was cooled to room temperature and measured its pH, the value of which was 10.5. In the resulting solution, iridium exists in two forms: 70% in the form of the $[Ir(OH)_6]^{2-}$ complex, and the remaining 30% are $IrO_x \cdot nH_2O$ nanoparticles 1-2 nm in size [26].

The $RuCl_3$ solution was obtained according to [135], where $RuOHCl_3$ and C_2H_5OH served as initial reagents. For this purpose, a portion of $RuOHCl_3$ was dissolved in a mixture of 20 cm^3 H_2O, 0.5 cm^3 C_2H_5OH, 0.5 cm^3 HCl. Next, the solution was boiled in a flask under reflux for 1 hour. In this case, the color of the solution changed from dark brown to orange-red, due to the reduction of Ru(IV) to Ru(III). The pH of the solution was adjusted to a value of 3.5 by adding 1M NaOH.

The RuO_4 solution was obtained according to the procedure described in [136], and for this, a concentrated NaClO solution was added to an aqueous solution of $RuOHCl_3$ (C = 0.005 M) to its concentration of 0.25 M. The oxidation reaction of Ru(IV) to Ru(VIII) is accompanied by a change in the color of the solution from dark brown to light yellow [14, 15].

The concentrated solution of $RhCl_3$ (C = 0.6 M) was diluted with a solution of NaOH (C = 1 M) until the concentration of $RhCl_3$ became 0.005 M and the pH of the solution was about 13.0. At this pH value, precipitation of rhodium (III) hydroxide does not occur and a soluble complex compound $Na_3[Rh(OH)_6]$ is formed [6, 22, 23, 137].

The Na_2PtCl_6 solution was prepared by adding 1 M NaOH solution to the H_2PtCl_6 solution (C = 0.005 M) to pH values in the range of 6.0-7.0.

2.3. Successive ionic layer deposition technique

To carry out the SILD synthesis of nanolayers and nanoparticles in an automated mode, a special device was used, made in the laboratory of the Department of Solid State Chemistry, St. Petersburg State University (Figure 2.1). The device consists of a control unit (1), an electromechanical drive (2), containers with chemical reagents (3) and a container with washing liquid (4). Numerous tests of such an installation have shown the possibility of performing synthesis as a result of 100 or more cycles.

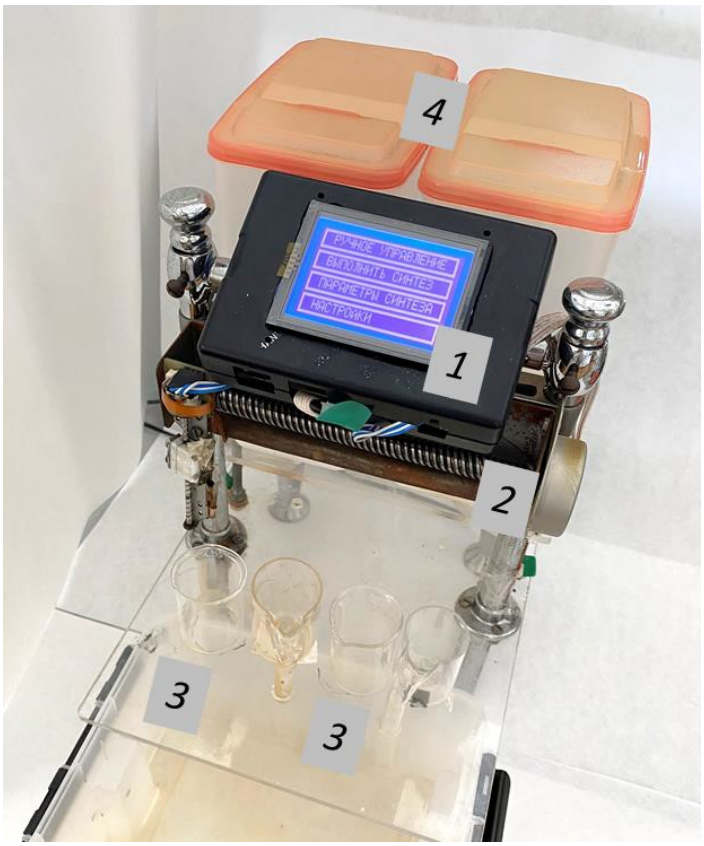

Figure 2.1 – Image of the laboratory automated device for the SILD synthesis. 1 – control unit, 2 – electromechanical drive, 3 – chemical containers with reagents, 4 – containers with washing liquids

The pre-prepared substrates were fixed in the holders of the device and sequentially processed by immersion in reagent solutions according to a given scheme (Figure 2.2). The elementary cycle of the SILD synthesis consisted in successive immersion of the substrate into the solution of the first reagent, then into the washing liquid - distilled water, then into the solution of the second reagent and again into the washing liquid. As a result of such treatment, a nanolayer of the synthesized substance was formed on the substrate surface. Synthesis of subsequent layers was carried out by repeated repetition of cycles. In a number of experiments, for example, in the synthesis of multilayers consisting of $Co(OH)_2$ nanolayers and Pt(0) nanoparticles, the number of reagents was not 2, but 3, and the repetition of elementary cycles was carried out according to special programs described in Section 3.3. The processing time of the samples in each reagent and washing liquid was 30-60 seconds, the synthesis was carried out at room temperature and atmospheric pressure.

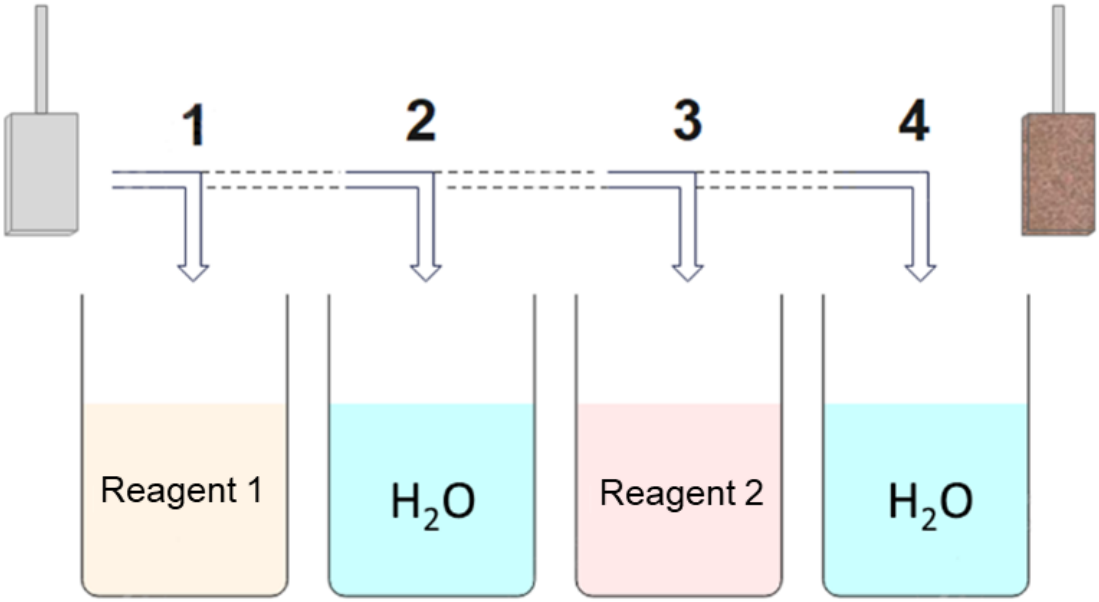

Figure 2.2 – Scheme of the sequence of operations in one cycle of treatment with reagents and a solvent in the synthesis of nanolayers of sparingly soluble compounds on the substrate surface by the SILD method. 1 – treatment of the substrate in the solution of reagent 1; 2 – washing of the substrate from excess of reagent 1 and reaction products; 3 – treatment of the substrate in the solution of reagent 2; 4 – washing of the substrate from excess of reagent 2 and reaction products

Detailed conditions for the synthesis of hydrated double oxides containing Ir(III,IV), Rh(III) or Ru(IV) and one of the transition metals, as well as Pt(0), Ru(0) nanoparticles and [*n*Co(OH)$_2$]-*m*Pt]*k* composites will be given in each paragraph of Chapter 3.

2.4. Physical methods for studying the synthesized compounds

The synthesized compounds were studied by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), scanning transmission microscopy (STEM), FTIR spectroscopy, including diffuse reflection spectroscopy (DR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy (Raman), X-ray spectral microanalysis (EDX), X-ray diffraction and electron diffraction (XRD).

SEM images were obtained using Zeiss Merlin and Zeiss EVO-40EP electron microscopes at an accelerating voltage of 4-20 kV. The Zeiss EVO-40EP microscope was

equipped with an Oxford INCA 350 energy-dispersive X-ray spectrometer with a detector area of 30 mm^2. Some of the SEM images were processed using the ImageJ 1.53e software. Images of TEM, TEM-HR, STEM, electron diffraction patterns, and part of the energy-dispersive X-ray spectra were obtained using a Zeiss Libra 200 microscope equipped with an Oxford INCAx-act 80 mm^2 X-ray detector.

X-ray diffraction analysis of the synthesized samples was carried out using the Rigaku Miniflex II research complex using CoKα (λ = 0.178897 nm) or CuKα (λ = 0.154056 nm) radiation at a voltage of 30 kV and a current of 10 mA (the studied range of angles 2θ from 15 to 70°, 0.03 deg/step, delay time 1.5 s). The FTIR transmission spectra of the layers on the silicon surface were recorded on an FSM 2201 spectrometer using a differential technique with respect to the transmission spectrum of a silicon plate without a synthesized layer, and the DR spectra of the synthesized layers on the surface of nickel foil and foam were obtained using a DR accessory, also using a differential scheme with respect to with the spectrum of a clean substrate. The Raman spectra were recorded using a Bruker spectrometer (Senterra model) under excitation by a laser with a wavelength of 532 nm and a power of 20 mW, the radiation focusing area on the sample had a diameter of about 1 μm. X-ray photoelectron spectra of the samples were obtained using an ESCALAB 250Xi spectrometer including an Al-Kα line X-ray source with an energy of 1486.6 eV.

2.5. Methods for studying the electrochemical properties of synthesized compounds

The synthesized compounds as potential materials for electrocatalysts were studied by cyclic voltammetry (CV) with a linear potential sweep. The electrochemical activity of the electrodes obtained by the SILD synthesis was studied using a setup consisting of an Elins P-30I computer-controlled potentiostat and a three-electrode electrochemical cell (Figure 2.3). Titanium/nickel/foamed nickel plates with compounds deposited on their surface by the SILD, SICLD, or SCLD method were used as the working electrode. A platinum foil or carbon rod was used as a counter electrode. An Ag/AgCl (KCl_{sat}) or Hg/HgO electrode served as a reference electrode in acid/neutral and alkaline electrolytes, respectively. Solutions of 0.1 M $HClO_4$ or 1 M KOH saturated with Ar for 10 min, as well as a solution of 1 M Na_2SO_4 were used as an electrolyte in determining the electrochemical characteristics.

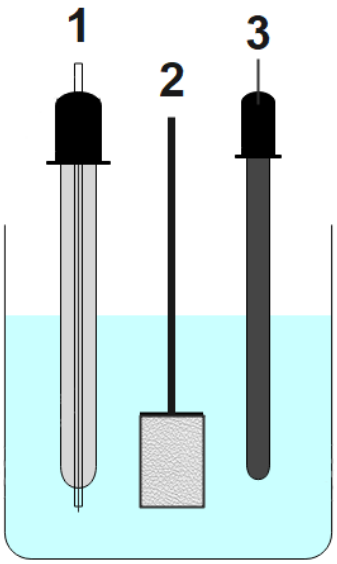

Figure 2.3 – Scheme of a three-electrode electrochemical cell. 1 – reference electrode, 2 – working electrode (titanium or nickel with compounds deposited on their surface by the SILD method), 3 – counter electrode (platinum foil or carbon rod)

The CVA method is based on a continuous linear change potential with a different set speed of its sweep from E_1 to E_2 and vice versa and registration of the dependence I-E (current - potential).

The electrochemical activity of the synthesized compounds in the oxygen evolution reaction in an acidic or alkaline medium (0.1 M $HClO_4$ or 1 M KOH) was studied in the potential range from 0 to 1.3 V or from 0 to 0.6 V, respectively. The electrochemical activity of the synthesized compounds in the hydrogen evolution reaction in an acidic or alkaline medium (0.1 M $HClO_4$ or 1 M KOH) was studied in the potential range from 0 to -0.35 V or from 0 to -1.2 V, respectively. Polarization curves were recorded at a scan rate of 2-20 mV/s. All electrochemical measurements were performed with 90% iR compensation. The potential from the scale of the Ag/AgCl or Hg/HgO electrode was converted to the scale of the reversible hydrogen electrode according to the Nernst equation [138].

$$E = E_{Ag/AgCl} + 0.059 \cdot pH + 0.197 \text{ (V)},$$

where $E_{Ag/AgCl}$ = 0,197 ± 0,005 В or $E_{Hg/HgO}$ = 0,098 ± 0,005 В.

The overpotential values were calculated depending on the ongoing reaction according to equations:

$$\eta = E - 1.23 \text{ (OER)}$$

$$\eta = E \text{ (HER)}.$$

The equation $|\eta| = b \cdot \log(|j|) + a$, was used to calculate the Tafel slope (η is the overpotential, a is the intercept, b is the Tafel slope, and j is the current density) [139].

The stability of electrocatalysts in OER and HER was determined by galvanostatic measurements by recording the dependence E = f(t) (potential - time) at a given current value (10 mA/cm^2) or by CVA with repeated cycling at a rate of 100 mV/s in the previously indicated potential ranges for OER and HER.

The generally accepted method for determining the specific capacitance of supercapacitors is the method of galvanostatic measurements, which is based on the process of registering the dependence E = f(t) (potential - time) at a given current value. At the first stage of the measurement, the supercapacitor is charged at a constant current to a given potential and then it is discharged at a constant current. The calculation of the specific capacitance of the supercapacitor is carried out by the change in voltage during discharge by direct current, which is determined graphically from the charge-discharge curves.

In this work, the specific capacitance C (F/g) was calculated from the galvanostatic charge-discharge functions using the equation [140]:

$$C = \frac{I}{m(\frac{\Delta V}{\Delta t})}$$

where I (mA) is galvanostatic current, ΔV (mV) is the potential window, Δt (s) is the discharge time, and m (g) is the mass of the electroactive material of the electrode. The load mass of the nickel foam based active material was measured by the mass difference method of the nickel foam electrode coated with the electroactive material and the pure nickel foam using an OHAUS Pioneer™ PA54C precision balance.

Chapter 3. EXPERIMENTAL RESULTS AND THEIR DISCUSSION

At the first stage of the work, a wide range of experiments was performed in order to determine the possible range of compounds that can be obtained under the conditions of the SILD synthesis using aqueous solutions of Pt(II,IV), Ru(III,IV), Rh(III) and Ir(IV) and solutions of salts of transition metals from a series, as a rule, chlorides or acetates of Mn(II), Fe(II,III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Sn(II), Ti(III), etc., as well as solutions of the reducing agent, $NaBH_4$. Silicon, nickel, or titanium plates served as substrates for such syntheses. When determining the optimal synthesis conditions, the concentration and pH of reagent solutions, the time and sequence of treatment with them, etc. were varied, and the synthesis itself was performed using an automated setup, and nanolayers were obtained as a result of 20-40 cycles. Moreover, at the preliminary stage of the work, the obtained compounds were characterized mainly by SEM and EDX methods. As a result of numerous experiments, a large array of experimental data was obtained and a number of synthesized compounds, which, in our opinion, can be used in practice, were characterized in detail by TEM methods. HRTEM, STEM, XPS, electron diffraction, etc. The results of the study of these compounds are presented in this chapter.

3.1. Layer-by-Layer synthesis of hydrated double oxides containing Ir(III,IV), Rh(III) or Ru(IV) and a number of transition metals

3.1.1. Synthesis of $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$ using $Cu(CH_3COO)_2$ solution and colloidal solution containing $IrO_x \cdot nH_2O$ nanoparticles as reagents

Synthesis of layers was carried out using as reagents a solution of $Cu(CH_3COO)_2$ (C = 0.01 M, pH equilibrium) and a colloidal solution containing $IrO_x \cdot nH_2O$ nanoparticles (pH = 10.5), the method of preparation of which is described in the methodological parts 2.2. A solution of H_2IrCl_6 with a concentration of 0.005 M was used as the initial reagent. Titanium foil plates served as substrates for the synthesis.

At the first stage, the substrates were immersed in a $Cu(CH_3COO)_2$ solution, then kept in it, removed, and washed in distilled water. Next, they were immersed in a colloidal solution of $IrO_x \cdot nH_2O$, kept in it, removed, and washed with distilled water. One such sequence

constituted one deposition cycle, and during the synthesis, depending on the task set, the number of such cycles for different samples varied from 10 to 50. The treatment time in reagent solutions and water was 30 s. After synthesis, the samples were washed with distilled and deionized water and dried in air. Some of the samples were heated in an argon atmosphere at temperatures of 100, 200, 300, or 400°C for 30 min.

According to the SEM results, the nanolayer synthesized on the titanium foil surface as a result of 30 cycles and heated at a temperature of 200°C in an argon flow has a thickness of about 60 nm and consists of nanocrystals (Figure 3.1). Taking this thickness into account, we determined the thickness of the layer formed on the substrate as a result of one cycle, and it was 2 nm.

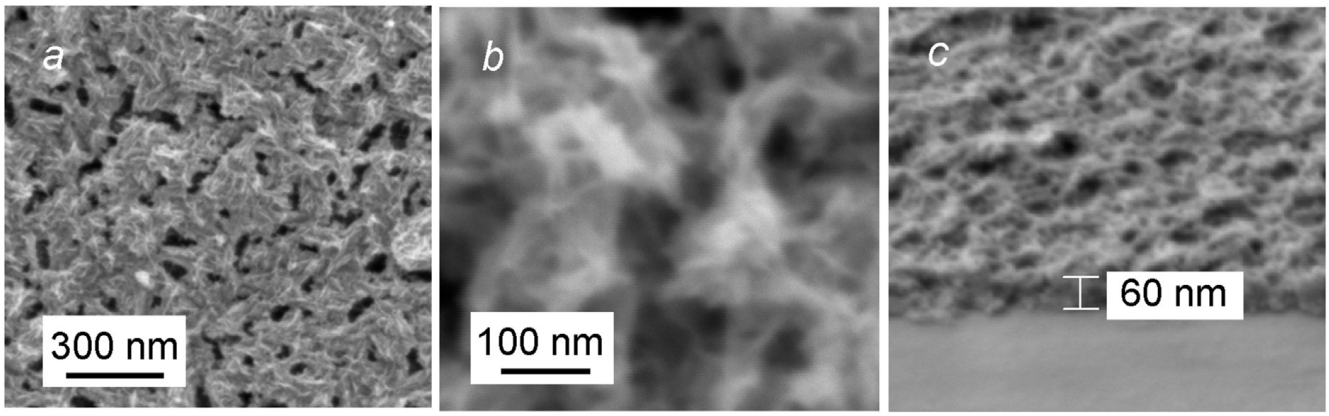

Figure 3.1 – SEM images of the $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanolayer, obtained on the Ti foil surface after 30 deposition cycles and heated in an argon flux at 200°C for 30 min. *a*, *b* - were taken during top view observation. *c* - the image was obtained at a viewing angle of 60°

The crystal structure of these nanocrystals can be judged from the obtained XRD pattern (Figure 3.2). Thus, peaks at 28.0°, 40.0°, and 53.4° indicate the formation of a tetragonal crystal structure similar to rutile (JCPDS 15–790) [141]. Two additional low intensity peaks around 24.3° and 48.0° can be seen in this diffraction pattern. They can be caused by impurities from $CuCO_3$ with a trigonal crystal structure [142], which can form as a result of CO_2 adsorption from air.

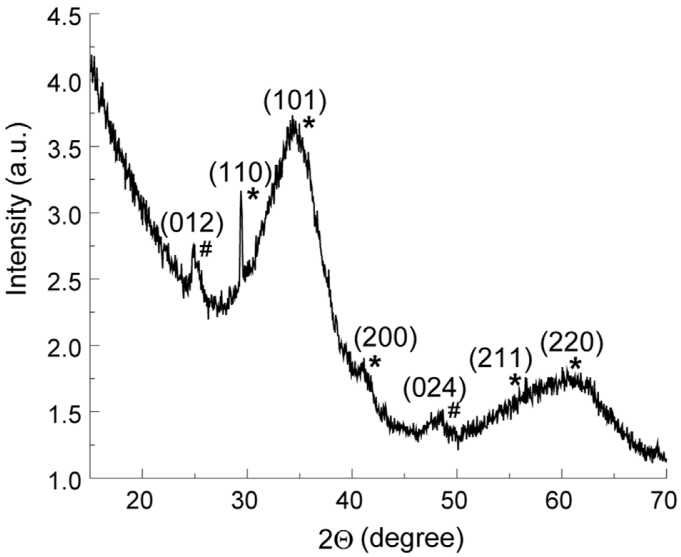

Figure 3.2 – XRD pattern of the $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanocrystals synthesized after 50 deposition cycles and heated in an argon flux at 200°C for 30 min (*) - $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH2O$, (#) - $CuCO_3$. (CoK_α)

Information about the morphology and crystal structure of nanocrystals was also obtained from the results of studies by TEM and HRTEM (Figure 3.3). The nanocrystals previously observed by SEM are actually agglomerates of smaller nanocrystals 2-3 nm in size. In addition, the interplanar space in the crystal lattice of these nanocrystals is 0.22 nm, which corresponds to the distance in the crystal lattice of the rutile-like modification of IrO_2 (Figure 3.3*b*) [143, 144].

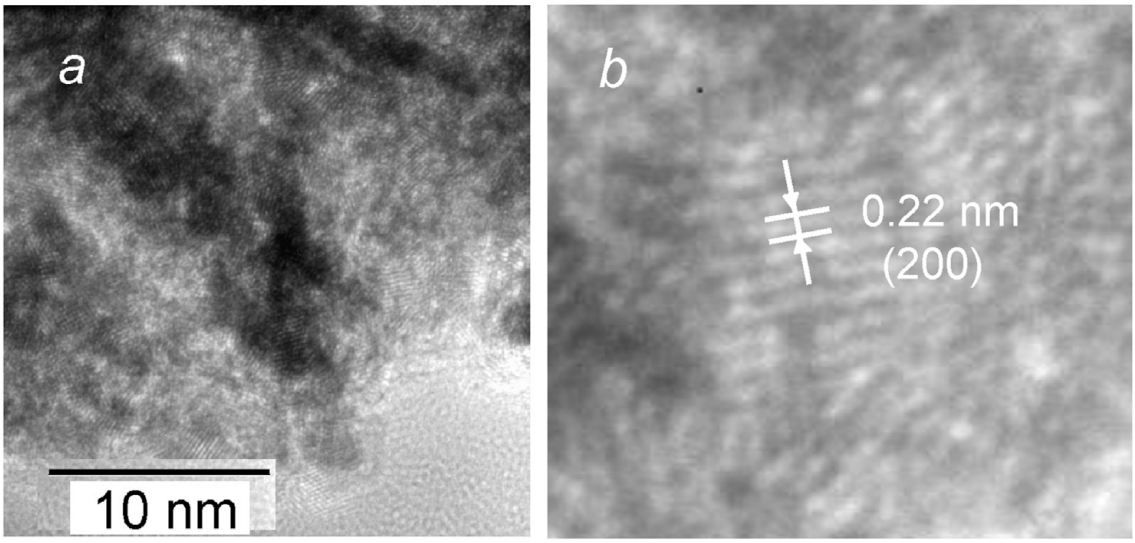

Figure 3.3 – TEM (*a*) and HRTEM (*b*) images of the $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanocrystals synthesized after 50 deposition cycles and heated in an argon flux at 200°C for 30 min

The chemical composition of the synthesized nanolayers was investigated by the EDX method and it was found that the presence of Ir, Cu, O and Ti atoms (Figure 3.4). The signals of Ti in the EDX spectrum are obviously due to the atoms from the substrate. The ratio of Cu and Ir atomic concentrations was 0.3/1.0. The oxygen component was not determined in the layer during analysis, since oxygen is also contained in the molecules of water adsorbed on the surface.

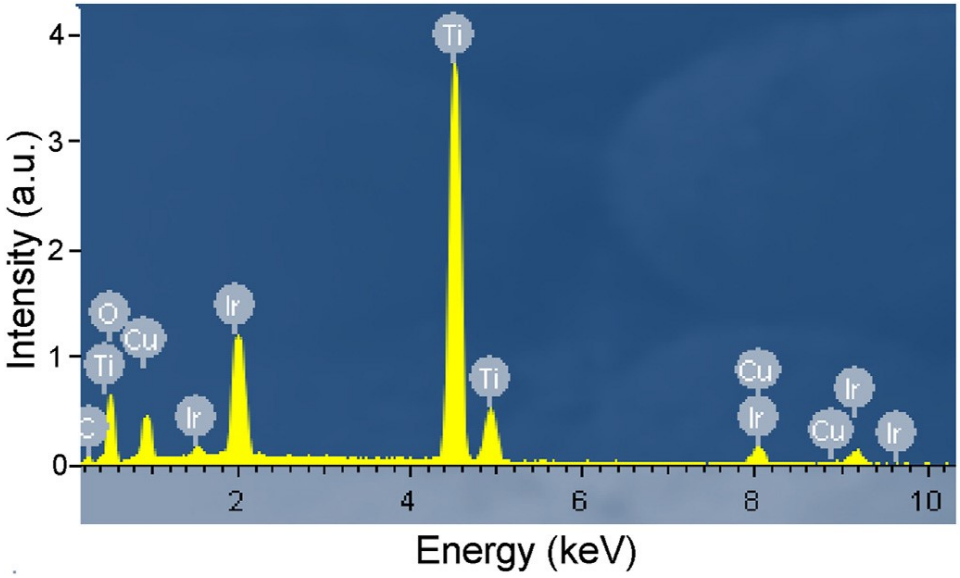

Figure 3.4 – EDX spectrum of the $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanolayer on the Ti surface synthesized after 50 deposition cycles and heated in an argon flux at 200°C for 30 min

The initial samples and those heated at 200°C were also characterized by the FTIR method (Figure 3.5). The results obtained by this method indicate that an unheated sample contains a large number of water molecules and M-OH groups, which include the absorption bands of O-H stretching vibrations with maxima at 3441 and 3091 cm^{-1}. The absorption bands with minima of 530 and 453 cm^{-1}, which correspond to the stretching vibrations of Ir-O [145] and Cu-O bonds [146], are also noteworthy. After heating the sample at 200°C, the absorption bands of O-H bonds virtually disappear in its spectrum (Figure 3.5(*2*)) and almost one wide absorption band with a minimum of 530 cm^{-1} remains, which is related to the stretching vibrations of Ir-O and Cu-O bonds in the $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ crystal structure. Significantly higher absorption in the region of high wavenumbers (4000-1500 cm^{-1}) is a characteristic feature of this spectrum, which indicates that it contains “free” conduction electrons.

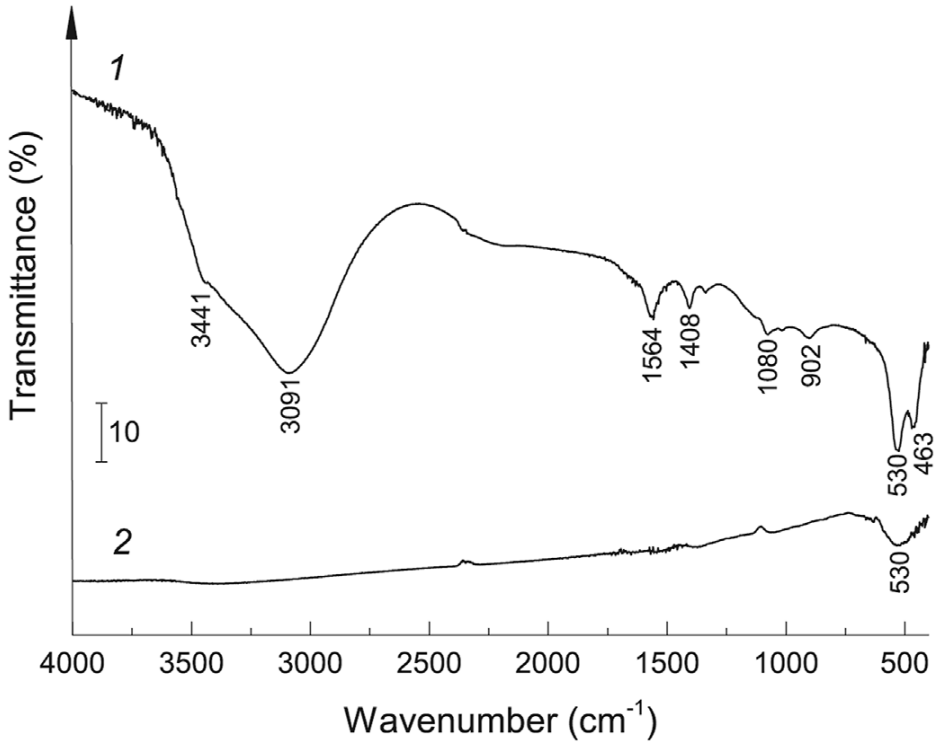

Figure 3.5 – FTIR transmission spectra of the $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanolayer on the silicon surface as-prepared (*1*) and after heat-treatment at 200°C (*2*). The number of deposition cycles is 50

Important information on the oxidation state of the copper and iridium cations in the samples was obtained from the XPS spectra (Figure 3.6). Thus, the spectrum of the 2*p* copper electrons is characterized by peaks with maxima at 932.5 and 952.5 eV, which indicate the oxidation state of a portion of copper cations equal to 1+, and by peaks of 934.4 and 954.3 eV characteristic of copper cations in the 2+ oxidation state [147]. The concentration ratio of these oxidation states turned out to be 1.0. The spectrum of 4*f* iridium electrons contains peaks with maxima at 62.1 and 65.1 eV, which are attributed to Ir^{4+} [148]. The spectrum of 1*s* oxygen electrons is characterized by one broad peak with a maximum at 531.1 eV. Deconvolution of this peak into separate narrower ones makes it possible to isolate peaks with maxima of 530.3, 531.5, and 532.0 eV, which point to M-O-M, M-OH chemical bonds and water molecules in the nanolayer composition.

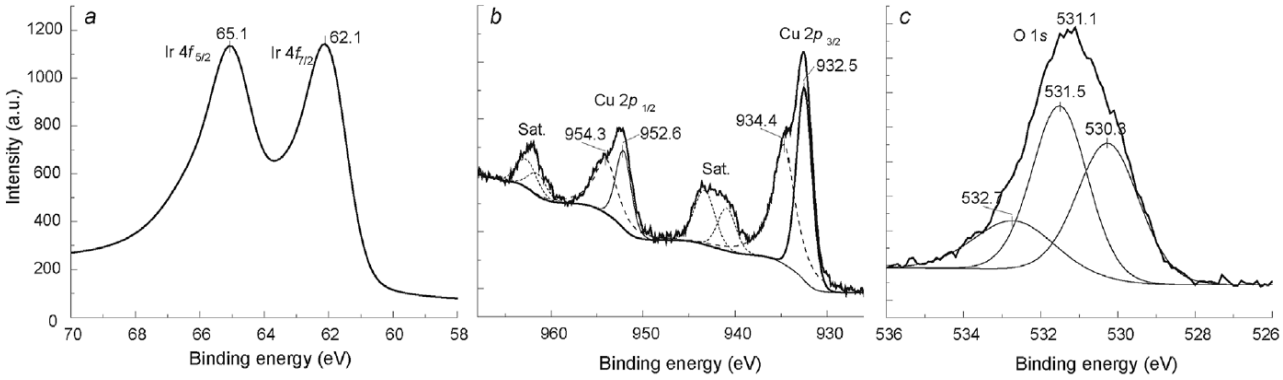

Figure 3.6 – XPS spectra Ir 4*f* (*a*), Cu 2*p* (*b*) and O 1*s* (*c*) electrons of the $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized after 20 deposition cycles and heated in air at 200°C

Taking into account the experimental data obtained, the following schemes of chemical reactions occurring on the substrate surface can be constructed. Thus, at the first stage, when the substrate is treated in a solution of copper acetate, copper cations are adsorbed on the surface and then, after washing the sample with water, a $Cu(OH)_2$ layer is formed on it.

$$[Ti]OH + Cu^{2+}_{aq} + 2H_2O \rightarrow [Ti]OH \cdot Cu(OH)_2 + 2H^+$$

Then, when the substrate is treated in the solution of $IrO_x \cdot H_2O$ nanoparticles and $Na_2[Ir(OH)_6]$ mixture, adsorption of $IrO_x \cdot H_2O$ nanoparticles (and possibly $[Ir(OH)_6]^{2-}$) occurs and seeds of $Cu_{0.3}Ir(OH)_x$ nanocrystals are formed. In this compound, copper is present as Cu^{2+}, while iridium as Ir^{3+} and Ir^{4+}. It is important that the Ir-OH groups dissociate as follows: $It\text{-}OH \rightarrow Ir\text{-}O^- + H^+$. Owing to that, the charge of the synthesized layer surface becomes negative, and centers of copper cation adsorption arise at the stage of substrate treatment in the $Cu(OAc)_2$ solution. Thus, the suggested sequence of adsorption reactions leads to the formation on the substrate surface of a layer with a thickness that grows in proportion to the number of deposition cycles.

Then, during the heating, a portion of the water molecules is removed, the substance of the nanolayer becomes compact, and the $Cu_{0.3}Ir(OH)_x$ nanocrystals decompose into individual the $Cu_{0,3}IrO_y \cdot nH_2O$ nanocrystals with a size of 2-3 nm. These nanocrystals form polycrystals. In addition, a redox reaction occurs, as a result of which some of the copper cations are reduced from Cu^{2+} to Cu^+, and the part of iridium cations that had an oxidation state of Ir^{3+} changes into Ir^{4+}.

It is noteworthy that the $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$ nanocrystals are formed upon heating at a relatively low temperature of 200°C. This crystallization temperature is significantly lower than the temperature of IrO_2 crystal formation [149] in the processes of obtaining iridium oxides with the participation of iridium salt aqueous solutions, precipitation and sol-gel techniques, which equaled 450°C. This temperature decrease can be explained by the unique conditions created in the LbL synthesis; for example, at the stage of washing a sample in water, the reaction products are removed and they do not participate in the formation of the growing layer. As a result, the layer acquires an improved crystal structure. On the other hand, the decrease of nanocrystals formation temperature may be the result of the copper cations presence in the structure. Previously, the similar effect was observed for $Bi_{1.6}Cu_xTi_2O_7$ [150], $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-x}$ [151] and Ba_2FeMoO_{6-x} [152] substrates.

The results presented in this paragraph are presented in the article [153].

3.1.2. Synthesis of $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ using SnF_2 solution and colloidal solution containing $IrO_x \cdot nH_2O$ nanoparticles as reagents

The layers were synthesized using as reagents a SnF_2 solution (C = 0.01 M, pH equilibrium) and a colloidal solution containing $IrO_x \cdot nH_2O$ nanoparticles, the preparation features of which are described in the methodological part in paragraph 2.2. When obtaining such a solution, an H_2IrCl_6 solution with a concentration of 0.005 M was used as the initial reagent. These solutions were in contact with the air atmosphere, and therefore it can be stated that part of the Sn(II) cations of the first solution was oxidized by atmospheric oxygen and colloidal particles were actually present in the SnF_2 solution tin (II, IV) hydroxofluoride. The effects of the formation of such nanoparticles are relatively well studied and described in many works, for example, for $SnCl_2$ solutions in [154]. When describing the features of the procedure for the synthesis of $Sn_xIrO_y \cdot nH_2O$, therefore, it can be assumed that colloidal solutions were actually used as reagents, and the procedure itself can be considered in accordance with the classification given in paragraph 1.2 as a SCLD procedure. Titanium foil plates served as substrates for the synthesis.

At the first stage of the synthesis, the substrates were immersed into a SnF_2 solution, then kept in it, removed, and washed in distilled water. At the second stage of the synthesis, they were immersed into a colloidal solution of $IrO_x \cdot nH_2O$, kept in it, removed, and washed

with distilled water. This sequence corresponds to one deposition cycle, which was repeated 10-50 times. The treatment time in reagent solutions and water was 30 s. After synthesis, the samples were washed with deionized water and dried in air. Some of the samples were heated in an argon atmosphere at temperatures of 100, 200, 300, or 400°C for 30 min.

As shown in the SEM images (Figure 3.7), the $Sn_xIrO_y \cdot nH_2O$ nanolayer consists of nanoparticles with a developed rough surface. Figure 3.7*a* shows a image taken in the secondary electron mode (SE), which allows one to assess the film surface topography and to conclude that it consists of nanoparticle arrays. The backscattered electrons image (Figure 3.7*b*) points to the phase uniformity of the film obtained. The micrograph in Figure 3.7*c* confirms the formation of a 3 nm-thick layer on the substrate surface as a result of one deposition cycle.

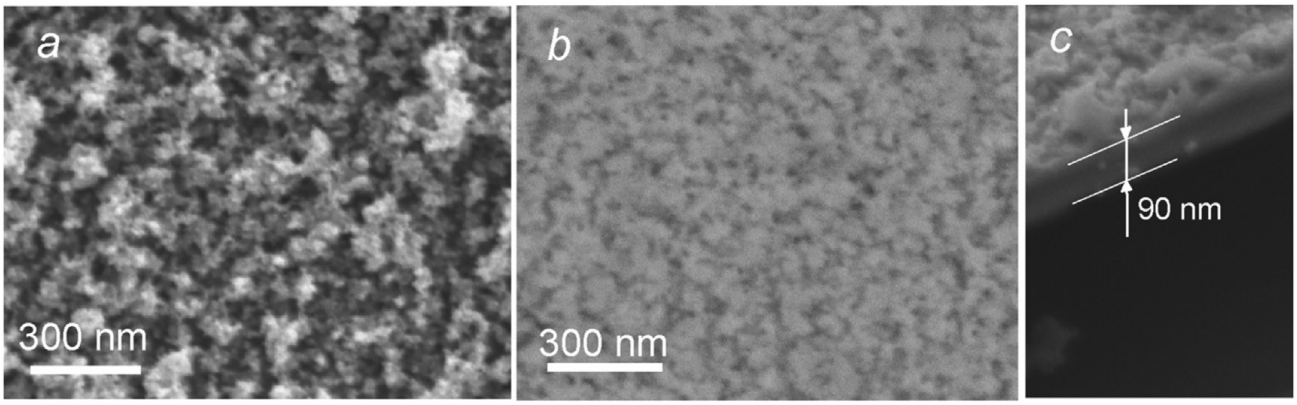

Figure 3.7 – SEM images of the $Sn_xIrO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized after 30 deposition cycles and subsequently heated in argon at 300°C. The images obtained from: a) a SE in-lens detector; b) an Energy selective Backscattered (EsB) in-lens detector. c) a SE Everhart-Tornley detector. Images *a* and *b* were taken during top view observation, *c* – the area of the nanolayer fracture is shown; the image was obtained at a viewing angle of 45°

Figure 3.8 shows TEM images of the $Sn_xIrO_y \cdot nH_2O$ nanolayer. TEM analysis revealed a phase which consisted of nanoparticles with an average size of about 10-20 nm.

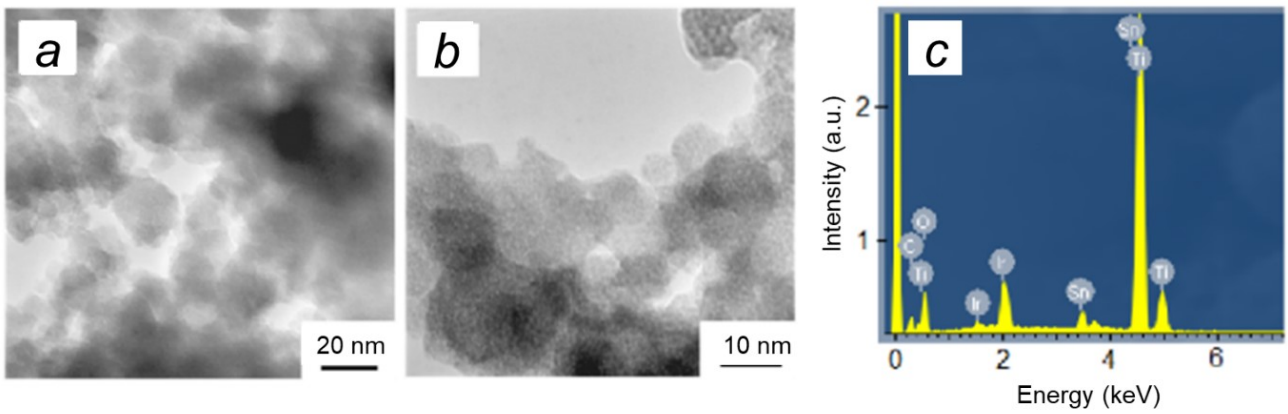

Figure 3.8 – TEM images (*a*, *b*) and EDX spectrum (*c*) of the $Sn_xIrO_y \cdot nH_2O$ nanolayer after heat treatment at 300 °C

As follows from EDX microanalysis (Figure 3.8*c*), the synthesized nanolayer contains atoms of iridium, tin, and oxygen. It is significant that there are no fluorine or chlorine atoms in the composition, although the substrate was treated in solutions which contained such anions. The presence of a peak from titanium can be explained, obviously, by a signal from the substrate on which the substance located. According to the results of quantitative analysis, the tin/ iridium atomic ratio turned out to be 0.7. Relative oxygen concentration was not estimated since oxygen is also contained in the water molecules. Thus, based on the obtained experimental data, the chemical formula of the synthesized compound can be written as $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$.

The synthesized compound, as follows fromthe FTIR spectrum (Figure 3.9), is characterized by absorption bands with peaks at 3280 and 1631 cm^{-1}, related respectively to the stretching and bending vibrations of the O-H bonds in the water molecules. The intensity of these absorption bands decreases significantly after heating the sample at 300 °C (Figure 3.9(*2*)). The spectrum of the pre-heated sample also has an intense peak with a minimum at 494 cm^{-1}, which may be attributed to the absorption of the bending vibrations of the Sn-O and Ir-O bonds in the hydrated oxides [145, 155]. After thermal treatment, the intensity of this band increased, with its minimum moving to 527 cm^{-1}. Apparently, after the heating most of the water molecules are removed from the structure, the nanolayer becomes more dense.

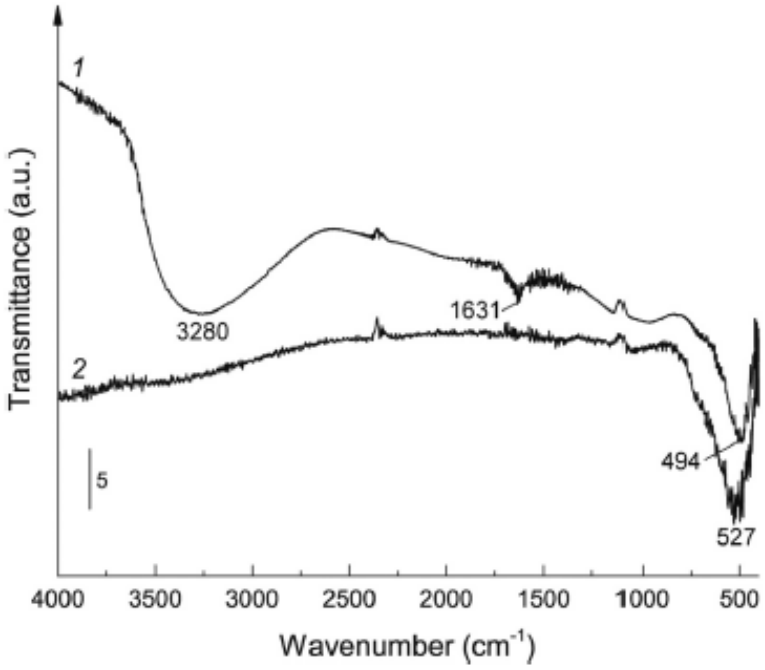

Figure 3.9 – FTIR transmittance spectrum of the $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ nanolayer as prepared (*1*) and after heat treatment at 300°C (*2*)

The nanolayer studied is also characterized by XPS spectra (Figure 3.10). In these spectra, it is possible to distinguish peaks at 62.0, 486.3 and 530.3 eV, corresponding to the 4*f*, 3*d* and 1*s* electrons of Ir, Sn and O atoms, respectively. At the same time, for iridium and oxygen, the deconvolution of relatively broad peaks into a set of narrower ones allows one to obtain more information about the sample. Specifically, for the iridium wide peak with a maximum at 62.0 eV, it can be split into a set of peaks at 61.9 and 62.5 eV, which correspond to the Ir^{3+} and Ir^{4+}, respectively [156]. For oxygen, 4 separate peaks can be distinguished with maxima at 529.9, 530.7, 531.8 and 533.2 eV, which, according to [156], refer, respectively, to oxygen atoms within the Sn-O, Ir-O, Ir-OH and H-O-H chemical bonds. The peak at 486.3 eV $3d_{5/2}$ electrons of tin can be assigned to atoms with the oxidation state 4+ [157].

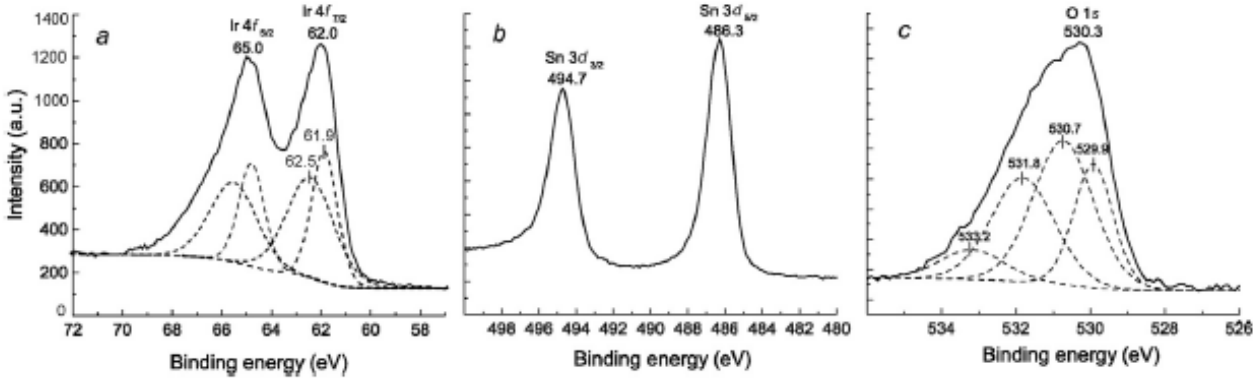

Figure 3.10 – XPS spectra of the Ir 4*f* (*a*), Sn 3*d* (*b*) and O 1*s* (*c*) electrons of the $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ nanolayer after heat treatment at 300°C

Thus, taking into account the obtained data on the structural and chemical features of the synthesized nanolayers, the following schemes of chemical reactions occurring on the substrate surface during its treatment with reagent solutions can be constructed. At the first step, a nanolayer of tin hydroxide (II, IV) is formed on the substrate surface after dipping into the SnF_2 solution and then washing with water to remove the excess of the solution:

$$[Ti]OH + Sn(OH)_xF_y + H_2O(washing) \rightarrow [Ti]OH \cdot Sn(OH)_x$$

At the second step, a nanolayer of iridium oxide is formed after dipping into the iridium compounds solution and then washing as before:

$$[Ti]OH \cdot Sn(OH)_x + IrO_x \cdot nH_2O + H_2O(washing) \rightarrow [Ti]OH \cdot Sn(OH)_x \cdot nIrO_x$$

It should be taken into account that at each second stage both the $IrO_x \cdot nH_2O$ nanoparticles and $Na_2[Ir(OH)]_6$ complex can be adsorbed on the surface. In the second deposition cycle, after the substrate with the synthesized layer is immersed into the SnF_2 solution, the $Sn(OH)_xF_y$ colloidal nanoparticles are adsorbed again on the surface of the layer obtained, and its thickness increases. It is important that the pH of the SnF_2 solution is about 3.5, and in such a relatively acidic medium, the chemical Ir-O-Ir bonds in $IrO_x \cdot nH_2O$ colloidal particles are broken and the Ir-OH or Ir-O-Sn bonds are formed.

It should also be noted that repeated washing of the sample with distilled water and keeping it in air while moving between containers with different reagents leads to the fact that most of the tin atoms in the 2+ oxidation state are oxidized by air oxygen to the 4+ oxidation state. This leads to the formation of a layer of sparingly soluble hydroxide $Sn_xIr(OH)_y \cdot nH_2O$ on

the surface as a result of several deposition cycles. After drying the sample in air and heating it in argon, a nanolayer of tin and iridium oxide with the general formula $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ is formed on the substrate surface.

The results presented in this paragraph were published in [158].

3.1.3. Synthesis of $Rh_{0.2}MnO_y \cdot nH_2O$ using $Mn(CH_3COO)_2$ and $Na_3[Rh(OH)_6]$ solutions as reagents

The synthesis of this composition was carried out using as reagents a $Mn(CH_3COO)_2$ solution (C = 0.01 M, pH equilibrium) and a $Na_3[Rh(OH)_6]$ solution (C = 0.005 M, pH ≈ 13), the preparation of which is described in the methodological part in paragraph 2.2. The treatment of the substrates with these reagents took place in 4 successive stages, which represented one SILD cycle, and included, at the first stage, treatment in a $Mn(CH_3COO)_2$ solution, then washing in distilled water, subsequent treatment in a $Na_3[Rh(OH)_6]$ solution, and again in water. The number of such cycles was repeated up to 30 times. Silicon and nickel plates served as substrates for depositing nanolayers.

The study of the nanolayers morphology was carried out by SEM, TEM, and HRTEM. According to the images shown in Figure 3.11, the layer consists of a set of nanosheets with a lateral size of 50-100 nm. The thicknesses of such nanosheets can be determined from the analysis of the image shown in Figure 3.12*b*, taking into account the measurement of the width of the longitudinal regions marked in dark color, which are the so-called “wrinkles” formed by the folds of the nanosheets. Measurements show that the transverse dimensions of the folds are 2-4 nm, which means that the thicknesses of the nanosheets are 1-2 nm. It is important that the image obtained under HRTEM conditions can distinguish fragments formed by parallel lines, the distance between which is 0.25 nm, which indicates that individual parts of such nanosheets have a crystalline structure.

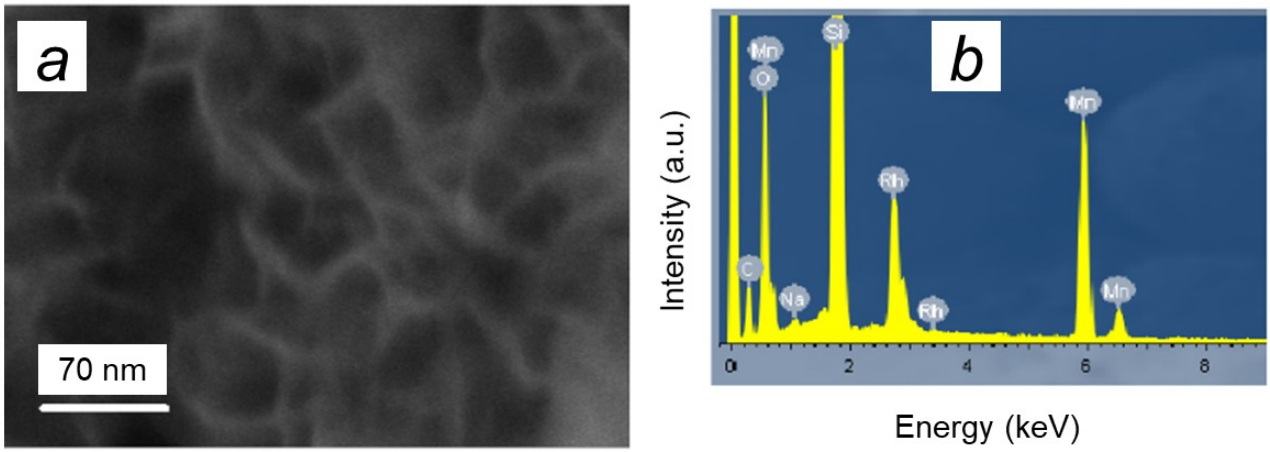

Figure 3.11 – SEM image (*a*) and EDX spectrum (*b*) of the $Rh_xMnO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized on the silicon surface as a result of 30 SILD cycles

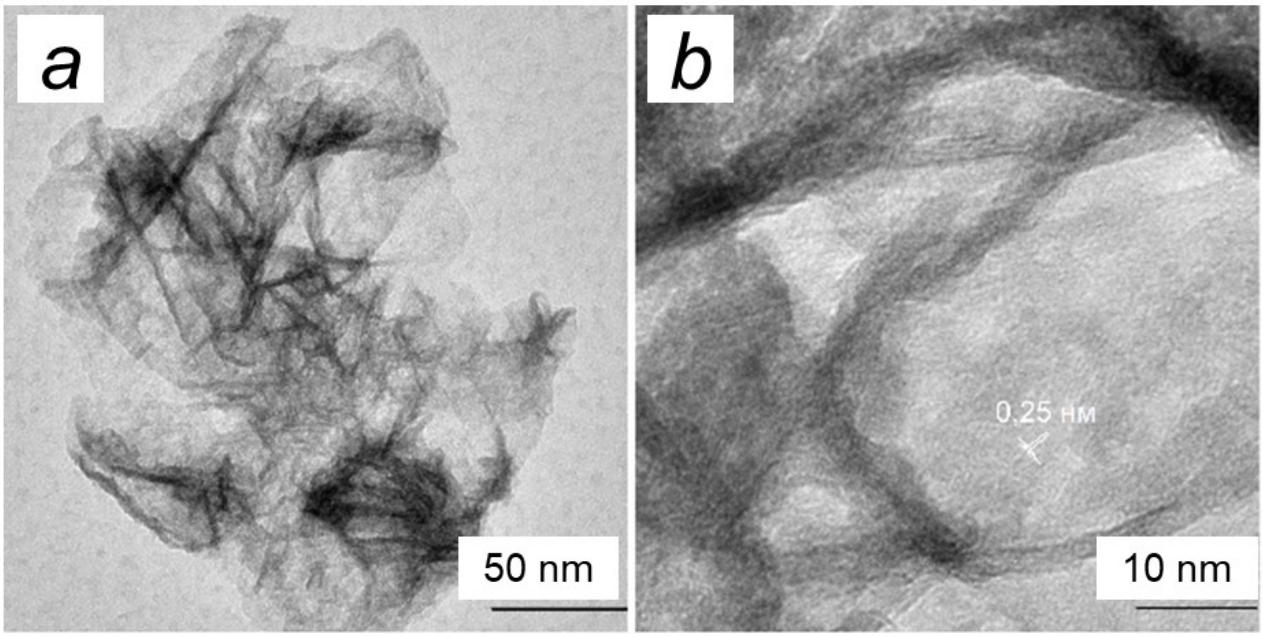

Figure 3.12 – TEM (*a*) and HRTEM (*b*) images of a fragment of the $Rh_xMnO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized on the nickel surface as a result of 30 SILD cycles

Unfortunately, the study of these samples by electron diffraction did not make it possible to determine the type of crystal lattice of such a structure, and we can identify the obtained compound only on the basis of the entire set of indirect data. In particular, in the FTIR spectrum shown in Figure 3.13, one can distinguish an absorption band with a minimum at 500 cm^{-1}, which, as a rule, is observed in manganese oxide with a crystal structure similar to birnessite. Such an assignment is also evidenced by the value of the interplanar distance,

determined from the micrograph in Figure 3.12*b*, equal to 0.25 nm, which, according to [159], corresponds to this crystalline modification.

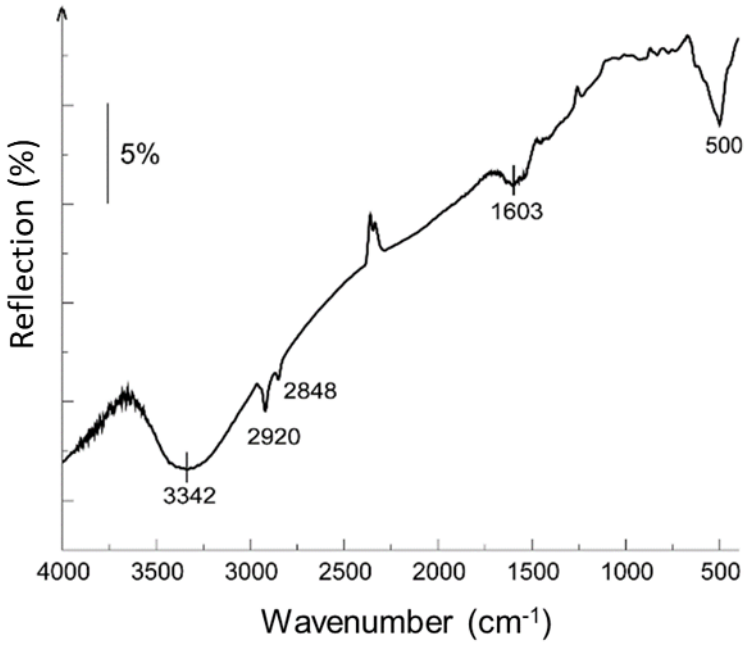

Figure 3.13 – FTIR DR spectrum of the $Rh_xMnO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized on the nickel surface as a result of 30 SILD cycles

The results of studying the composition of the synthesized layer by the EDX method (Figure 3.11*b*) indicate that the nanolayer consists of Mn, Rh, and O atoms, as well as Na, which probably entered the layer at the stage of sample processing in the $Na_3[Rh(OH)_6]$. This is also evidenced by the results of the XPS study and the analysis of the spectra in the energy range of the Mn 2*p*, Ru 3*d* and O1*s* levels (Figure 3.14). The spectrum of Mn 2*p* (Figure 3.14*a*) has two main peaks located at 642.2 eV (Mn $2p_{3/2}$) and 653.9 eV (Mn $2p_{1/2}$) separated by spin and energy of 11.7 eV, indicating chemical state of Mn^{4+} in MnO_2 [160, 161]. Two peaks at 310.1 eV in the Rh $3d_{5/2}$ region and at 314.8 eV in the Rh $3d_{3/2}$ region (Figure 3.14*b*) correspond to Rh atoms in the 3+ oxidation state, which are part of $Rh(OH)_3$ [162-164].

According to the spectra in the energy range of the O 1*s* level (Figure 3.14*c*), one can judge the presence of Mn-O chemical bonds (530.1 eV) [159]. In a number of works [165-167], it is noted that the peaks in the region of 532.0 eV correspond to Rh-OH, and at 533 eV, to adsorbed H_2O molecules or C-O groups [166, 168]. In addition to the possibility of determining the degree of oxidation of Mn and Rh atoms, the XPS method also makes it possible to determine the ratio of the concentrations of these elements, and it turned out to be

equal to 1.0:0.2, respectively. Noteworthy is the presence of sodium atoms in the layer with a concentration of 8 percent relative to the concentration of manganese.

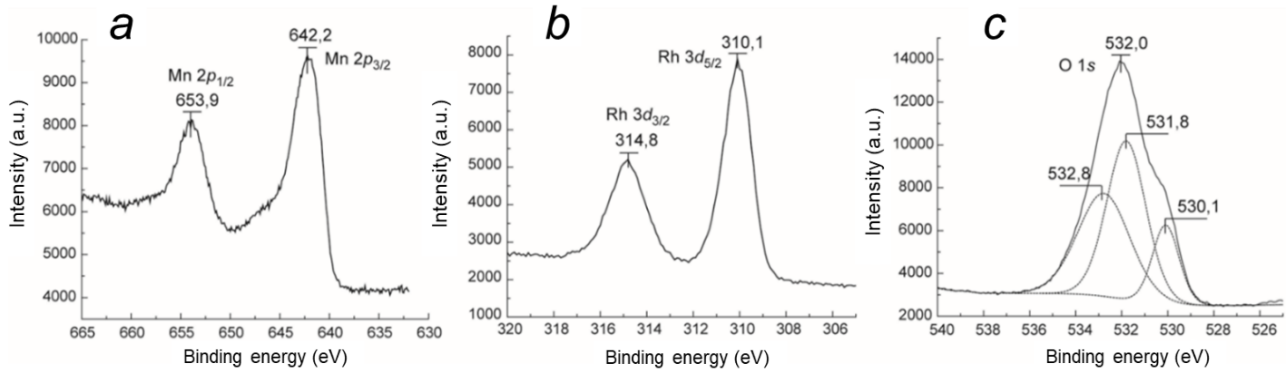

Figure 3.14 – XPS spectra in the energy range of the Mn 2*p* (*a*), Rh 3*d* (*b*), and O1*s* (*c*) levels of electrons of the $Rh_{0.2}MnO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized as a result of 20 SILD cycles

When explaining the results obtained, the question arises of the appearance of manganese cations in the 4+ oxidation state in the composition of the layer, since the manganese salt $Mn(CH_3COO)_2$, in which it is in the 2+ oxidation state, was used as a reagent in the synthesis. As an explanation for this effect, it should be assumed that during each cycle of synthesis, the adsorbed Mn^{2+} cations are oxidized by atmospheric oxygen in an alkaline medium when the sample is treated in a $Na_3[Rh(OH)_6]$ solution.

Thus, summing up the discussion of the obtained experimental results, we can conclude that, as a result of successive and repeated treatment of the substrate by the SILD method with $Mn(CH_3COO)_2$ and $Na_3[Rh(OH)_6]$ solutions, a nanolayer of doped manganese oxide with the general formula $Rh_{0.2}MnO_y \cdot nH_2O$ (excluding sodium atoms), consisting of nanosheets ultrathin at the level of 1-2 nm, individual fragments of which have a crystal structure similar to birnessite.

3.1.4. Synthesis of $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ using $Mn(CH_3COO)_2$ solution and solution of $RuOHCl_3$ and NaClO salts mixture as reagents

The reagents for the synthesis were a 0.01 M solution of $Mn(CH_3COO)_2$ with an equilibrium pH value and a 0.005 M RuO_4 solution prepared in accordance with the procedure

described in paragraph 2.2 on the basis of a $RuOHCl_3$ solution of the appropriate concentration, to which a concentrated NaClO solution was added to a concentration of 0.25 M. The formation of RuO_4 in this solution was fixed by the appearance of its light yellow color, the pH value of this solution was 11.7. The processing time of the substrates in reagent solutions and water was 30 sec. At the first stage, the substrate was treated with a $Mn(CH_3COO)_2$ solution, then washed with water to remove excess solution, and placed in a RuO_4 solution. After keeping in it, the substrate was also washed from excess reagent and reaction products with water. This sequence of treatments was one SILD cycle, which was repeated many times. The synthesis was performed using a special automated setup controlled by a microprocessor. This setup was in a fume hood, and therefore the toxic vapors of RuO_4 that exist above the surface of its aqueous solution did not enter the laboratory atmosphere.

As follows from the images obtained by the SEM method (Figure 3.15), the layer consists of a set of randomly oriented nanosheets with a thickness of about 5 nm and lateral dimensions of 20-50 nm. The study of these nanosheets by HRTEM and electron diffraction (Figure 3.16) showed that they have a crystalline structure and among them fragments can be distinguished giving diffraction patterns typical of both single crystals (Figure 3.16*a* and *c*) and polycrystals (Figure 3.16*b* and *d*). The interplanar distances for the first of them are 0.33, 0.26 and 0.22 nm, and for the second 0.21 and 0.16 nm. The study of the synthesized layers by XRD (not shown in the figure) also indicates the crystal structure of the analyzed layer, however, we do not show these diffraction patterns in the figure due to too low intensities of the diffraction peaks due to a small amount of the substance under study against the background of the total number of nickel substrate atoms.

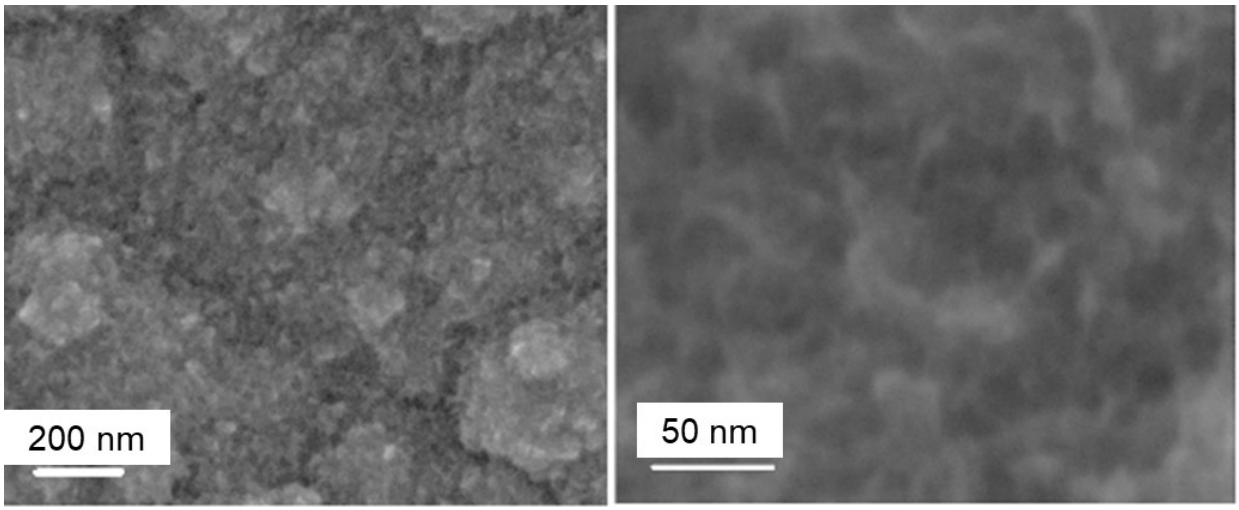

Figure 3.15 – SEM images at various magnifications of the $Ru_xMnO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized on the nickel surface as a result of 20 SILD cycles

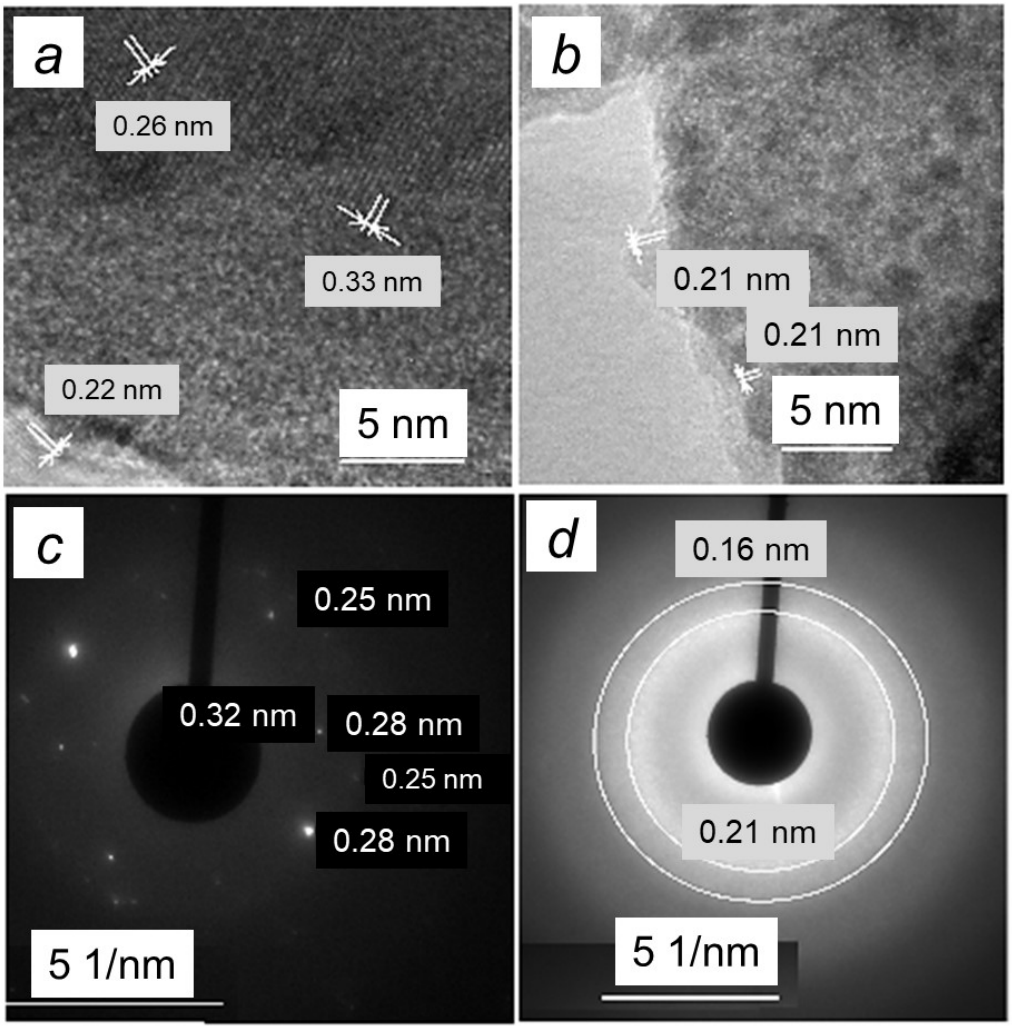

Figure 3.16 – HRTEM (*a*, *b*) and SAED patterns (*c*, *d*) of various local regions of the $Ru_xMnO_y \cdot nH_2O$ nanolayer obtained on the nickel surface as a result of 20 SILD cycles

According to the EDX analysis results (Figure 3.17*a*), the synthesized nanolayer consists of Mn, Ru and O atoms. These results are also confirmed by the XPS method when analyzing the spectra in the energy range of the Mn 2*p*, Ru 3*d* and O1*s* levels (Figure 3.18). In the spectrum of Mn 2*p* (Figure 3.18*a*), two main peaks can be distinguished with maxima at 641.8 eV (Mn $2p_{3/2}$) and 653.8 eV (Mn $2p_{1/2}$) and a spin and energy separation of 12 eV, which indicates oxidation state of Mn^{4+} in MnO_2 [160, 161]. Two peaks at 282.4 eV in the Ru $3d_{5/2}$ region and at 286.7 eV in the Ru $3d_{3/2}$ region correspond to Ru atoms in hydrated RuO_2 (Figure 3.18*b*) [16, 169, 170]. In addition, the spectrum of 1*s* electrons of oxygen (Figure 3.18*c*) is characterized by one broad peak, the deconvolution of which leads to two peaks with maxima at 530.0 and 531.8 eV. Taking into account the results of [160, 170], one can judge the presence of Mn-O and Ru-OH chemical bonds in the composition of the synthesized layers. Also, the results of the XPS analysis make it possible to estimate the ratio of the atomic concentrations of Mn and Ru, which turned out to be 2.5.

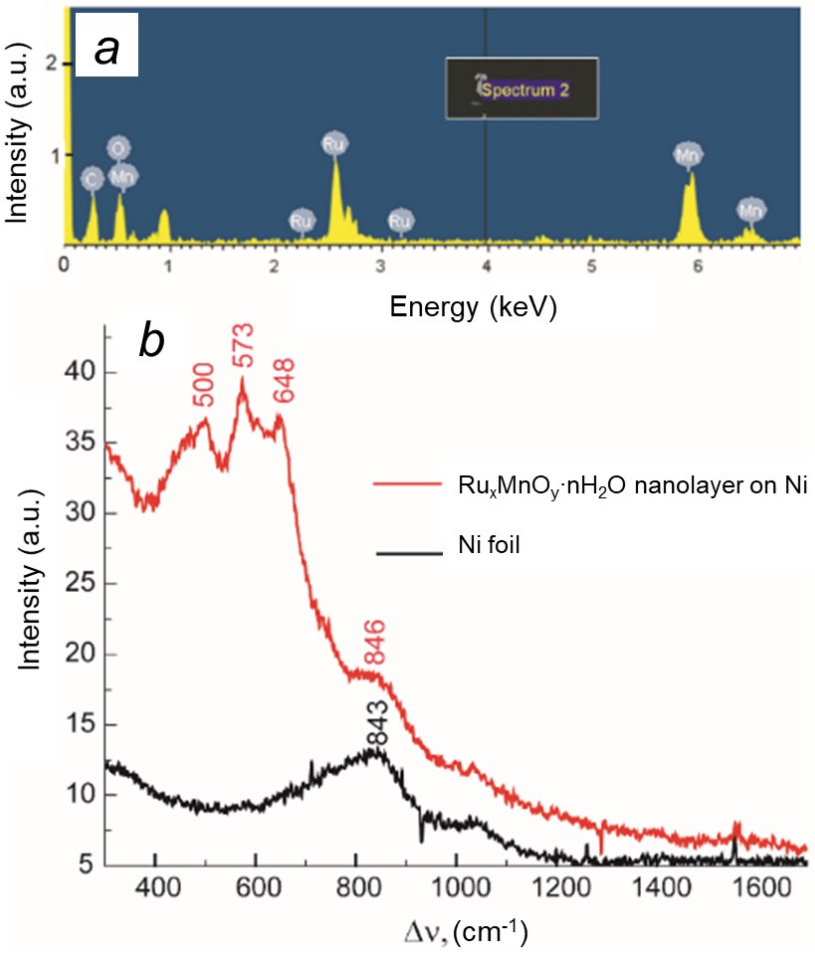

Figure 3.17 – EDX spectrum (*a*) and Raman spectrum (*b*) of the $Ru_xMnO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized on the nickel surface as a result of 20 SILD cycles

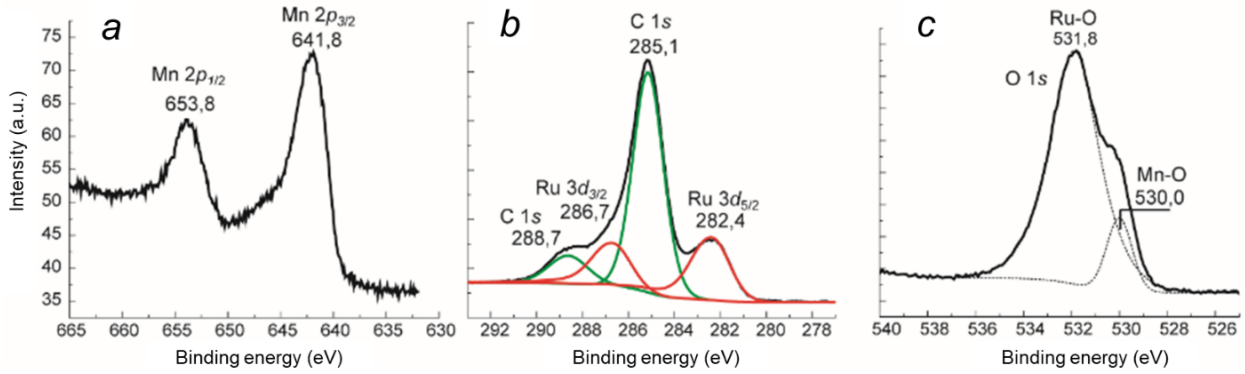

Figure 3.18 – XPS spectra of the $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized on the nickel surface as a result of 20 SILD cycles

The composition of the synthesized layers was also characterized by FTIR spectroscopy of DR, and it was shown that the spectrum contains intense and broad absorption bands at 525 and 3400 cm^{-1} and low-intensity bands at 1644, 1529, 1413, and 1107 cm^{-1} (not shown in the figure). It is obvious that the intense absorption bands are due to stretching vibrations of the M-O (M = Mn, Ru) [171] and O-H bonds in water molecules, respectively. The weakly intense ones (except for the absorption band at 1107 cm^{-1}) are due to bending vibrations of the O-H bonds in molecules water and stretching vibrations of C-O and C=O bonds in the composition of acetate anions, which could be adsorbed on the surface of the samples at the stage of substrate treatment in the $Mn(CH_3COO)_2$ solution. It is important to note that the minima of the bands at 525 and 1107 cm^{-1} allow us to assign them, in accordance with the results of [159], to manganese oxide with a crystal structure similar to birnessite.

Important conclusions about the identification of the composition and crystal structure of the synthesized layers can be drawn from their Raman spectra (Figure 3.17*b*). Compared to the spectrum of the nickel substrate, the synthesized layer is characterized by peaks with maxima at 500, 573, and 648 cm^{-1}. According to [172], these peaks can be due to the scattering of radiation by phonons of the layered crystal lattice of MnO_2 with a birnessite-like structure.

This assignment is also confirmed by the results of HRTEM and the interpretation of the electron diffraction patterns shown in Figure 3.16. Thus, according to [159, 173], the observed interplanar distances of 3.3, 0.26, 0.22, 0.21, and 0.16 nm can also be attributed to just such a crystal structure. It is also known [174] that this lattice can be doped with cations of various metals. Based on the totality of the obtained experimental data, it can be concluded that, as a result of synthesis, layers on the nickel surface with the general empirical formula

$Ru_xMnO_y \cdot nH_2O$, consisting of nanocrystals with nanosheet morphology and a crystal structure similar to birnessite, are formed.

Apparently, as a result of treatment of the substrate with a $Mn(CH_3COO)_2$ solution and washing off its excess, a layer of adsorbed manganese (II) hydroxide is formed on the surface.

$$[Ni]–OH + Mn^{2+}_{aq} + H_2O \rightarrow [Ni]–OMnOH + 2H^+$$

Then, after treatment with a solution of RuO_4, manganese atoms in the adsorbed hydroxide pass into the 4+ oxidation state and form a layer of hydrated manganese (IV) oxide, on the surface of which anions of oxo- and hydroxo-forms of ruthenium in the 6+ oxidation state are adsorbed, which, when the sample is washed with water partially removed from the surface. In the next SILD cycle, when treated in a $Mn(CH_3COO)_2$ solution, a redox reaction also occurs, and the ruthenium atoms remaining on the surface pass into the 4+ oxidation state, and the Mn(II) cations into Mn(IV). The latter also form a layer of manganese oxide MnO_2.

This oxide, as is known, at the pH value of the $Mn(CH_3COO)_2$ solution has a negative surface charge, and this contributes to the adsorption of positively charged Mn(II) cations on its surface. With the successive repetition of these processing cycles, a nanocomposite layer with a thickness specified by the number of SILD cycles is formed on the surface. It is important that the ratio of the atomic concentrations of manganese and ruthenium atoms in the layer turned out to be equal to 2.5, as already noted, and this is additional evidence for the above model characterizing the reactions observed on the surface during the synthesis. Indeed, each manganese (II) cation, upon transition to the oxidation state (IV), gives 2 electrons, and each atom of ruthenium in the oxidation state 8+, upon transition to the oxidation state 4+, must accept 4 electrons, which must be given to it by 2 cations Mn (II).

3.1.5. Synthesis of $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ using $Ni(CH_3COO)_2$ solution and solution of $RuOHCl_3$ and NaClO salts mixture as reagents

The synthesis of the nanolayers was performed using an aqueous solution of $Ni(CH_3COO)_2$ with a concentration of 0.01 M and an equilibrium pH value and a solution of a $RuOHCl_3$ and NaClO salts mixture with concentrations of 0.01 M and 0.25 M, respectively, as reagents. The pH value of salt mixture was 11.7. As already noted in paragraph 3.1.4 in such a

solution, when these salts are mixed, a redox reaction is observed and ruthenium passes into the oxidation state 8+ and exists in the form of aquated RuO_4 oxide molecules.

At the first stage of the synthesis, the substrate was treated in a $Ni(CH_3COO)_2$ solution, and at this stage, adsorption of Ni(II) cations occurred on the substrate surface. Then it was washed in distilled water and treated in a solution of a $RuOHCl_3$ and NaClO salts mixture and then washed again with water. It was assumed that, during treatment in a ruthenium-containing solution, the reactions of oxidation and hydrolysis of adsorbed Ni(II) cations and the formation of a NiOOH nanolayer, on the surface of which RuO_4 polyhedra will be adsorbed, will occur on the surface.

Indeed, the experiments have shown that with repeated repetition of the noted treatment cycles, a dark gray layer is formed on the nickel surface, the color intensity of which increases with an increase in the number of SILD cycles. As shown by the SEM study of one of these layers, obtained after 20 SILD cycles, it consists of individual nanosheets 5-10 nm thick and lateral sizes up to 100 nm, and most of these nanosheets are oriented mainly perpendicular to the substrate surface (Figure 3.19). The formation of such nanosheets is confirmed by the results of the TEM study (Figure 3.20) and when analyzing the obtained images, it is possible to observe areas in some nanosheets that are characterized by peculiar “wrinkles” with a thickness of about 2 nm. This value makes it possible to determine the thickness of an individual nanosheet, which, taking into account the double fold in such a “wrinkle”, turned out to be equal to 1 nm.

When analyzing the images obtained by HRTEM and shown in Figures 3.20*a* and 3.20*b*, it can be concluded that these nanosheets are actually amorphous. At the same time, heating at a temperature of 200°C leads to the appearance of a crystalline structure and, as a result, to the appearance in Figure 3.20*c* of many regions 2-3 nm in size with periodically repeating lines of the diffraction pattern located at a distance from each other, for example, 0.21 nm. Moreover, the nanosheets of an unheated sample are actually solid, as follows from the image shown in Figure 3.20*b*, then after heating they become perforated with holes of about 1 nm (Figure 3.20*c*).

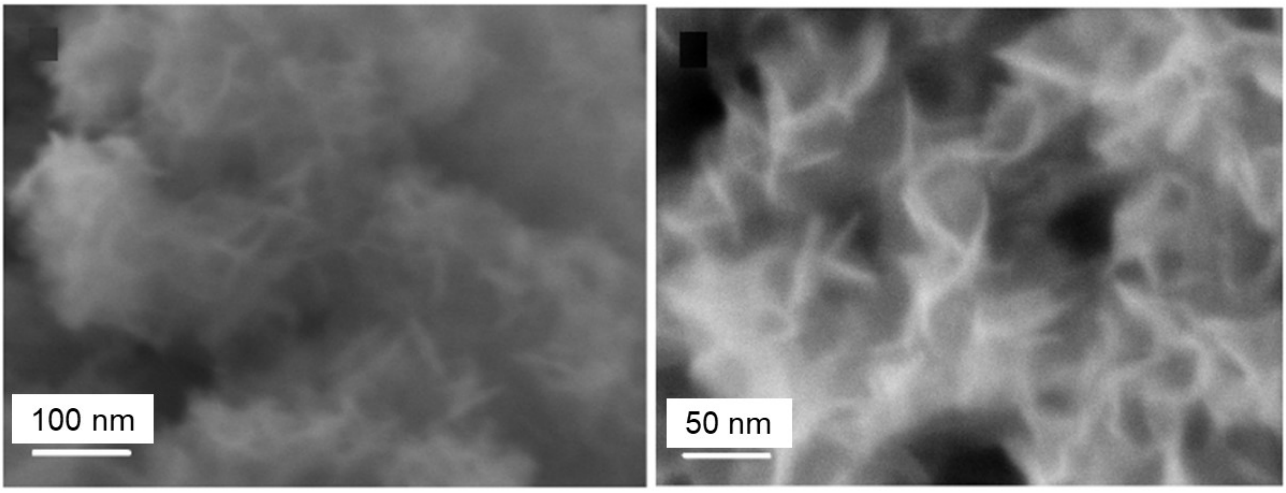

Figure 3.19 – SEM images at various magnifications of the $Ru_xNiO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized on the nickel surface as a result of 20 SILD cycles

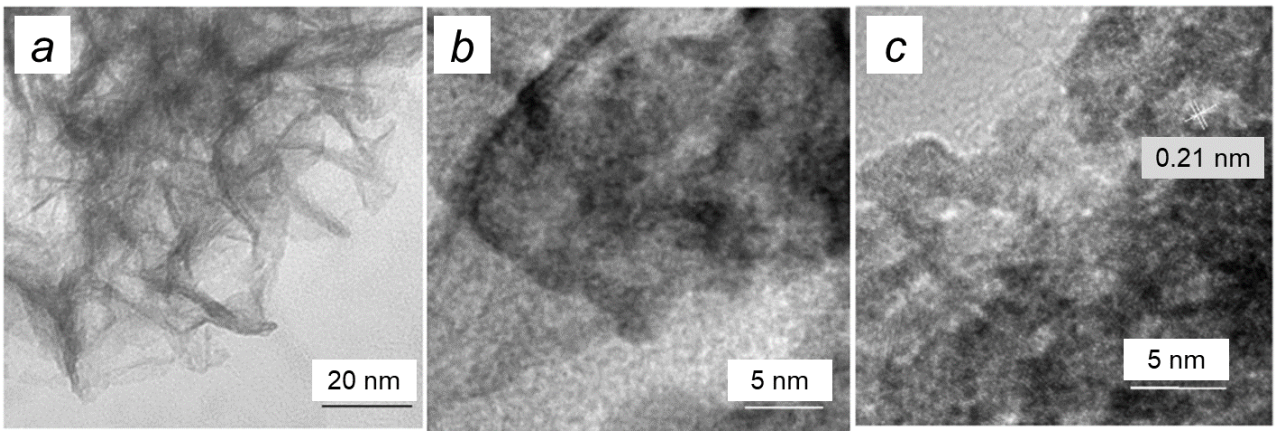

Figure 3.20 – TEM (*a*) and HRTEM (*b*, *c*) images of the $Ru_xNiO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized on the nickel surface as a result of 20 SILD cycles. *a*, *b* – initial sample, *c* – sample heated in argon at a temperature of 200°C

The formation of the nanosized crystals in the heated sample can also be judged from the electron diffraction pattern shown in Figure 3.21*b*, on which individual circles can be distinguished due to crystal planes located at a distance of 0.26, 0.21 and 0.15 nm from each other. According to the results of [175], these interplanar spacings are characteristic of NiOOH with a trigonal crystal structure and the 3m point group.

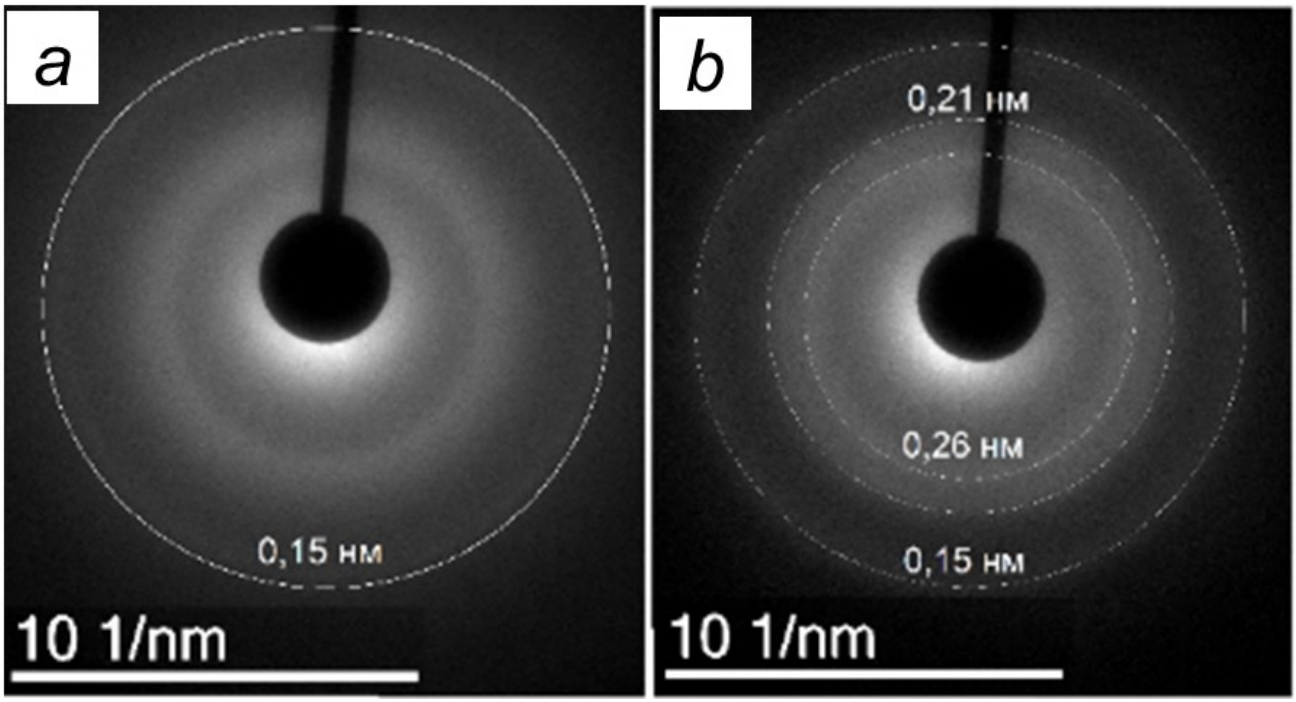

Figure 3.21 – SAED patterns of the $Ru_xNiO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized on the nickel surface as a result of 20 SILD cycles. (*a*) – initial sample, (*b*) – sample heated in argon at a temperature of 200°C

The composition of the synthesized layers was characterized by XRD, XPS spectroscopy, and FTIR spectroscopy of DR. So they include Ni, Ru and O atoms (Figure 3.22, 3.23).

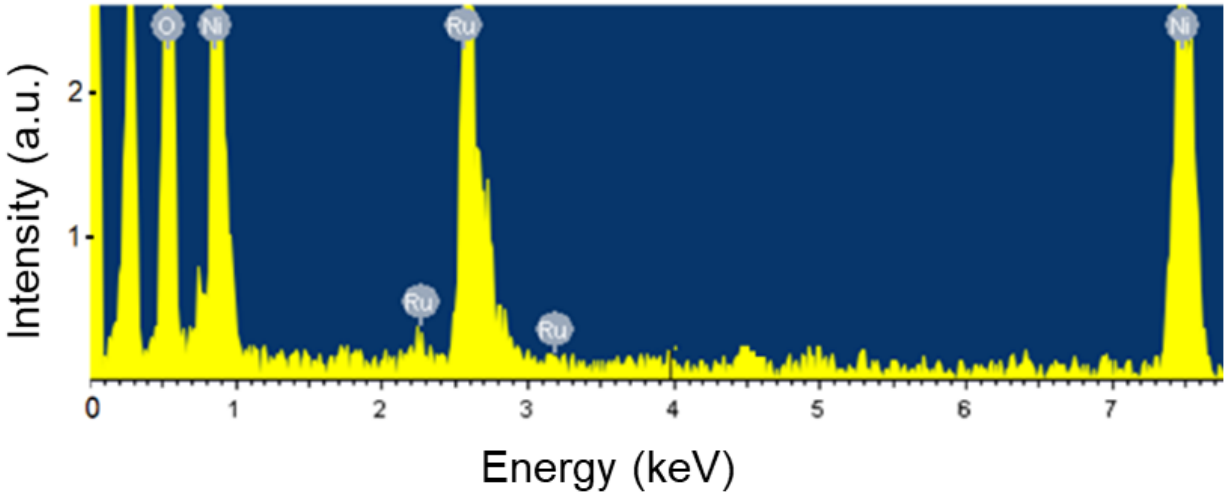

Figure 3.22 – EDX spectrum of the $Ru_xNiO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized on the nickel surface as a result of 20 SILD cycles

XPS results made it possible to determine the energies of 2*p* electrons Ni, 3*d* Ru and 1*s* O (Figure 3.23). In the spectrum of Ni 2*p* (Figure 3.23*a*), two main peaks can be distinguished with maxima at 855.8 eV (Ni $2p_{3/2}$) and 873.2 eV (Ni $2p_{1/2}$), the position of which indicates the oxidation state of Ni equal to 3+ [176, 177]. Two peaks at 282.1 eV in the Ru $3d_{5/2}$ region and at 286.2 eV in the Ru Ru $3d_{3/2}$ region (Figure 3.23*b*) correspond to Ru atoms in hydrated RuO_2 [16, 170].

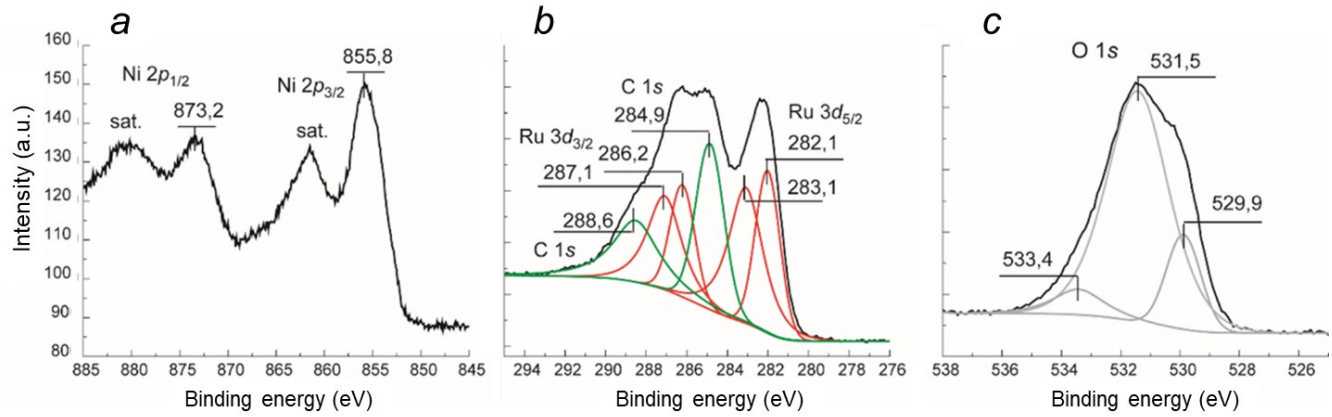

Figure 3.23 – XPS spectra of the $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized on the nickel surface as a result of 20 SILD cycles and heated in argon at a temperature of 200°C for 30 min

The presence of additional peaks at higher binding energies (283.1 eV in the Ru $3d_{5/2}$ region and at 287.1 eV in the Ru $3d_{3/2}$region) can be noted. In [178–180], the presence of additional peaks was also observed in the analysis of RuO_2 thermally treated at temperatures above 200°C. Their origin has been a source of some controversy. Some researchers argue that these peaks are associated with the presence of the RuO_3 phase in the near-surface region of RuO_2 [181]. However, RuO_3 is not a stable bulk phase. Some authors suggest that they arise due to surface atoms, for example, 5-fold coordinated Ru atoms with the truncated bond terminated through oxygen atoms [182]. Another assumption is that the reason for such features is the loss of energy by Ru 3*d* photoemission electrons through plasmon excitation in the RuO_2 film [183]. In addition, there is an assumption that satellites arise due to final state screening effects [178, 184, 185]. Such effects arise from the strong Coulomb interaction between valence electrons and the core hole produced in the photoionization process [178]. As an alternative explanation for the effect of the appearance of these two peaks, it can be

suggested that they are due to two types of Ru(IV) atoms, some of which are embedded in the crystal lattice of the nanosheet, and the second are adsorbed on its surface.

It is important that the ratio of the atomic concentrations of Ni and Ru in the layer turned out to be 1.0 : 0.3, while the concentrations of sodium and chlorine atoms do not exceed a few percent.

The spectrum of 1*s* electrons of oxygen is characterized by one broad peak, the deconvolution of which leads to three peaks with maxima at 529.9, 531.5 and 533.4 eV. Two peaks at binding energies of 529.9 and 531.5 eV confirm the formation of chemical bonds M-O and M-OH by oxygen atoms, where M = Ru, Ni [176, 177, 186]. In addition, a weak peak located at 533.4 eV probably refers to the oxygen of the carboxyl groups of the acetate anions [186]. The latter could enter into the composition of the synthesized layer when the substrate was treated in a $Ni(CH_3COO)_2$ solution.

Analyzing the FTIR spectrum, one can distinguish absorption bands at 3416 and 1649 cm^{-1}, related to the stretching and bending vibrations of O-H in the water molecules adsorbed on the sample surface. It is important that after heating at a temperature of 200°C, the intensity of this band decreases significantly, which indicates the removal of most of the water molecules from the surface. After heating, the absorption spectrum also changes in the region of 400-650 cm^{-1}, which is related to absorption by stretching vibrations of M-O bonds (M = Ni, Ru) and one of the types of bending vibrations characteristic of O-H groups in NiOOH [187, 188]. In particular, the broad absorption band with shoulders at 630 and 532 cm^{-1} becomes narrower and its maximum shifts to 547 cm^{-1}. According to [189], absorption in this region is characteristic of NiOOH. In addition, absorption bands at 1455 and 1383 cm^{-1} are observed, probably due to C=O and C-O stretching vibrations in carboxyl groups. Obviously, such assignment of these bands confirms the XPS results.

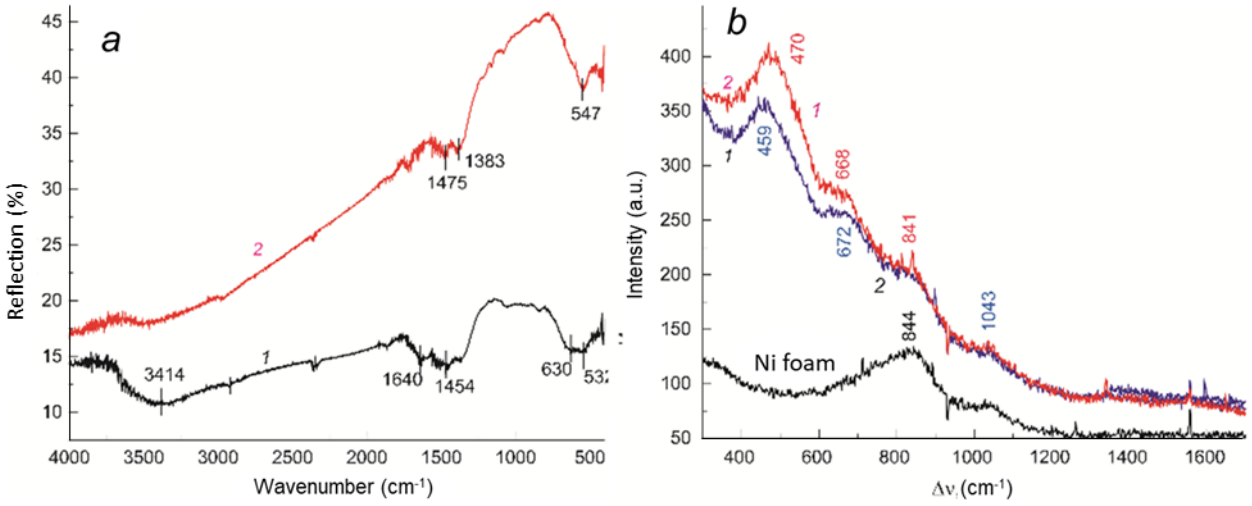

Figure 3.24 – FTIR DR spectra (*a*) and Raman spectra (*b*) of the $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ nanolayers synthesized on the surface of nickel foam as a result of 20 SILD cycles. *1* – sample dried in air, *2* – heated in argon at a temperature of 200°C

The Raman spectra of these samples are shown in Figure 3.24*b*, in which the observed changes are less significant. The heated sample exhibits a shift of the peaks in the region of 459 and 672 cm^{-1}, which are characteristic of scattering by stretching vibrations of the Ni-O and Ru-O bonds, respectively [190, 191], by only a few reciprocal centimeters, for example, for a peak with a maximum of 672 to 668 cm^{-1}, and peak 459 to 470 cm^{-1}.

The study of the structural and chemical characteristics of the synthesized layers, therefore, makes it possible to draw a conclusion about the formation of layers with the empirical formula $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$, consisting of a set of NiOOH nanosheets with a trigonal crystal structure and a thickness at the level 1 nm doped with Ru(IV) cations.

3.2. Synthesis of Pt(0) and Ru(0) nanoparticles by successive ionic layer deposition

3.2.1. Synthesis of Pt(0) nanoparticles using Na_2PtCl_6 and $NaBH_4$ solutions as reagents

The synthesis of platinum nanoparticles was carried out using a Na_2PtCl_6 solution (C = 0.005 M, pH = 6-7) and a $NaBH_4$ solution (C = 0.2 M, pH equilibrium) as reagents; excess reagents and reaction products were removed by washing the samples with distilled water. The

number of SILD cycles during synthesis ranged from 5 to 40, and titanium foil plates served as substrates.

In order to select the synthesis conditions, the results of [192] were taken into account, in which it was noted that the treatment of titanium in acid solutions of H_2PtCl_6 can lead to a galvanic substitution reaction between titanium atoms on the surface and platinum atoms from the composition of $PtCl_6^{2-}$ anions. The sizes of Pt^0 nanoparticles formed in such a reaction are difficult to control. Therefore, when developing a procedure for the synthesis of Pt(0) nanoparticles by the SILD method, it was decided to use a Na_2PtCl_6 solution with an equilibrium pH value in which the TiO_2 layer on the Ti^0 surface does not dissolve and the galvanic replacement reaction does not occur.

To study the morphology of the synthesized platinum nanoparticles, SEM, TEM, and STEM methods were used. The composition of nanoparticles was investigated by EDX and XPS analysis. Their crystal structure was determined by HRTEM and electron diffraction.

The SEM study showed (Figure 3.25) the formation of a nanoparticle layer on the substrate surface after repeated substrate treatment with reagent solutions according to the SILD method. Moreover, the size of the synthesized nanoparticles and the density of their tion increased with each subsequent SILD cycle. Thus, for the sample obtained as a result of 10 cycles the average size of the nanoparticles was 3.3 nm, 8.9 nm for 20 cycles and 10.0 nm for 40 cycles, while the concentration of such nanoparticles on the surface was $1.2 \cdot 10^3$, $1.4 \cdot 10^3$ and $2.0 \cdot 10^3$ particles/μm^2, respectively. It should be noted that agglomerates of larger (up to 15-20 nm in size) nanoparticles were also observed on the micrograph for the sample obtained as a result of 40 cycles (Figure 3.25).

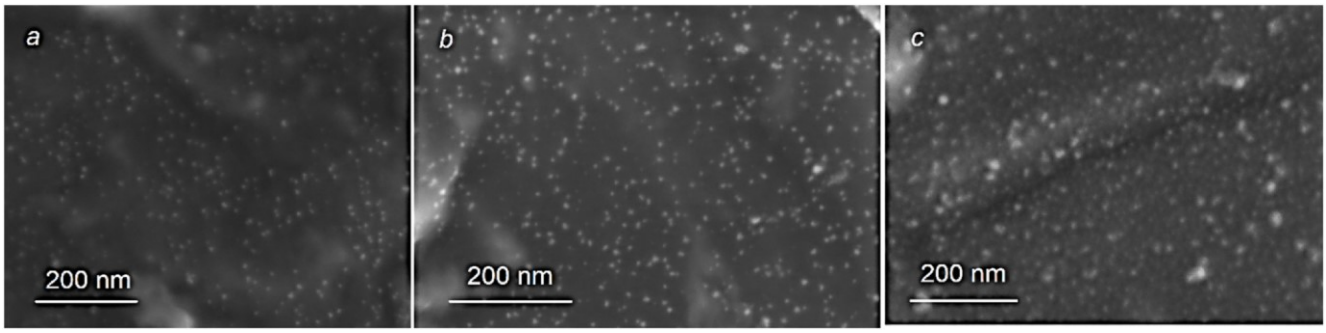

Figure 3.25 – SEM images of the Pt nanoparticles synthesized on the Ti foil surface after 10 (*a*), 20 (*b*) and 40 (*c*) SILD cycles

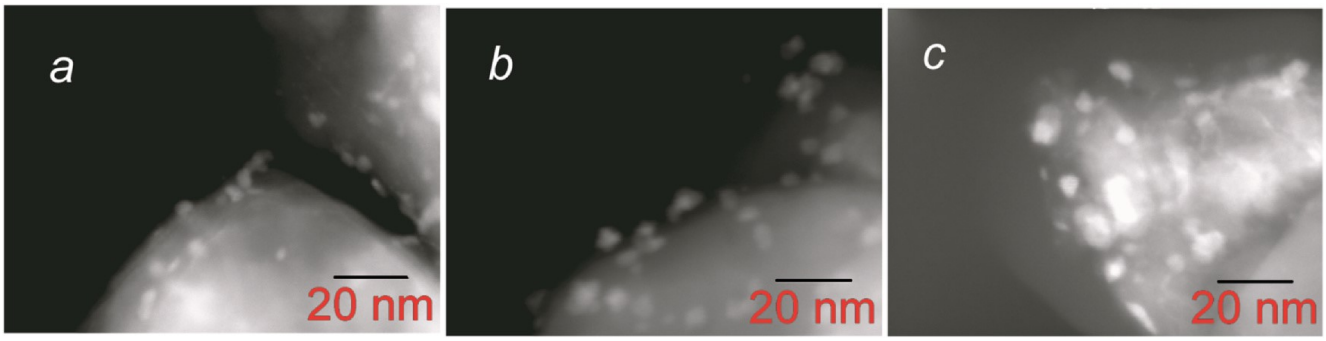

Figure 3.26 – STEM images of the Pt nanocrystals synthesized using 5 (*a*), 20 (*b*) and 40 (*c*) SILD cycles

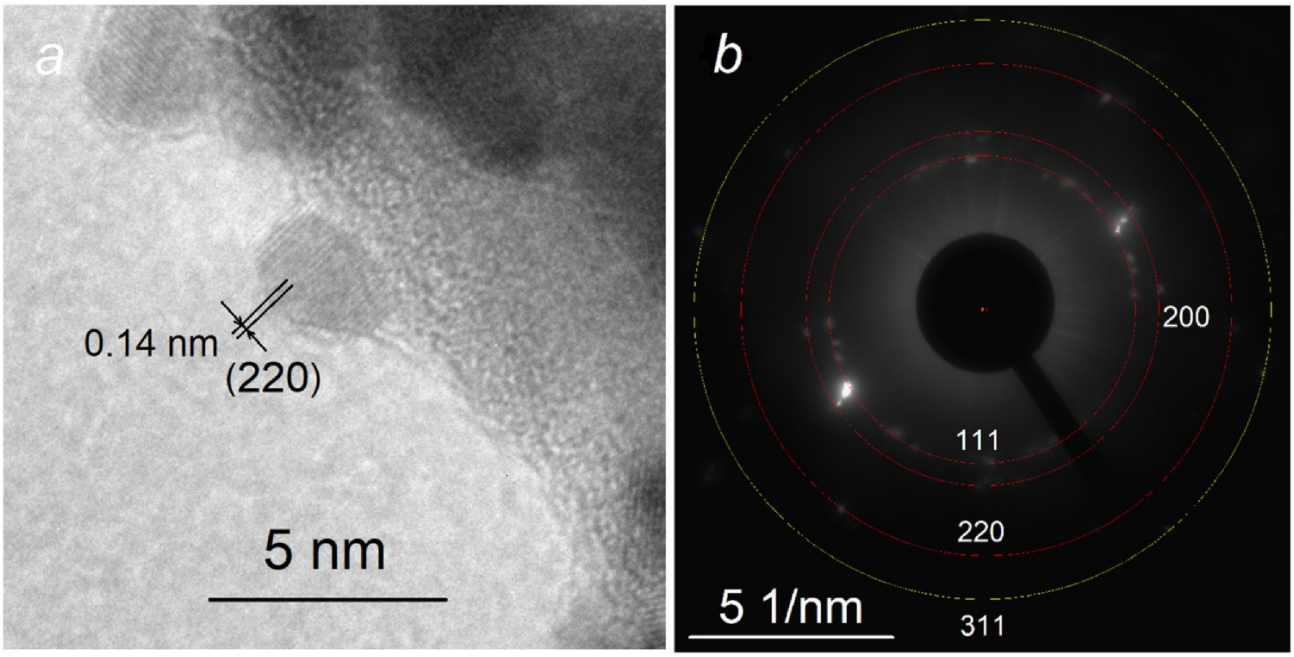

Figure 3.27 – HRTEM image (*a*) and SAED pattern (*b*) of the Pt nanocrystals synthesized using 20 SILD cycles

These size values were confirmed by STEM (Figure 3.26) and HRTEM (Figure 3.27) studies. The investigation of nanoparticles by the HRTEM and SAED methods was carried out for the sample obtained using 20 SILD cycles. The data showed a face-centered cubic structure with platinum-characteristic interplanar distances [85].

The EDX spectrum confirmed that it was platinum (Figure 3.28). Analysis of this spectrum showed a peak with a maximum at 8 eV due to copper atoms. Obviously, its appearance in the spectrum is associated with the interaction of the electron beam of the microscope with the copper grid on which the sample under study was deposited. It is important to note that the nanoparticles do not include chlorine and sodium atoms. The

absence of these elements is an important indication of the effectiveness of the washing procedure used in the SILD process. This feature is a great advantage of this method since the removal of the reactants and the reaction products excess takes place during deposition in contrast to the other methods of chemical deposition discussed at the beginning of this article.

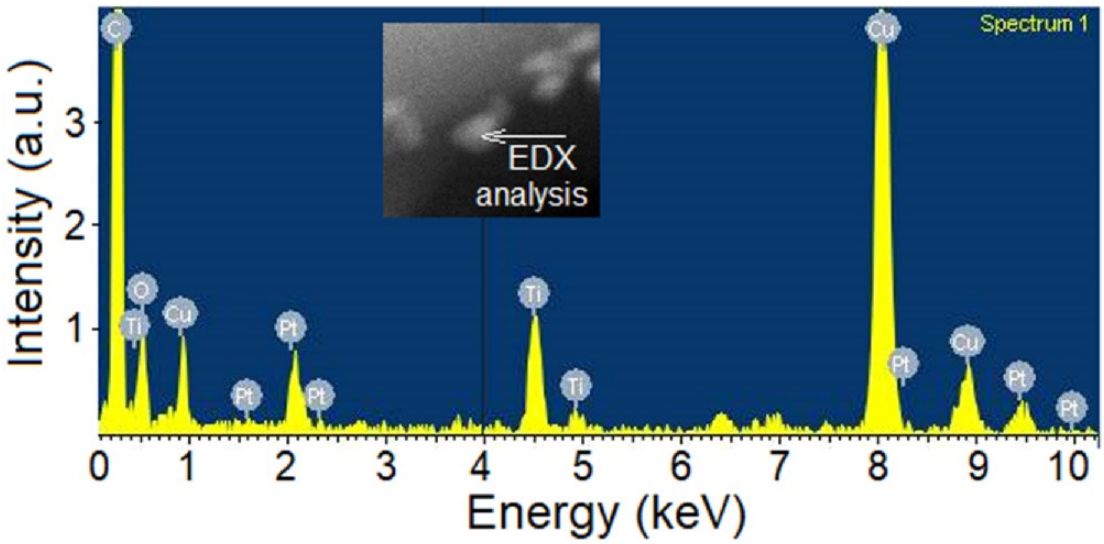

Figure 3.28 – EDX spectrum of the Pt nanoparticle synthesized using 40 SILD cycles

The XPS method was also used to characterize the samples synthesized as a result of using a different number of SILD cycles. First of all, it can be noted that the overview spectra of the samples differ only in the intensity of the peaks and therefore we present the overview spectrum of one sample synthesized after 20 SILD cycles (Figure 3.29*a*). In this spectrum, the peaks characteristic of the electrons of Pt, Ti, O, C and Na atoms can be distinguished. It is important that the sodium content does not exceed a few atomic percent. It is also noteworthy (Figure 3.29*b*) that the intensity of the Pt 4*f* core level peaks grows with increasing cycle number. The maximum intensity of the Pt $4f_{7/2}$ peak was in the range of 71.0-71.3 eV, characteristic of tinum in zero oxidation state [193]. In this case, the maximum energy value equal to 71.3 eV is observed in the sample obtained as a result of 40 SILD cycles. It is known that the energy $4f_{7/2}$ of platinum electron levels in nanoparticles is affected by their size and the presence of a local positive charge [194]. It was also noted that the energies of such levels for nanoparticles are somewhat higher than for bulk metallic platinum (71.1 eV) [195, 196]. In our opinion, it is this effect that is observed for the sample synthesized as a result of 40 SILD cycles.

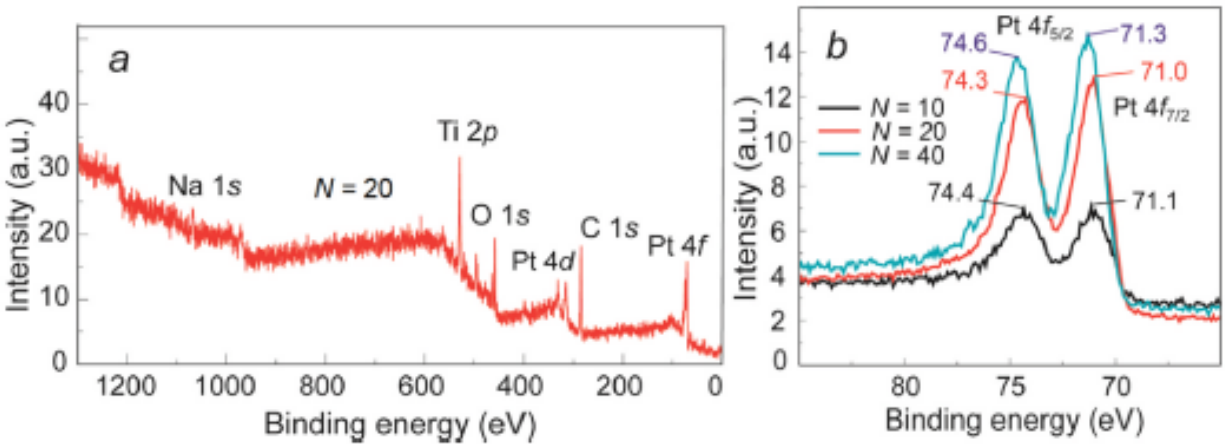

Figure 3.29 – XPS spectra of Pt nanoparticles synthesized by SILD. (*a*) - overview spectrum of the sample synthesized after 20 SILD cycles, (*b*) - Pt 4*f* core level spectra. *N* – number of SILD

However, it should also be taken into account that the energy values are also affected by the material of the substrate on which the platinum nanoparticles are deposited. Thus, in a number of works [197-199], the effect of the titanium substrate on the XPS spectra of the smallest platinum nanoparticles was established. The spectrum of such nanoparticles showed a negative peak shift of about 0.2 eV. This effect is apparently also observed in our case for platinum nanoparticles synthesized as a result of 10 and 20 SILD cycles. However, due to the large number and larger size of platinum nanoparticles for the sample synthesized after 40 cycles, this effect is already less noticeable.

A simple model that describes the observed evolution of the Pt nanoparticle morphology during SILD treatments is shown in Figure 3.30. It explains the formation of the Pt^0 nanoparticles on the surface of the Ti substrate, which includes four stages. According to this model, at the first stage, the negatively charged $PtCl_6^{2-}$ anions are adsorbed onto the positively charged TiO_2 surface with the pation of the $TiOH_2^+$ groups. Then, at the second stage, during the washing of the substrate with water, the excess of anions is removed from the surface and the bulk of the solution. Further, at the third stage, during the treatment in an alkaline solution of $NaBH_4$, the Pt-Cl bonds are hydrolyzed and the Pt atoms are reduced to the dation state 0. Moreover, the chemical bond energy of these atoms with the surface is lower than the Pt-Pt bond energy and, therefore, individual Pt^0 atoms migrate along the surface and form Pt^0 particles. In cussing this model, it should be noted that the effects of the particles' formation during the reduction of the adsorbed atoms of other noble metals, for instance, Au^0

and Ag^0, have already been observed [39, 200]. At the final fourth stage of the first SILD cycle, during the substrate washing with water, the reducing agent and reaction products are removed, thus preparing the sample for the second SILD cycle.

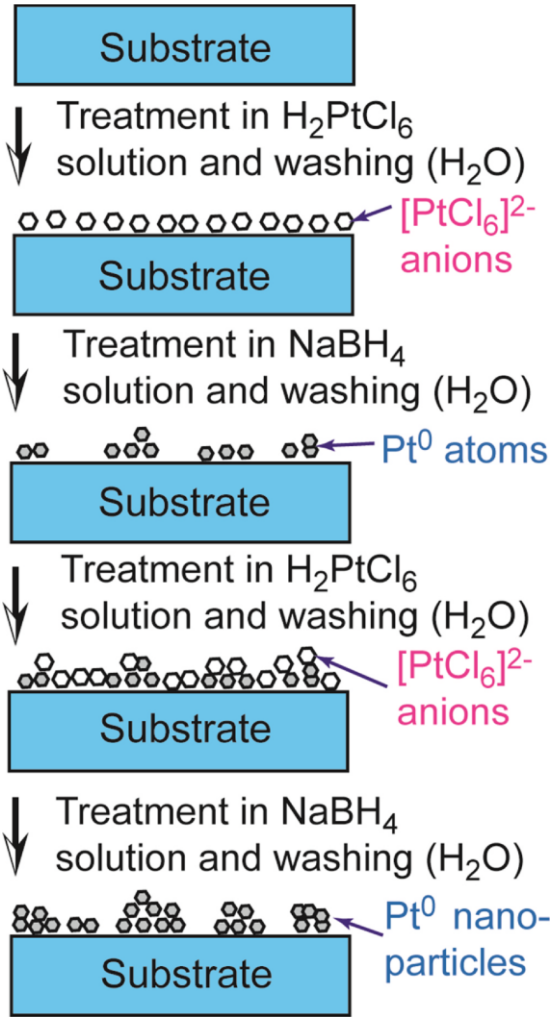

Figure 3.30 – Model of Pt^0 nanoparticle formation on a substrate surface in the process of SILD

During the second and each subsequent cycle, the $PtCl_6^{2-}$ anions are also adsorbed on the surface, and it should be noted that Pt-H groups can also be centers of such adsorption. Thus, after repeated SILD cycles Pt^0 nanoparticles are formed on the substrate surface, and their size and density of location are determined by the number of processing cycles. Unfortunately, this model does not take into account many features of nanoparticles' synthesis, for example, their formation on various faces of individual microcrystals of polycrystalline substrates, etc. However, it allows one to understand in general why an isotropic layer of adsorbed $PtCl_6^{2-}$ anions forms a layer consisting of individual Pt^0 nanoparticles and why the

size of these nanoparticles and their density on the surface increase with each subsequent SILD cycle.

Thus, the obtained results showed the possibility of synthesizing Pt nanoparticles on the surface of titanium by the SILD method. The size and density of their arrangement, or, in other words, the concentration, can be specified, in particular, by the number of SILD cycles. Obviously, the size of Pt nanoparticles can also be controlled by varying the concentration and pH of reagent solutions, the treatment time, the method of preparation of the substrate surface, the presence and concentration of reagent adsorption centers on its surface, etc., which certainly opens up certain prospects for further studies of the formation processes. Pt nanoparticles and in the study of their physicochemical properties.

There is no doubt that the proposed method can be used to synthesize not only Pt nanoparticles, but also its alloys with a number of transition metals, as well as their composites with other nanosized compounds, such as metal oxides and carbon materials. This statement is based on the fact that this method makes it possible to use in one cycle of synthesis not only solutions of Pt complex compounds, but also solutions mixed with other reagents, including salts of Ni, Cu, Co, Pd, etc.

The results presented in this paragraph were published in the final qualifying work [201] and in the article [202].

3.2.2. Synthesis of Ru(0) nanoparticles using $RuCl_3$ and $NaBH_4$ solutions as reagents

The synthesis of ruthenium nanoparticles was carried out using as reagents a solution of $NaBH_4$ (C = 0.5 M, pH equilibrium) and $RuCl_3$ (C = 0.005 M, pH = 3.5), the preparation of which is described in the methodological part in paragraph 2.2. Nickel foil plates used as substrates.

To choose the synthesis conditions we took into account the results of the work [203], in which GRR can occur on the surface between the nickel atoms in the oxidation state of 0 and the ruthenium cations in the oxidation state of 3+ when the nickel surface is treated in the acidic solutions of $RuCl_3$. The sizes of Ru^0 nanoparticles in such a reaction are difficult to control, it was decided to pretreat the nickel substrate for 30 min in an alkaline KOH solution with a concentration of 1 M. As is known [204], during such a treatment, a layer of nickel oxide and hydroxide with a thickness of a few tens of nanometers is formed on the surface,

which, in our opinion, can prevent the GRR process. The choice of the KOH solution was also due to the fact that the electrocatalytic properties of samples obtained are usually studied by a well-known method [205] in this solution. SEM and EDX control studies were carried out to make sure that there was no GRR on the nickel surface. For this purpose, the sample treated in a KOH solution was treated in a $RuCl_3$ solution for 30 s under SILD conditions. It was found that no layer of Ru^0 nanoparticles was formed by the GRR reaction.

As follows from the SEM images (Figure 3.31), the layer synthesized by the SILD method consists of flat globules with a planar size of about 100 nm, which in turn form larger agglomerates consisting of several such microglobules. Moreover, the number of such agglomerates is significantly higher for samples synthesized with a larger number of SILD cycles. In these images, Ru^0 nanoparticles with a size of about 5 nm or more can be seen on the surface of these microglobules, which have a lighter color. As is known, metal nanoparticles that emit more secondary electrons have a lighter color in FESEM microphotographs obtained with the SE detector, compared, for example, with oxides. Measurements of the thickness of the synthesized layers were made by FESEM on chipped surfaces “at an angle” and showed that the layer thickness increases by 1.2 nm in one SILD cycle. For example, for the layer obtained after 40 SILD cycles is 48 nm (not shown in figure).

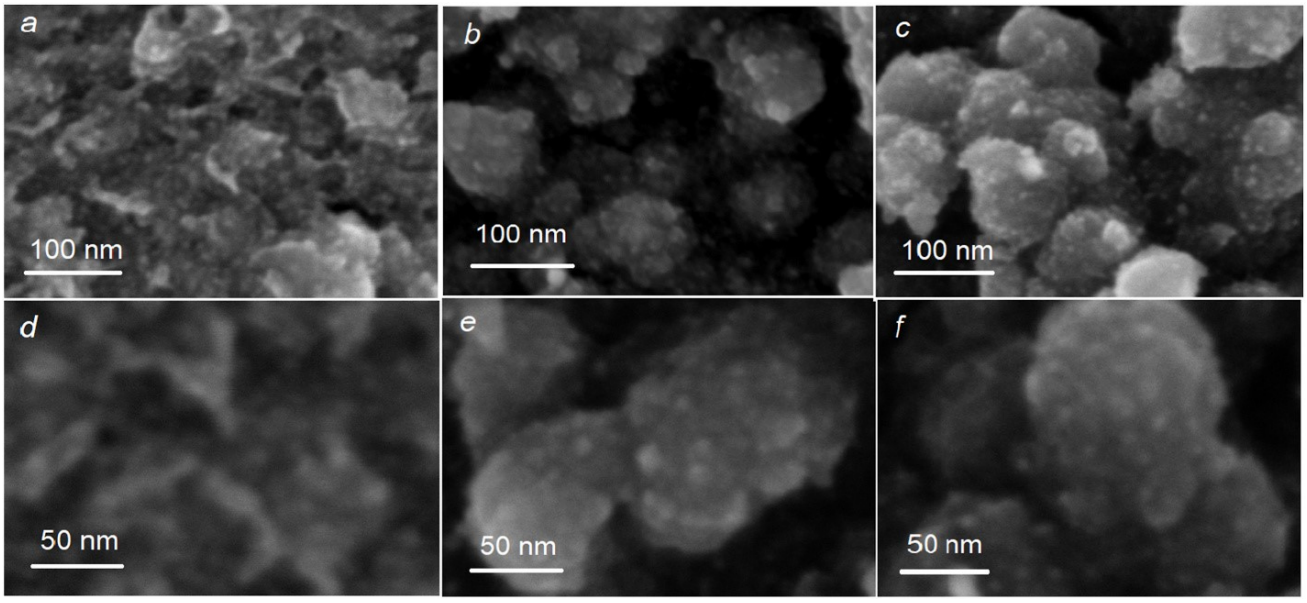

Figure 3.31 – SEM images of the nickel surface after treatment by the SILD method using $NaBH_4$ and $RuCl_3$ solutions. N = 20 (*a*, *d*), 40 (*b*, *e*) and 60 (*c*, *f*) (N - number of SILD cycles)

The EDX study (Figure 3.32) showed that the nanolayers consisted of Ru and O atoms. These results are also confirmed by XPS spectroscopy (Figure 3.33) methods. According to XPS spectra, the nanolayers contains Ru atoms in the oxidation state of 0 (peaks Ru3$d_{5/2}$ and Ru3$d_{3/2}$ electrons with maxima at 280.2 and 284.2 eV) [206]. At the same time, based on the results of [170], the peaks with maxima 281.2-282.4 eV and 285.3-286.5 eV are attributed to the Ru3$d_{5/2}$ and Ru3$d_{3/2}$ electrons of Ru atoms in hydrated RuO_2 and forming chemical bonds ≡Ru-OH.

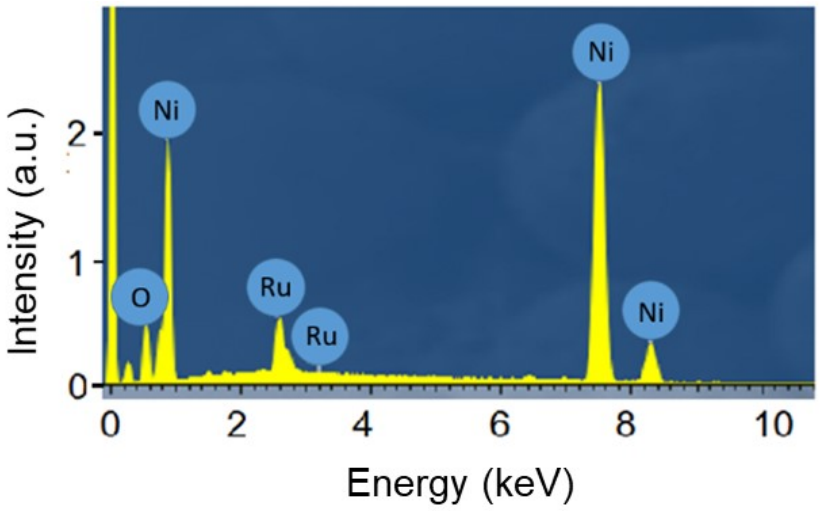

Figure 3.32 – EDX spectrum Ru^0_x-RuO_2·nH_2O synthesized on the nickel surface after 60 SILD cycles

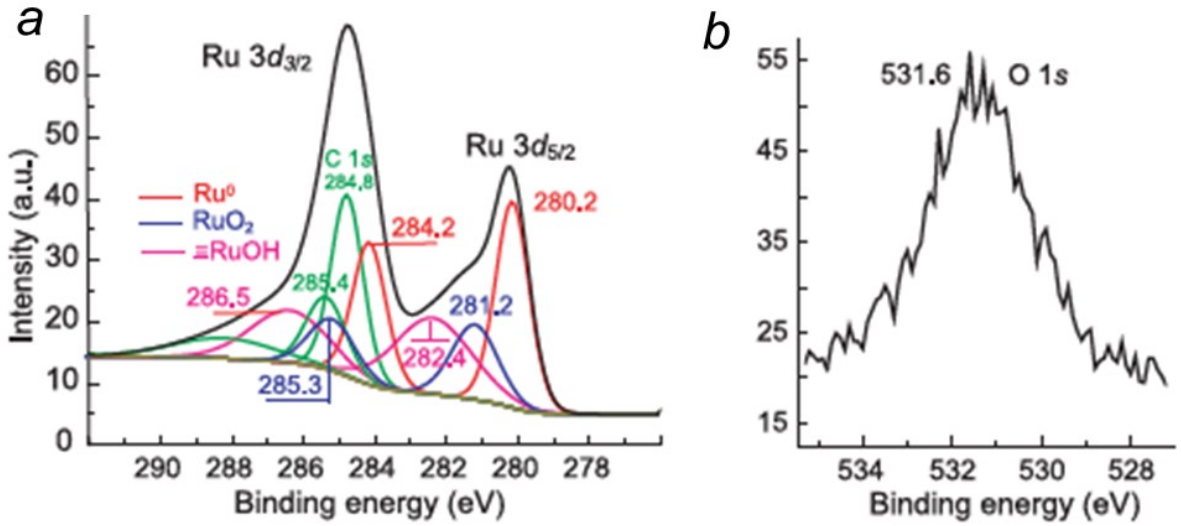

Figure 3.33 – XPS spectra of Ru 3*d* (*c*) and O1*s* (*d*) score levels of the Ru^0_x-RuO_2·nH_2O nanolayer synthesized after 20 SILD cycle

From a comparison of the intensities of these peaks, it can be concluded that about 30 ± 3% of the Ru atoms are in the oxidation state of 0. It is important that the spectrum of 1*s* oxygen electrons is characterized by one broad peak with a maximum at 531.6 eV. The results obtained in [170] allow us to infer the presence of Ru-O-Ru and Ru-OH chemical bonds in the composition of the synthesized layers.

The morphology of the synthesized nanolayers can also be inferred from the results of their study using the TEM and HRTEM methods (Figure 3.34 and 3.35). As follows from figure 3.34, it can be noted that the sizes of Ru^0 nanoparticles are 5-9 nm, and they do not change significantly in the series of samples synthesized as a result of 20-60 SILD cycles. The study by the HRTEM method (Figure 3.35) indicates that the Ru^0 nanoparticles have a crystal structure with a lattice constant characteristic of the hexagonal modification of ruthenium, and they are located in the matrix of an amorphous material. The SAED results indicate a high degree of misorientation of these nanocrystals.

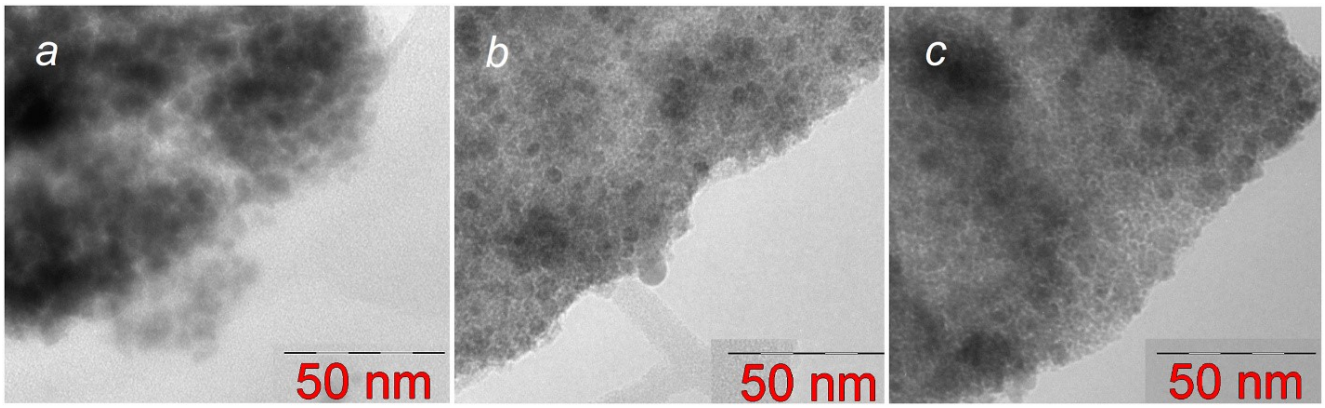

Figure 3.34 – TEM images of the Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ synthesized on the nickel substrate after 20 (*a*), 40 (*b*) and 60 (*c*) SILD cycles

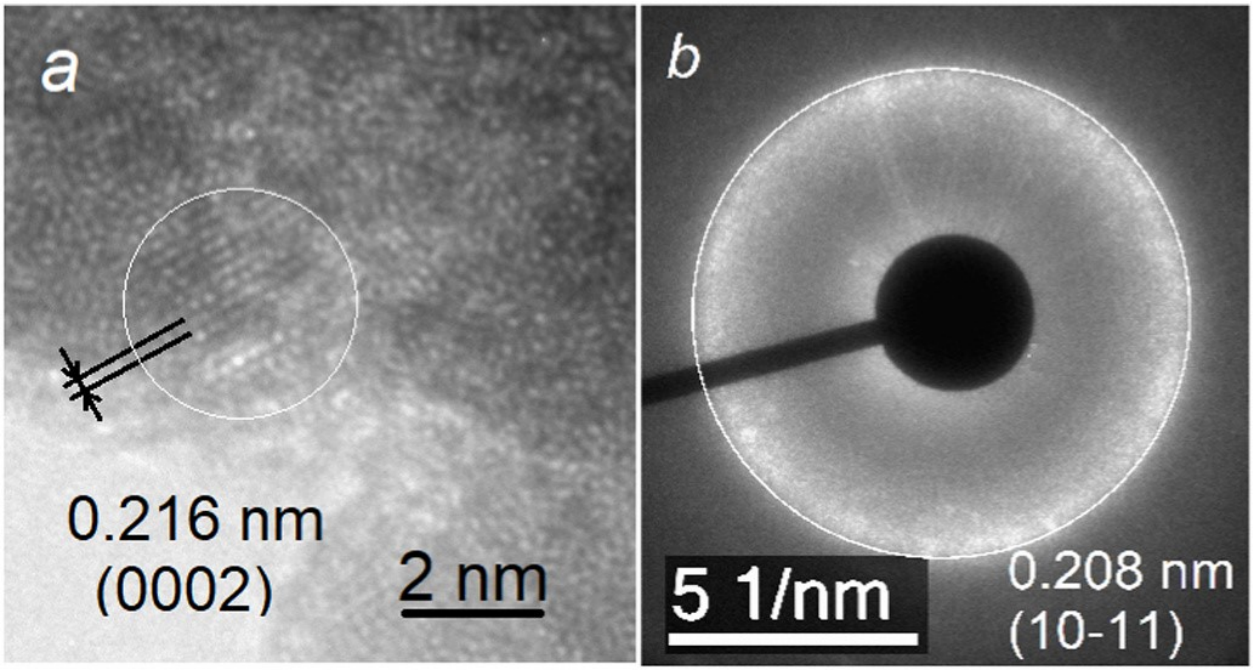

Figure 3.35 – HRTEM (*a*) image and SAED (*b*) pattern of the Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized after 40 SILD cycles

Based on the experimental data obtained, the following schemes of chemical reactions occurring on the surface of the substrate during synthesis by the SILD method can be designed. At the first stage, when the substrate is treated in a solution of $RuCl_3$ and the excess of the reagent is removed by washing in distilled water, the polyhedra of $RuCl_xOH_y$ hydroxychloride are adsorbed on the surface. Then, when the substrate is treated in an alkaline solution of $NaBH_4$, reactions of further hydrolysis of Ru-Cl bonds and a partial reduction of Ru^{3+} cations occur. In this case, the planar layer of the partially reduced polyhedra is transformed into planar clusters due to the formation of relatively strong Ru-Ru chemical bonds. The formation of such clusters on the substrate surface during the synthesis by the SILD method was shown earlier using the example of the synthesis of Ag^0 [39] and Au^0 nanolayers [200].

It should be noted that the features of the formation of Ru^0 clusters were studied, in particular, in [207]. It was shown that such a process includes several stages. At the first stage, clusters containing Ru^{2+} cations and Cl^- anions are formed. At the last stage, Ru^0 nanoparticles with Cl^- anions adsorbed on their surface are formed. It is important that during synthesis by the SILD method, these anions and the excess $NaBH_4$ solution are removed from the surface as the sample is washed with distilled water at the final stage of the first SILD cycle. They do not participate in the formation of the growing layer even after repeated SILD cycles. This, of

course, characterizes the effectiveness of the SILD method in solving such problems of preparative chemistry.

This sequence of reactions is repeated in each subsequent cycles and a layer containing Ru^0 nanoparticles and a layer of hydrated RuO_2 are formed on the surface. According to XPS study, the composition of this layer includes Ru^{4+} cations. It is obvious that Ru^{4+} cations appeared on the surface as a result of oxidation of Ru^{3+} cations by air oxygen during synthesis or contact of the sample with air. Moreover, these cations form Ru-OH and Ru-O-Ru chemical bonds with oxygen. Based on these results, we propose a formula of the layers synthesized as Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$. In our opinion, the presence of water molecules in this formula is obvious because such samples were synthesized using aqueous solutions of reagents. Besides, a similar way of writing chemical formulas is used for hydrated oxides of a number of metals, for example, $SnMo_{0,6}O_y \cdot nH_2O$ [40], when the content of M-OH groups in the oxide cannot be quantified. Another important distinguishing feature of the synthesis, in our opinion, is the almost constant size of Ru^0 clusters at the level of 5-9 nm in a number of samples synthesized at different numbers of SILD cycles. This is probably due to a kind of “encapsulation” of such clusters by $RuO_2 \cdot nH_2O$ polyhedra at each SILD cycle, so that their sizes do not increase. This also characterizes the effectiveness of the SILD method for the synthesis of electrocatalysts.

Thus, the possibility of synthesizing Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ composite nanolayers with a thickness determined by setting the number of SILD cycles on the nickel surface by the SILD method is demonstrated for the first time. It is shown that such composite exhibit active electrocatalytic properties in HER during water electrolysis in alkaline medium. Moreover, it is possible to select samples that exhibit the best practically important properties by analyzing changes in these properties in a number of samples obtained with a different number of cycles. There is also no doubt that not only Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ composite nanolayers can be synthesized using the proposed method. Many other ruthenium-based nanocomposites, including its alloys and complex oxides with a number of transition metals, as well as their composites with other nanoscale compounds, such as carbon materials, can also be synthesized using the SILD method. This claim is based on the fact that the method allows using not only solutions of Ru complex compounds in one synthesis cycle, but also solutions mixed with other reagents, including Ni, Cu, Co, Pd, etc. and also conducting reactions on the surface of substrates involving colloidal solutions and/or suspensions of carbon materials. From this perspective, the results obtained in the article can be considered as an experimental validation of a new

promising approach to the search for highly efficient electrocatalysts with practically important properties.

Based on the results described in this paragraph, the final qualification work [201] and the article [208] were published.

3.3. Synthesis of [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k* multilayers by successive ionic layer deposition method using $CoCl_2$, Na_2PtCl_6 and $NaBH_4$ solutions as reagents

The reagents for the synthesis were aqueous solutions of $CoCl_2$, Na_2PtCl_6 and $NaBH_4$. The pH values of $CoCl_2$ and $NaBH_4$ solutions were in equilibrium. The preparation of a Na_2PtCl_6 solution is described in paragraph 2.2, the pH of which was 6.0-7.0. Nickel foil and nickel foam plates were used as substrates for the synthesis.

At the first stage of the SILD synthesis, the substrates were immersed into a $CoCl_2$ solution (C = 0.01 M), and then the excess of the reagent was removed by washing in distilled water. At the second stage, the substrates were immersed in a $NaBH_4$ solution (C = 0.5 M) and washed again with distilled water. This sequence corresponds to one SILD cycle, which was repeated from 1 to 10 times. Then, Pt(0) nanoparticles were deposited on the surface of the samples treated in this way as a result of successive and repeated treatment of the substrate by the SILD method in Na_2PtCl_6 (C = 0.005 M) and $NaBH_4$ (C = 0.2 M) solutions. The number of cycles was set in the range from 3 to 60.

In order to characterize the cobalt-containing nanolayers synthesized under these conditions, they were studied by FTIR and Raman spectroscopy (Figure 3.36). As follows from the FTIR spectrum shown in Figure 3.36*a*, absorption bands are observed in it with maxima at 526, 599, 699, 872, 1024 and 1359 cm^{-1}. According to [209], these absorption bands can be assigned to cobalt hydroxide $Co(OH)_2$. The Raman spectrum shown in Figure 3.36*b* also confirms this assignment, since it is characterized by 4 peaks with maxima at 489, 530, 597 and 694 cm^{-1} in accordance with the results of [210], referring to $Co(OH)_2$ with an amorphous structure.

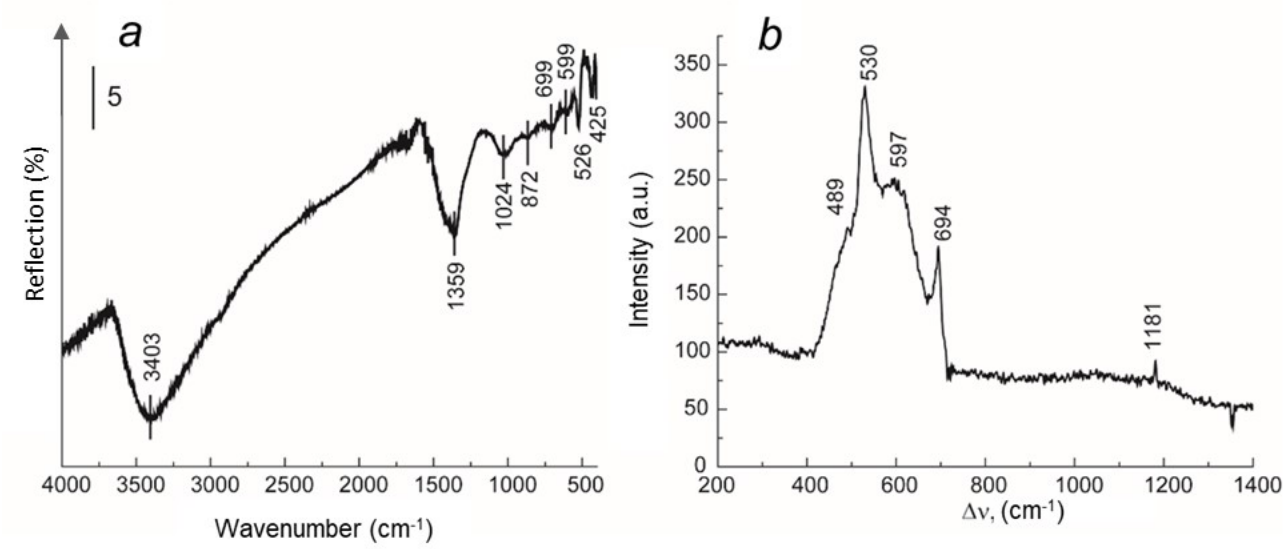

Figure 3.36 – FTIR DR spectrum (*a*) and Raman spectrum (*b*) of the $Co(OH)_2$ layer, synthesized on the nickel foam surface as a result of 20 SILD cycles

It should be assumed that during repeated and cyclic treatment of the substrate with $CoCl_2$ and $NaBH_4$ solutions, at the first stage of the synthesis, cobalt cations are adsorbed on the substrate surface, and then they are reduced to Co(0) during treatment in a $NaBH_4$ solution. However, at the stage of removing the excess of this solution by washing with distilled water, they are oxidized back to Co(II) and form a layer of $Co(OH)_2$. Repeating this treatment cycle many times leads to the growth of the $Co(OH)_2$ layer on the surface with a thickness specified by the number of SILD cycles. One should also take into account the results of [205], which showed that some of the Co(II) cations obtained under these conditions in the layer can be oxidized by atmospheric oxygen to Co(III). However, within the framework of this paragraph devoted to the synthesis of multilayers, we do not focus on this effect, since the method of synthesizing such a multilayer also implies repeated treatment of the substrate with other reagents, namely, solutions of Na_2PtCl_6 and $NaBH_4$. In the case of such treatment, in our opinion, the probability of the formation of Co(III) cations decreases.

The series of the samples, synthesized under these conditions, were conventionally designated as [*m*$Co(OH)_2$-*n*Pt]*k*, where *m* and *n* are the number of SILD cycles, respectively, in the synthesis of $Co(OH)_2$ nanolayers and Pt(0) nanoparticles and *k* is the number of repeats these cycles. In other words, if the synthesized sample is designated as [5Co(OH)2-5Pt]2, then this means that it was synthesized as a result of 5 cycles of treatment of the substrate with

$CoCl_2$ and $NaBH_4$ solutions and then 5 cycles with Na_2PtCl_6 and $NaBH_4$ solutions, and this sequence of treatments was repeated twice.

At the first stage of the work, multilayers of such nanocomposites were obtained as a result of repeated and alternate treatment of the nickel substrate using the [1Co(OH)2–1Pt]10 and [5Co(OH)2–5Pt]2 programs with a total number of SILD cycles equal to 20. The obtained samples were characterized by SEM (Figure 3.37) and TEM (Figure 3.38).

As follows from the images (Figure 3.37), the morphology of the multilayers synthesized under these conditions is largely determined by the synthesis program. In particular, if the multilayer is synthesized using the [1$Co(OH)_2$-1Pt]10 program, then it consists of nanosheets with smaller lateral dimensions and nanoparticles with larger sizes relative to the sizes of similar structural units of the multilayer obtained using the [5$Co(OH)_2$-5Pt]2. It can be assumed that, in terms of composition, these nanosheets are formed by $Co(OH)_2$, while the nanoparticles consist of Pt(0) clusters or are a composite of low-dimensional fragments of $Co(OH)_2$ and Pt(0) nanosheets. At the same time, in the sample obtained using the [5$Co(OH)_2$-5Pt]2 program, $Co(OH)_2$ nanosheets form peculiar arrays with open pores up to 50-300 nm in size and on the surface of such nanosheets, as follows from the image obtained Pt(0) nanoparticles about 5 nm in size are found with the maximum magnification.

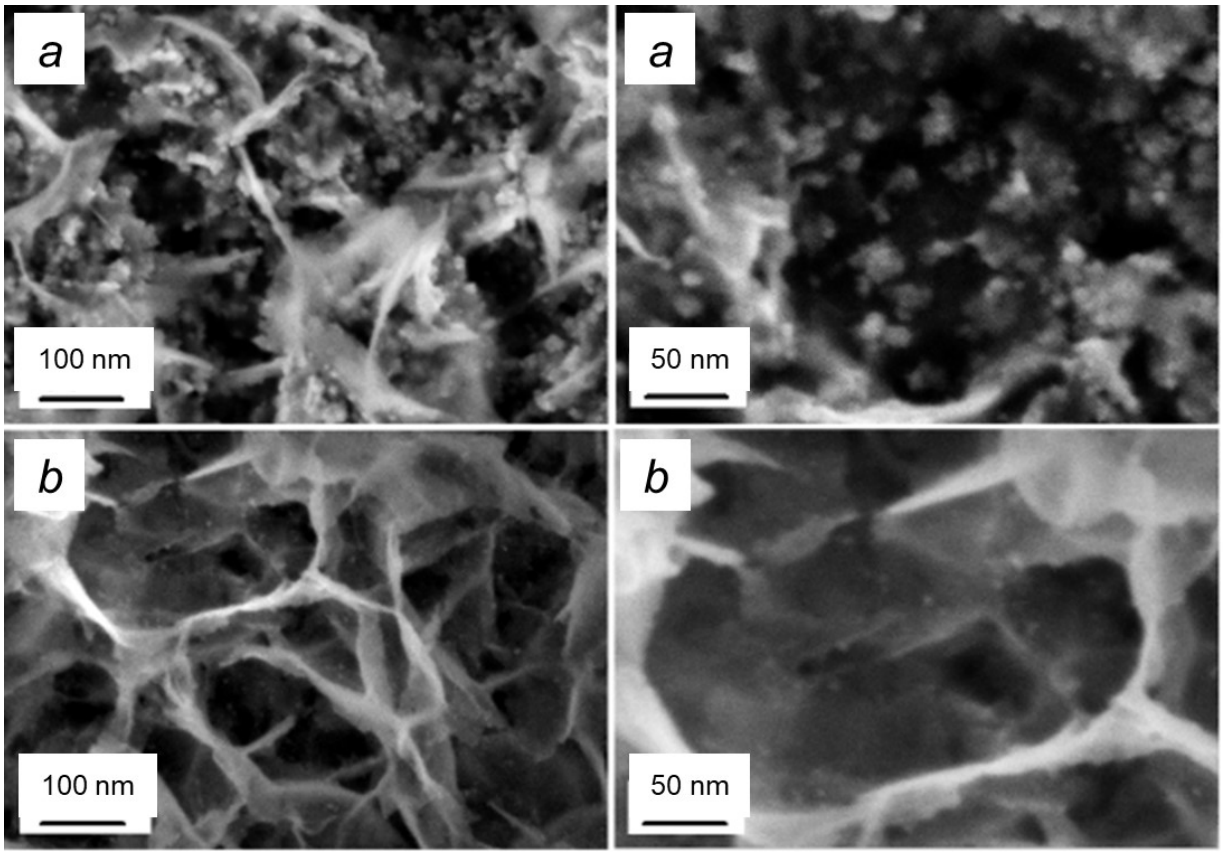

Figure 3.37 – SEM images obtained at various magnifications of the multilayers synthesized by the SILD method on the nickel surface in accordance with the programs [1Co(OH)$_2$-1Pt]10 (*a*) and [5Co(OH)$_2$-5Pt]2 (*b*)

In addition to the sizes of nanosheets, an important characteristic of such nanocomposites is their orientation on the substrate surface. It can be stated that some of the nanosheets on the surface are predominantly oriented along the normal to the substrate-environment interface. As is known [211], it is precisely this orientation that sets relatively low values of overpotentials in many electrocatalytic reactions of water splitting during its electrolysis.

Important information about the structural and chemical features of these samples was obtained by TEM (Figure 3.38). It follows from the images shown in this figure that the [1Co(OH)$_2$-1Pt]10 sample is formed by a combination of platinum nanoparticles 2-3 nm in size, and [5Co(OH)$_2$-5Pt]2, 5-6 nm in size. The smaller size of the Pt(0) nanoparticles in the case of the sample obtained using the [1Co(OH)$_2$-1Pt]10 program can apparently be explained by the smaller number of cycles during which they grow, as well as the possible blocking of

crystallization centers of such nanoparticles by cobalt hydroxide nanosheets formed on the surface during each cycle of treatment with reagents.

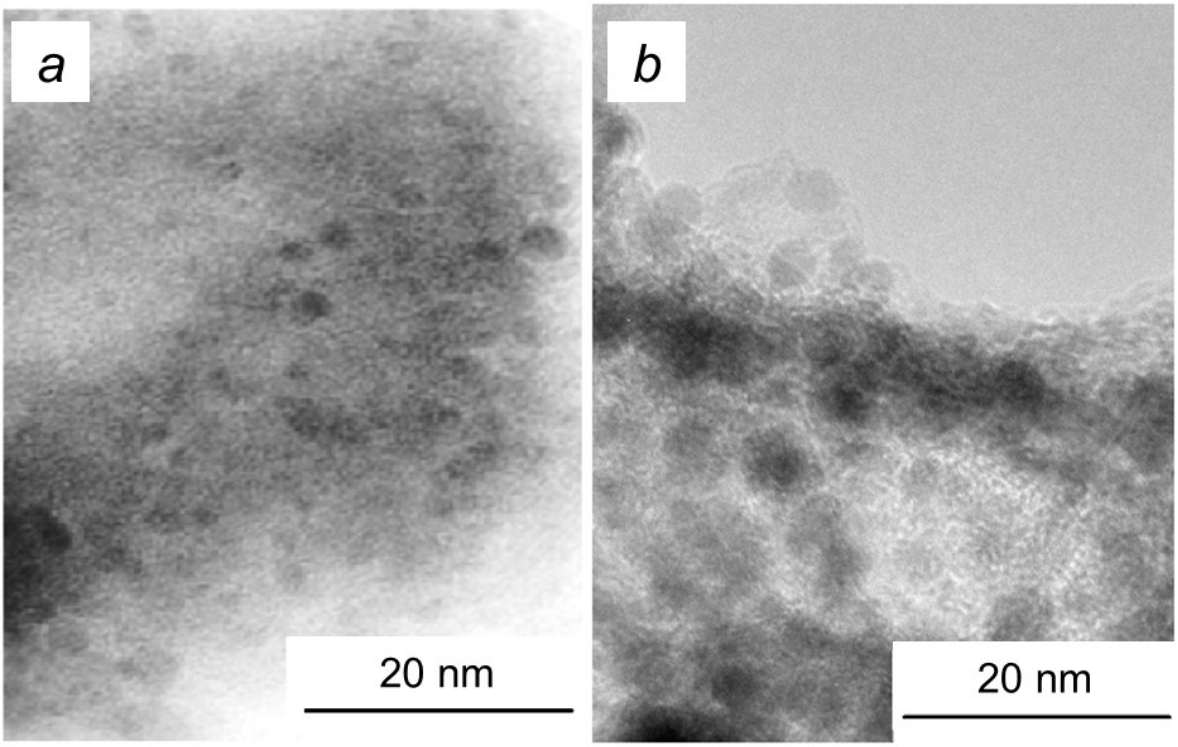

Figure 3.38 – TEM images of multilayers synthesized by the SILD method on the nickel surface in accordance with the programs [1Co(OH)$_2$-1Pt]10 (*a*) and [5Co(OH)$_2$-5Pt]2 (*b*)

At the next stage of the work, we studied a series of the samples differing in the content of platinum in the nanocomposite composition. The samples were obtained using the programs [5Co(OH)$_2$-5Pt]1, [5Co(OH)$_2$-10Pt]1, [5Co(OH)$_2$-20Pt]1, [5Co(OH)$_2$-40Pt]1, [5Co(OH)$_2$-60Pt]1 and studied their structural and chemical features. The SEM images of such samples are shown in figure 3.39.

From these images, it can be seen that individual nanosheets with a lateral size of 50-100 nm can already be observed in the sample obtained using the [5Co(OH)$_2$-5Pt]1 program (Figure 3.39*a*). However, the size of Pt(0) nanoparticles in such a sample, unfortunately, cannot be determined, but, nevertheless, when analyzing a micrograph obtained with the highest magnification, it can be stated that the distance between such nanoparticles is about 10 nm. It can also be noted that the series of micrographs of the [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 sample (Figure 3.39*b*) is the most illustrative in terms of the possibility of interpreting the above results. On these micrographs, and especially on those obtained with magnifications of 250x and 500x,

one can observe arrays of nanoparticles with a uniform size of about 5 nm located on the surface of nanosheets at almost the same distance of several nanometers from each other. Apparently, the effect of the formation of such homogeneous arrays is achieved in the course of synthesis due to the comparatively homogeneous surface of the $Co(OH)_2$ nanosheets and the presence of a large number of adsorption centers of $PtCl_6^{2-}$ anions on it. It should also be noted that no such effect is observed during the synthesis of Pt(0) nanoparticles on the nickel surface, apparently due to the presence of a large number of structural inhomogeneities on the nickel surface, for example, dislocations and interfaces between individual nickel microcrystals. Thus, the results of studying the synthesized samples by the SEM method allow us to conclude that the deposition of Pt(0) nanoparticles on the nickel surface, on which a $Co(OH)_2$ layer was preliminarily synthesized, makes it possible to obtain a layer of Pt(0) nanoparticles with a unique morphology.

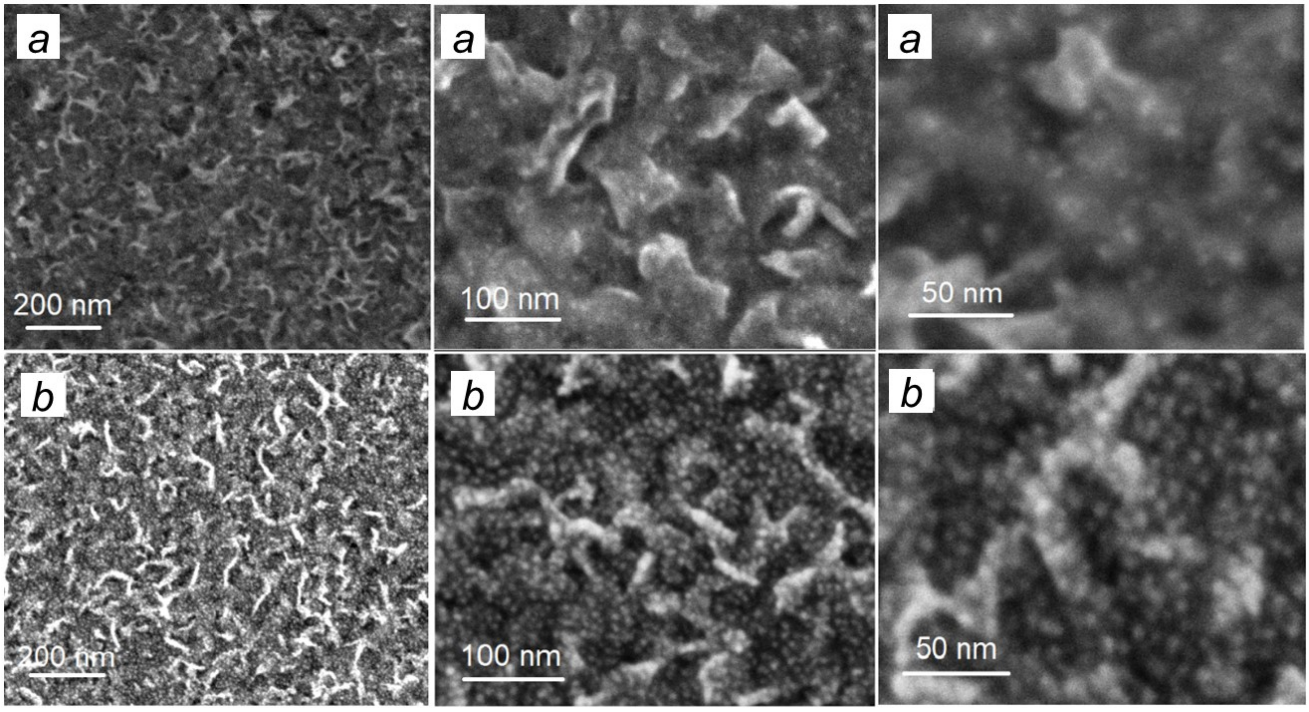

Figure 3.39 – A series of SEM images at 100x, 250x, and 500x magnification of multilayers on the nickel surface synthesized by the SILD method in accordance with the programs [5$Co(OH)_2$-5Pt]1 (*a*) and [5$Co(OH)_2$-40Pt] 1(*b*)

The study of these samples by TEM (Figure 3.40) showed that the size of Pt(0) nanoparticles in the [5$Co(OH)_2$-5Pt]1 sample is 3-4 nm, the [5$Co(OH)_2$-20Pt]1 sample is 3-5 nm, and for the [5$Co(OH)_2$-40Pt]1 sample 4-8 nm. It is important that, according to the

electron diffraction data, the studied nanoparticles are characterized by interplanar distances of 0.14, 0.20, and 0.23 nm. These values make it possible to attribute them according to [212] to platinum with a face-centered cubic crystal structure (Figure 3.40*d*). Such attribution of the observed nanoparticles to platinum also follows from the results of their study by EDX method (Figure 3.42a). The formation of Pt(0) nanoparticles during the synthesis was also recorded in the XRD analysis shown in Figure 3.41.

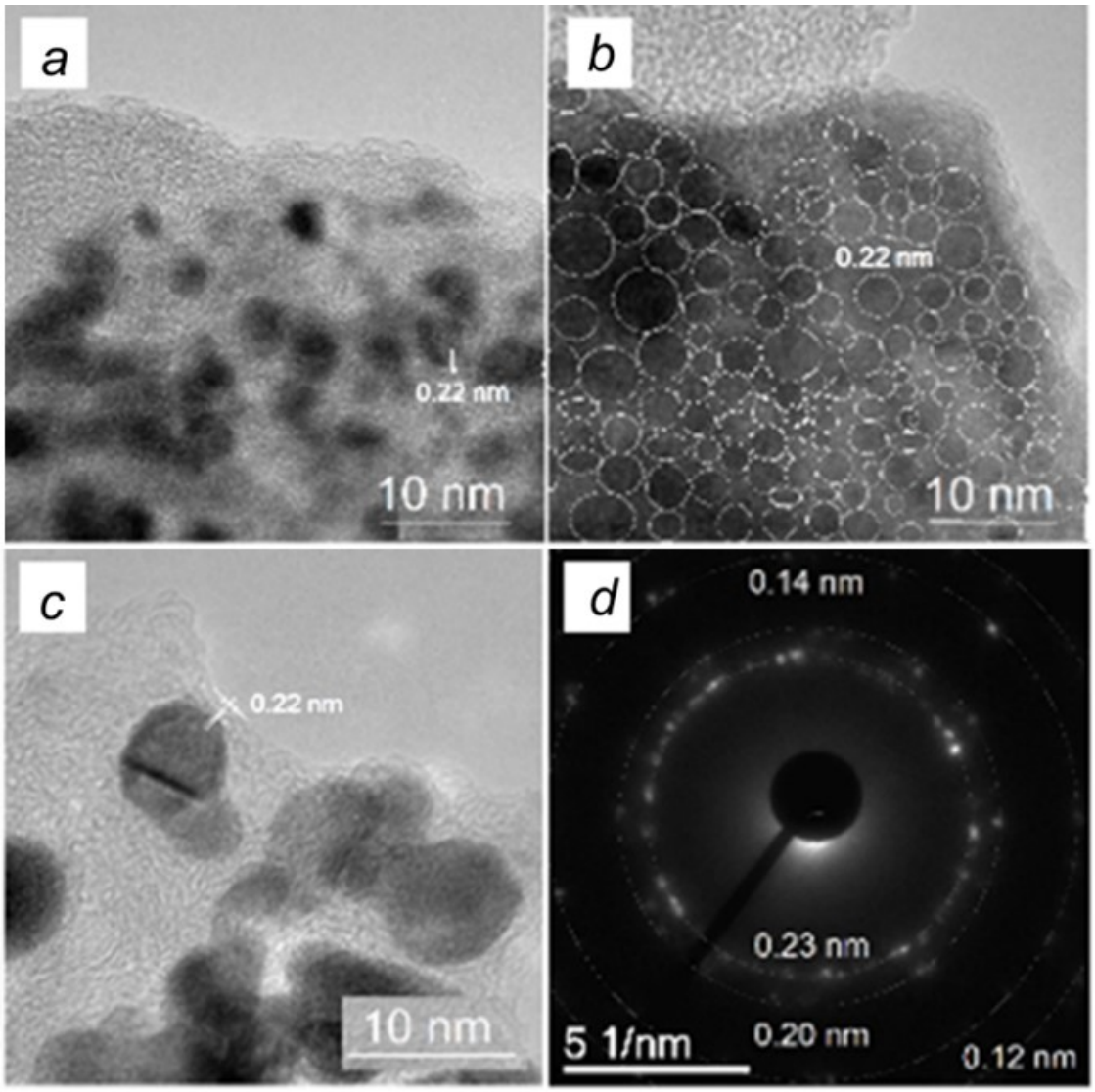

Figure 3.40 – TEM images of nanosheets and nanoparticles synthesized by the SILD method on the nickel surface as a result of 5 cycles of treatment with $CoCl_2$ and $NaBH_4$ solutions and 5-40 cycles of treatment with Na_2PtCl_6 and $NaBH_4$ solutions. *a* – sample synthesized using the program [5Co(OH)$_2$-5Pt]1, *b* – [5Co(OH)$_2$-20Pt]1, *c* – [5Co(OH)$_2$-40Pt]1, *d* – SAED pattern of the sample obtained by program [5Co(OH)$_2$-40Pt]1

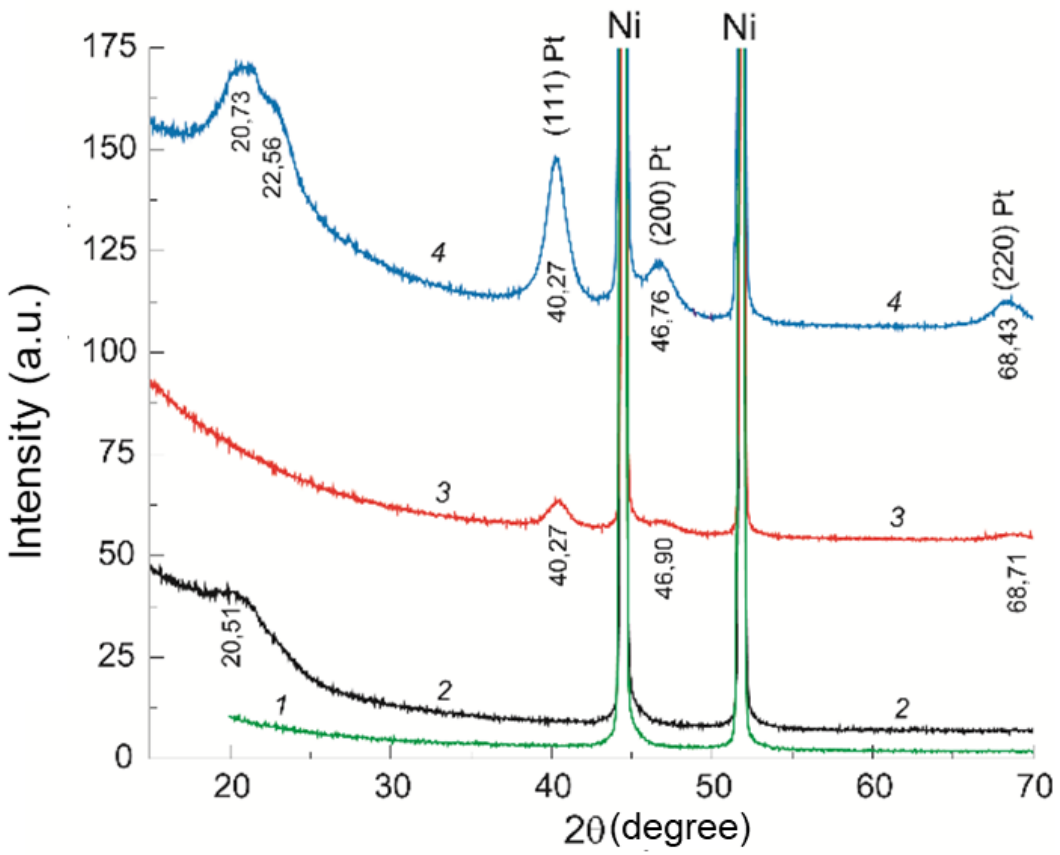

Figure 3.41 – XRD patterns of multilayers synthesized by the SILD method on the nickel foam surface (*1*) in accordance with the programs [20$Co(OH)_2$]1 (*2*) and [1$Co(OH)_2$-1Pt]20 (*3*) and [5$Co(OH)_2$- 5Pt]4 (*4*) (CuK_α)

In the XRD patterns shown in figures 3.41(*2*) and (*4*), attention is drawn to broad peaks in the region of 20 degrees, due, in our opinion, to diffraction from the (001) and (110) planes in $Co(OH)_2$ and CoOOH nanosheets [213], however, their exact assignment is complicated due to their ultrathin thickness. Nevertheless, we note that such peaks are not observed in the diffraction pattern of the sample synthesized using the [1$Co(OH)_2$-1Pt]20 program, and this is most likely due to the extremely small sizes of the nanosheets.

In the XPS spectra of the samples, one can notice a peak at 781.6 eV, characteristic of the $2p_{3/2}$ electrons of Co atoms, and a peak at 71.5 eV, attributable to the $4f_{7/2}$ electrons of platinum atoms [193] (Figure 3.42*b*, *d*). Important information can also be obtained by analyzing the XPS spectrum of the 1*s* electrons of oxygen atoms (Figure 3.42*c*). According to [214], its position at 532.1 eV indicates that these atoms form chemical bonds with Co and hydrogen atoms.

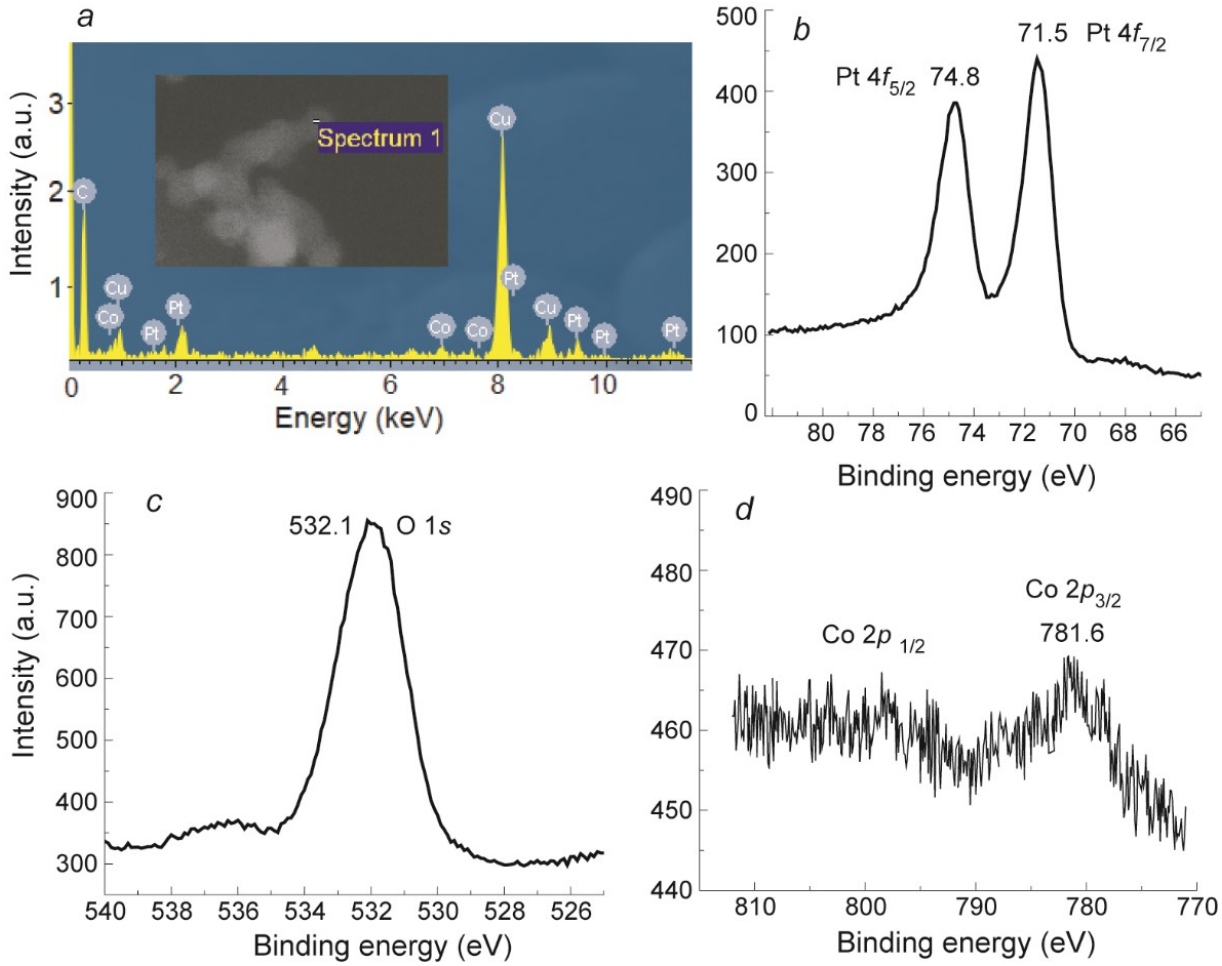

Figure 3.42 – EDX (*a*) and XPS spectra of 4*f* Pt (*b*), 1*s* O (*c*) and Co 2*p* (*d*) of the sample, synthesized by the programm [5Co(OH)$_2$-40Pt]1

The results presented in this section, therefore, are an experimental substantiation of the concept we are developing of the possibility of varying the structural and chemical features in series of at least two-component multilayers synthesized by the SILD method using the same reagents, but in accordance with different programs for treating substrates with them. It can be assumed that the study of practically important properties in the series of such samples will make it possible to choose among them those that have the most significant properties and, thereby, to perform a kind of adjustment of their practically important properties.

3.4. Study of the platinum layers morphology obtained on the nickel surface in its contact with an H_2PtCl_6 aqueous solution as a result of galvanic replacement reaction

The GRRs that occur on the nickel surface upon its contact with aqueous solutions of noble metal chlorides are currently relatively well studied [215, 216]. For example, it is known

that when a nickel surface interacts, for example, with an H_2PtCl_6 solution, a layer of platinum nanocrystals doped with nickel atoms is formed on it [217].

In the framework of this work, we performed a series of experiments with H_2PtCl_6 solutions with a concentration of 0.005 M, i.e. such as was used in the synthesis of Pt(0) nanoparticles by the SILD method, and various types of nickel foil samples prepared before the synthesis by various methods, including nickel etching in a 3M HCl solution and its chemical polishing in a solution of CH_3COOH, HNO_3 and HCl acids mixture. Moreover, samples of the initial foil both with a ground surface and polished with a mirror finish were used for the experiments. It was found that after carrying out such GRR for 3 or more minutes, visually noticeable layers of light gray color are formed on the surface of all samples. Moreover, on the surface of polished samples, as well as samples obtained by chemical polishing, the formation of a platinum layer is observed, consisting of a set of partially formed microscrolls (Figure 3.43).

The SEM study of a series of such samples obtained for different treatment times in an H_2PtCl_6 solution showed that they differ in the thicknesses of the Pt(0) layers formed on the nickel surface. Therefore, in this paragraph, we present only images of samples prepared at one treatment time, namely, after 20 minutes of treatment in such a solution. According to figure 3.43, the wall thicknesses of such microscrolls are 120-140 nm. On their cross section, one can see that they consist of nanoparticles 5-10 nm in size and are porous, and the packing density of such nanoparticles varies along the layer thickness and the pores themselves turn out to be partially oriented across the wall. On figure 3.43*c* and 3.43*d*, showing a top view of the substrate surface, one can see that these nanoparticles also form microglobules 20-80 nm in size and their shape on the outer and inner layer surfaces with respect to the substrate is different. The study of fragments of this layer by TEM and HRTEM showed that the sizes of nanocrystals are 5-10 nm (Figure 3.44*a* and *b*). As follows from the SAED pattern (Figure 3.44*c*), the interplanar distances in them are 0.227, 0.197, 0.138 and 0.118 nm, which are characteristic of Pt(0) crystals with a cubic face-centered lattice [85].

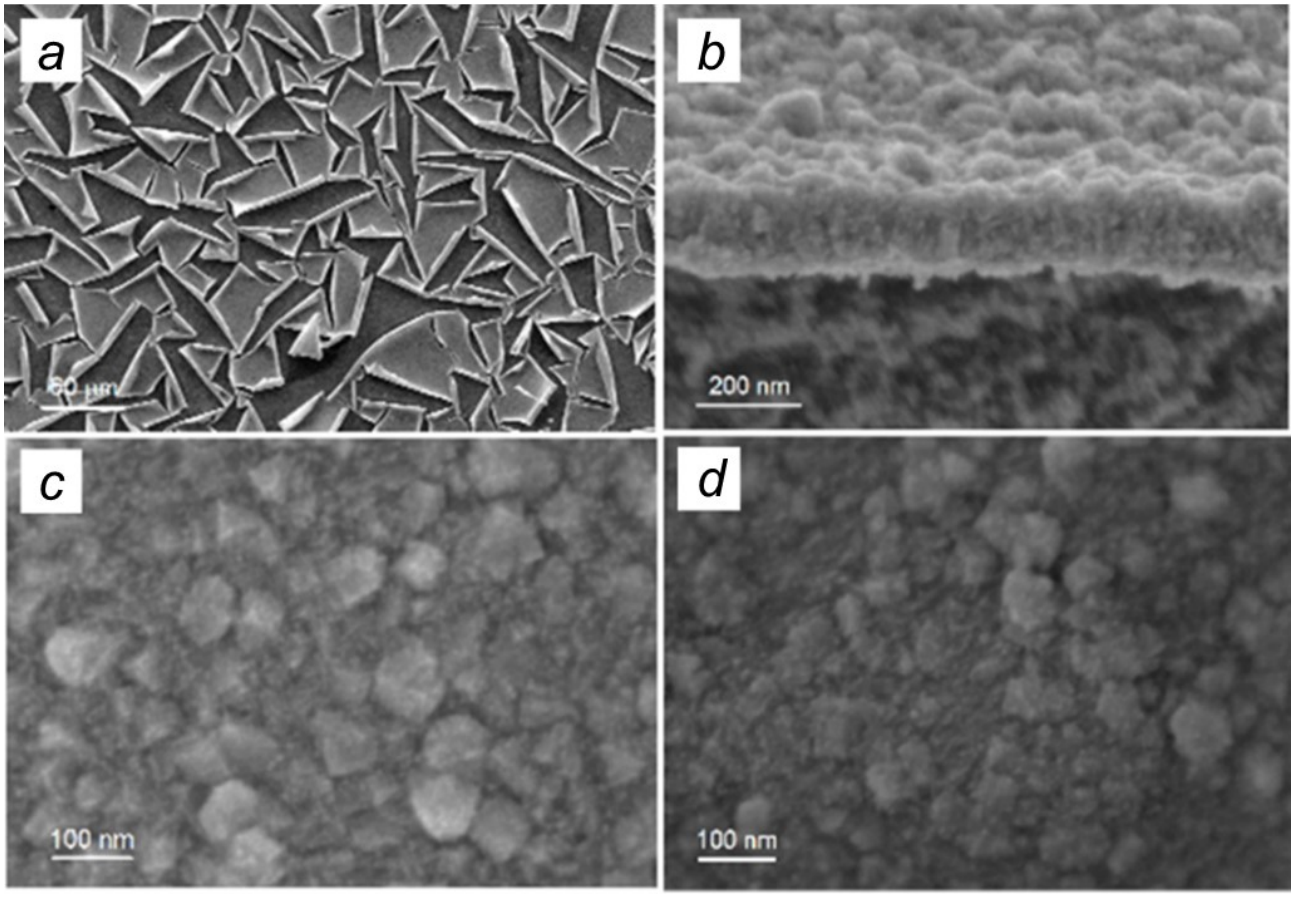

Figure 3.43 – SEM images of the platinum layer obtained on the surface of ground and chemically polished nickel during its treatment for 20 minutes in a 0.005 M H_2PtCl_6 solution. (*a*) top view, (*b*) side view of the platinum layer, (*c*) top view of the layer area inside the microscroll, (*d*) top view of the layer area outside the microscroll

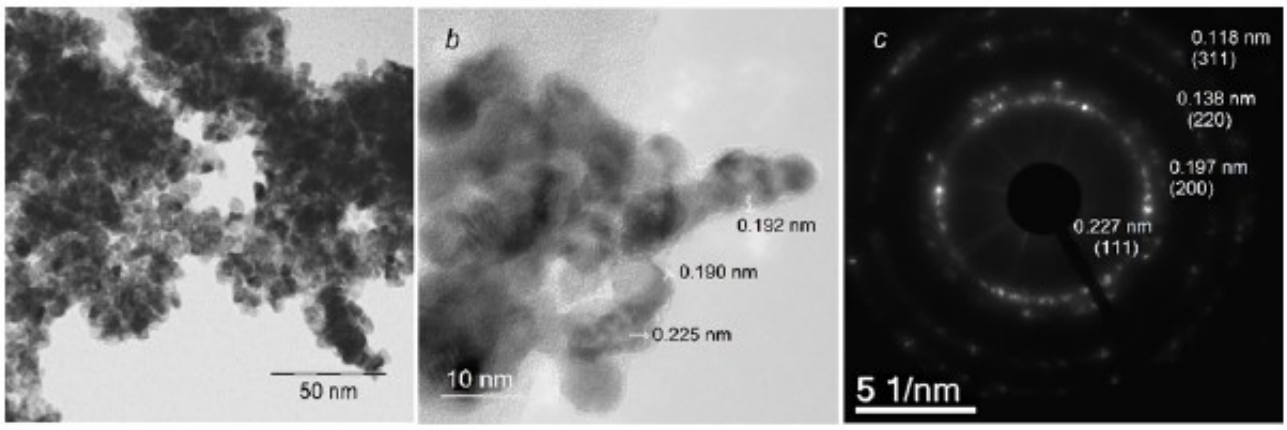

Figure 3.44 – (*a*) TEM and (*b*) HRTEM images of platinum nanoparticles, (*c*) SAED pattern of platinum nanoparticles

Explaining the observed effects, it should be noted, first of all, that upon contact of the nickel surface with the H_2PtCl_6 solution, GRR occurs at the interface with the formation of platinum nanocrystals and Ni^{2+} cations. Over time, the number of such nanocrystals increases, and they eventually form the porous layer on the nickel surface, which also consists of agglomerates of such nanocrystals. Through the pores of this layer $PtCl_6^{2-}$ anions enter the interface and nickel cations are removed. In this case, the degree of porosity near the interface and on the outer side with respect to the substrate are different. This fact and the noted asymmetry of the microglobules' shapes lead to the appearance of mechanical forces that contribute to cracking and partial twisting of this layer during its drying. The fact that the formation of microscrolls is observed only on polished samples can be explained by the fact that it is on the polished surface that the area of contact between the layer and the substrate is the smallest and, accordingly, for such samples, the smallest "adhesion" of the layer to the substrate is observed. Nevertheless, experience shows that the resulting layer of microscrolls is associated with the nickel surface by relatively strong chemical bonds in the areas of contact of such microscrolls with the substrate surface. And this, as established, makes it possible to use such samples as electrodes of various electrochemical devices.

The results presented in this paragraph were published in the article [218].

3.5. Study of practically important properties of the synthesized compounds

3.5.1. Examples of the use of platinum microscrolls as micromotors for movement in H_2O_2 aqueous solutions and substrates for obtaining Raman spectra under conditions of signal amplification by the surface

A series of experiments that were carried out with nickel foil samples and H_2PtCl_6 solutions showed that the Pt(0) layer with the microscroll morphology is relatively strongly retained on the nickel surface. In this regard, such nickel samples can be used as electrodes for various electrochemical devices, as well as substrates for obtaining Raman spectra of organic compounds under conditions of signal amplification by the surface. An example of the use of such electrodes in HER during water electrolysis in the alkaline region is considered in

paragraph 3.5.3. In this paragraph, we present the experimental material on the acquisition of Raman spectra.

To record such spectra, we used nickel foil substrates with platinum layers obtained on their surface by treatment under GRR conditions in an H_2PtCl_6 solution for 3, 10, and 20 minutes. Alcoholic solutions of Rhodamine 6G of various concentrations were applied to the surface of these samples. Then, after evaporation of the solvent, the Raman spectra were recorded. For comparison, similar spectra of this compound deposited on the single-crystal silicon surface were recorded using a similar technique. The obtained Raman spectra of such samples are shown in figure 3.45.

Analyzing these spectra, first of all, we note that the most informative spectrum of Rhodamine 6G was obtained for the sample prepared by treating nickel in a H_2PtCl_6 solution for 20 minutes (Figure 3.45*a*(*3*)). In this spectrum, in addition to peaks with maxima at 634 and 1554 cm^{-1}, one can distinguish a peak with a maximum at 1667 cm^{-1}.

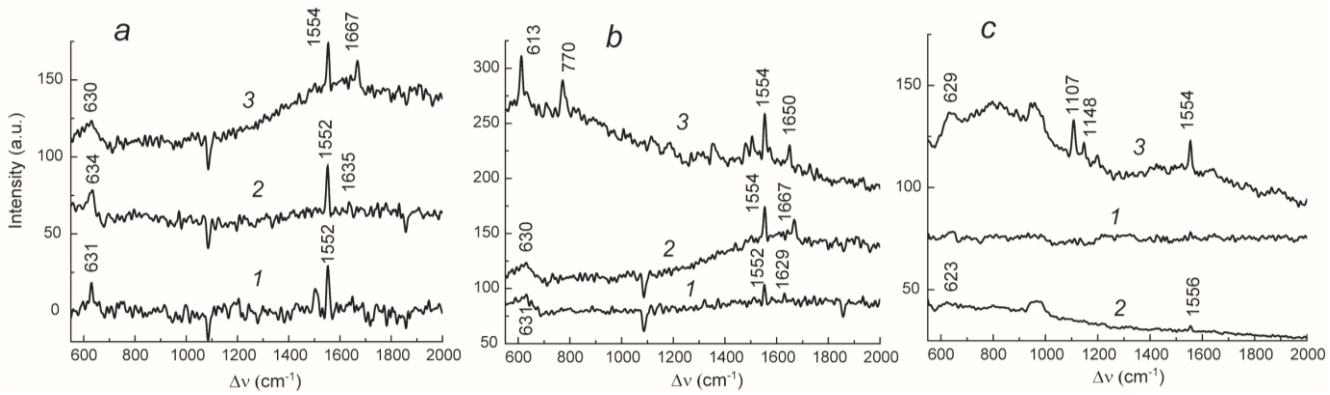

Figure 3.45 – Raman spectra Rhodamine 6G on the Pt(0) microscrolls surface, synthesized on the Ni substrate, (*a*, *b*) and on single-crystal silicon surface (*c*) applied from alcohol solutions with different concentrations. *a* – the solution was applied to the samples prepared under the GRR conditions of Ni treatment with a H_2PtCl_6 solution for 3 (*1*), 10 (*2*) and 20 (*3*) minutes, the concentration of the Rhodamine 6G solution was 10^{-6} M; *b* – the concentration of Rhodamine 6G solution was 10^{-7} (*1*), 10^{-6} (*2*) and 10^{-4} (*3*) M and it was applied to the sample prepared with a treatment time of Ni with an H_2PtCl_6 solution equal to 20 minutes; *c* – substrate of the initial silicon substrate (*1*) and after applying solutions with concentrations 10^{-2} (*2*), 10^{-1} M (*3*)

Recall that the peaks in the region of 1500-1700 cm^{-1} are due to stretching vibrations of C-C atoms in benzene rings, and in the region of 630 cm^{-1}, they are due to vibrations of atoms of chains of C-C-C bonds [219]. Moreover, from the spectra shown in figure 3.45*b*, it is possible to detect these molecules already in a solution with a concentration of 10^{-7} M. The intensity of the peaks in the Raman spectrum increases with increasing concentration up to 10^{-4} M. In this regard, it can be argued that the detection limit of Rhodamine 6G when obtaining spectra by this method is the value of 10^{-7} M.

At the same time, if this solution is applied to the silicon surface, then the most intense peaks in its spectrum are observed only starting from a concentration of 10^{-2}-10^{-1} M. Thus, the obtained results indicate that the amplification factor of the studied substrate, which consists of platinum microscrolls on the nickel surface, is 10^{5}-10^{6} times. In our opinion, this result is achieved due to the special and unique morphology of the layer of microscrolls, the walls of which, on the one hand, consist of nanoparticles with a high specific surface area, and, on the other hand, form an array of peculiar mirrors on the surface, which repeatedly reflect the initial beam laser among themselves. Thus, it contributes to an increase in the useful signal.

Along with the possibility of obtaining Raman spectra of organic molecules at such a low concentration, it turned out that platinum microscrolls obtained on the surface can also be used in solving other practically important problems, in particular, they can exhibit the properties of so-called micromotors moving in H_2O_2 solutions. For their manufacture, a special technique was developed, and for this, nickel foil samples with a layer of microscrolls were processed for 10 minutes in a 1 M KOH solution. In this solution, nickel was partially oxidized at the nickel–Pt layer interface and a layer of nickel hydroxide formed on it, which was further dissolved during sample treatment in a 3 M HCl solution. It turned out that during such treatments, microscrolls are removed from the surface of the previously deposited layer and they pass into solution, forming a suspension. The SEM study of the sediment in this suspension showed (Figure 3.46*a*) that it was formed by a collection of microscrolls with different sizes and morphologies. Moreover, among them one can find both cone-shaped tubular structures, and “star-shaped” three- and more-coal structures.

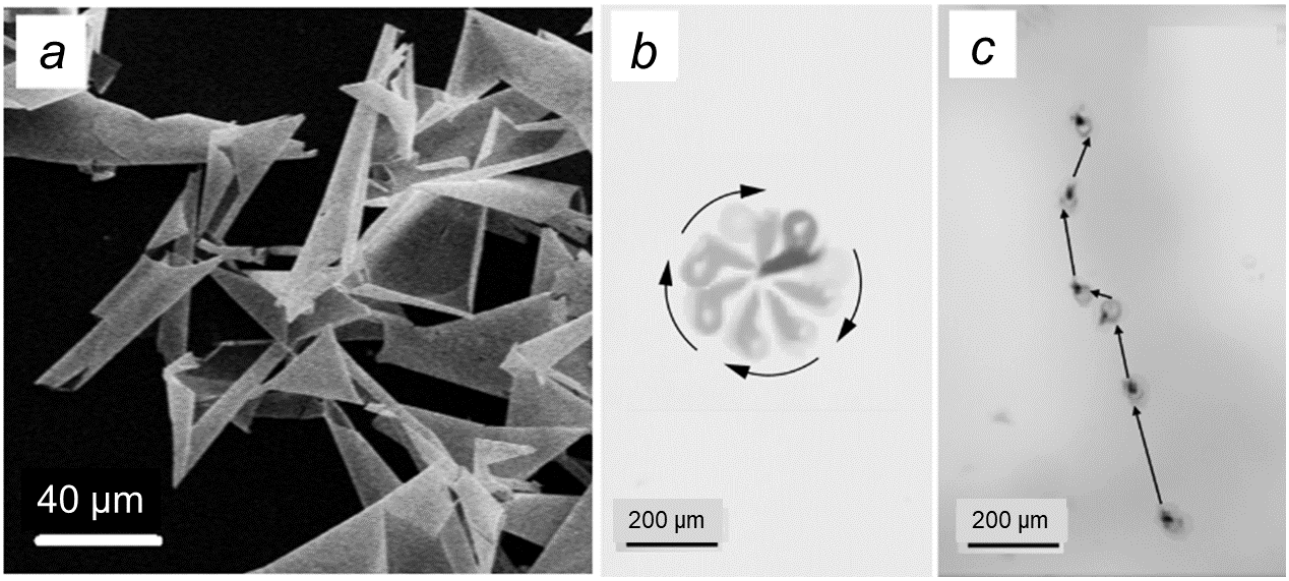

Figure 3.46 – SEM image (*a*) of a deposit of platinum microscrolls obtained from their suspension and optical micrographs characterizing the trajectories of movement in a 10% H_2O_2 solution of microscrolls with the morphology of conical microtubes, (*b*) rotary motion, (*c*) rectilinear motion

By adding a 10% H_2O_2 solution to such a suspension, its catalytic decomposition occurs on the microtubes surface, and they begin to move. This movement is based on the reactive force that occurs when oxygen bubbles released during the H_2O_2 decomposition detach from the microscroll surface. It is important that the features of such movement can be observed “in situ” on an optical microscope at a magnification of about 200 times (Figure 3.46*b* and *c*). Thus, it was found that some of the “star-shaped” microsheets and conical microtubes perform rotational movements in solution at a speed of 0.8 to 2.0 revolutions per second. The other part of the conical microtubes move in a straight line at a speed of 120-170 μm/sec. It should be noted that these values of rectilinear motion velocities are close to the best values achieved for micropipe samples prepared using the ALD technique [220].

Thus, the obtained experimental material allows us to state that the proposed simple procedure for obtaining such Pt(0) microtubular structures, based on conducting GRR on the polished nickel samples surface in an H_2PtCl_6 solution, can underlie the creation of new substrates for the analysis of organic compounds by surface-enhanced Raman scattering, as well as new nano- and micromachines for moving nano- and micro-objects in solutions of various liquids containing H_2O_2.

3.5.2. Study of the electrochemical properties of $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ and $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ nanolayers in the composition of supercapacitor electrodes with an electrolyte based on an Na_2SO_4 aqueous solution

As noted in paragraph 3.1.4, repeated and sequential treatment of the nickel surface according to the SILD method with a $Mn(CH_3COO)_2$ solution and a solution of $RuOHCl_3$ and NaClO salts mixture leads to the formation of a hydrated oxide layer with the general formula $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$, consisting of a combination of nanosheets with a thickness of the order 5 nm with a crystal structure similar to birnessite. It is important that these nanosheets are in ohmic contact with each other and with the substrate, and this determines their unique electrochemical characteristics. Other features of such nanosheets, which affect many of their electrochemical characteristics, are the high specific surface area, which is determined by the ultra-thinness of such nanosheets, and also, apparently, the high electronic conductivity is obviously higher than the conductivity of undoped manganese (IV) oxide.

In this regard, in the framework of this paragraph, we studied the electrochemical characteristics of the nickel electrodes with the $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ nanolayers, synthesized by the SILD method, and included in the composition of a supercapacitor with an electrolyte based on Na_2SO_4. As is known, such an electrolyte is characterized by a practically neutral pH value and this favorably distinguishes it, for example, from an alkaline electrolyte based on KOH, which has a pH value of about 13. Polarization curves and charge-discharge curves were obtained for such a supercapacitor with an electrode based on nickel foam with the $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ layer, synthesized as a result of 20 SILD cycles and heated in argon at a temperature of 200°C (Figure 3.47). It follows from the analysis of the charge-discharge curves that the specific capacity of the electrode at a current of 1 A/g is 687 F/g. It is noteworthy that this value for a supercapacitor with such an electrolyte is one of the highest among those known in the literature and exceeds, for example, the value of 556 F/g at a current of 1 A/g, achieved in [221] for an electrode obtained methods of radio frequency magnetron sputtering and subsequent electrochemical deposition.

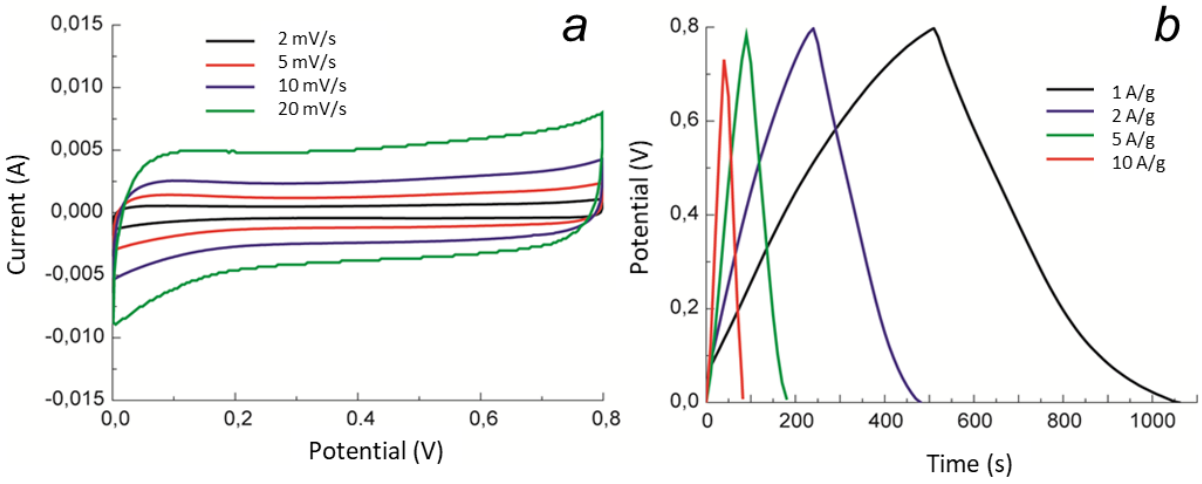

Figure 3.47 – Polarization curves (*a*) and charge-discharge curves (*b*) for nickel foam electrodes with the $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized after 20 SILD cycles and heated in argon at a temperature of 200°C

As shown in paragraph 3.1.5, the hydrated oxide $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$, synthesized using a $Ni(CH_3COO)_2$ solution and a solution of a $RuOHCl_3$ and NaClO salts mixture as reagents, has a similar nanosheet morphology. The study of the electrochemical properties of such nanosheets in the composition of supercapacitor electrodes based on nickel foam and using a 1 M Na_2SO_4 solution as an electrolyte (Figure 3.48) showed that they set high values of specific capacitance and, in particular, when testing a sample synthesized as a result of 20 cycles of SILD and heated at a temperature of 200°C, at a current of 1 A/g, the obtained capacitance value was 800 F/g, and for an unheated sample, 500 F/g. These values exceed, for example, the capacitance value of 481 F/g characteristic of an electrode based on NiO obtained by the galvanostatic electrochemical method and heated at a temperature of 500°C [222] and the value of 150 F/g for NiO_x synthesized by anodic electrodeposition [223]. At the same time, an electrode based on pure RuO_2 in such an electrolyte is characterized by specific capacitance values on the order of 200-250 F/g at a current of 1 A/g [109, 224].

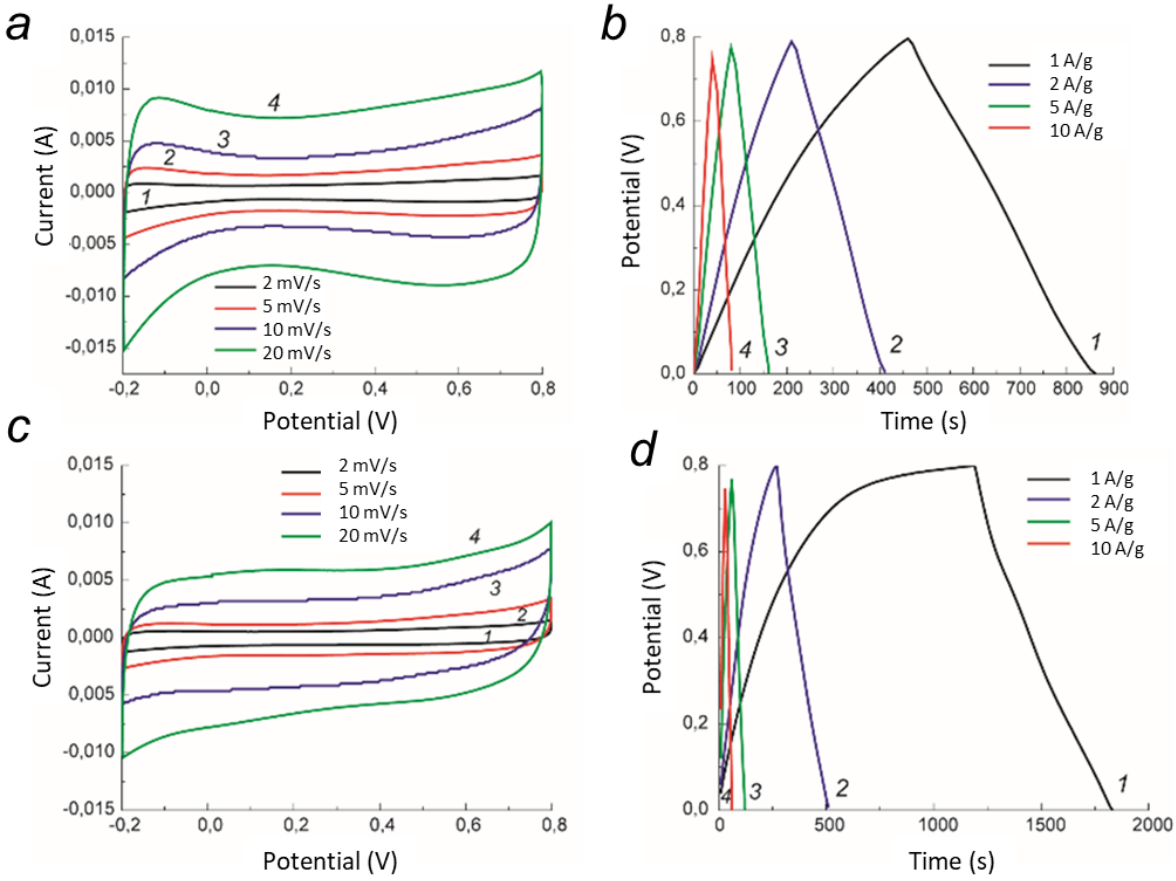

Figure 3.48 – Polarization curves (*a*, *c*) and charge-discharge curves (*b*, *d*) for nickel foam electrodes with the $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ nanolayer synthesized as a result of 20 SILD cycles. (*a*, *b*) after synthesis, the electrode was dried in air at room temperature; (*c*, *d*) - heated in argon at a temperature of 200°C for 30 min

Thus, the performed studies of the electrochemical characteristics of electrodes based on nickel foam with nanolayers synthesized by the SILD method indicate the possibility of using such electrodes to create highly efficient supercapacitors with a neutral electrolyte.

3.5.3. Study of the electrocatalytic properties of $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$, $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$, $[n Co(OH)_2$-$m Pt]k$ nanolayers and Pt(0), Ru(0) nanoparticles in hydrogen and oxygen evolution reactions during water electrolysis in acidic and alkaline media

As is known, the energy consumption during the electrolysis of water significantly depends on the overpotential of the hydrogen evolution reaction (HER) at the cathode and the

oxygen evolution reaction (OER) at the anode of the electrolyzer. At the same time, if during electrolysis in alkaline medium these values are approximately equivalent, then in acidic solutions, the overpotential of OER makes the greatest contribution than HER. This circumstance determines the greatest attention paid to the search for electrocatalysts specifically for OER in the acidic region [225-227]. High values of the overpotential for OER are a consequence of the fact that an oxidation reaction of water molecules occurs at the anode, in which 4 electrons are required for the formation of each of the oxygen molecules.

When developing electrocatalysts for OER, it is important that they significantly reduce the overpotential and their characteristics are stable for a long time. At present, among the most efficient are electrocatalysts based on IrO_x on the titanium surface [225, 226], which provide a relatively low overpotential and, in addition, the highest stability of properties. However, their wide application is significantly limited due to the high cost of iridium compounds. Therefore, many works, for example, [228, 229] are devoted to studying the possibility of reducing the iridium concentration.

For this purpose, transition metal cations are introduced into the composition of the electrocatalyst, due to the variety of their *d*-orbital states. One of such metals is copper, whose cations, when introduced into the IrO_2 lattice, cause distortions of its geometric structure, which enhance the lift degeneracy of the t_{2g} and e_g orbitals, making the d_z^2 orbital partially occupied [148]. The authors of the article also note that this effect is observed to a greater extent for the $Cu_{0.3}Ir_{0.7}O_\delta$ composition, which demonstrated a high activity in OER compared to IrO_2. In addition, it is noted that the doping of the crystal structure of IrO_2 with copper caused partial oxygen defects in the lattice.

It is also important to introduce into the composition of IrO_2 oxides, which, on the one hand, have high conductivity, and, on the other hand, are difficult to dissolve in an acidic medium. One should also take into account the possibility of achieving their high specific surface area, as well as the electrical contact between the electrode and the electrocatalyst with the lowest resistance when creating such multicomponent electrocatalysts. An analysis of the literature shows that these oxides include TiO_2 [230], SnO_2 [231], Ta_2O_5 [232], etc. Among them, SnO_2 is singled out, which, along with high stability in acidic solutions and conductivity, promotes adsorption on the surface of intermediate compounds O* and OH* formed during the decomposition of water [233].

In this regard, it is of interest to study the electrocatalytic properties of $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$ and $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ nanolayers synthesized by the proposed procedures in chapter 3 (3.1.1 and 3.1.2), in OER during the electrolysis of water in the acidic region.

The electrocatalytic properties of the $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanocrystals are shown by the examples of the samples obtained as a result of 10, 20, and 30 deposition cycles (Figure 3.49). An important parameter characterizing the micro-kinetics of the catalytic processes in the OER is the Tafel slope, which can be measured as the current density logarithm versus the overpotential. In Figure 3.49, it can be seen that for the sample synthesized after 20 deposition cycles the lowest overpotential value was 256 mV and the Tafel slope comprised 41.4 mV/dec at a current density of 10 mA/cm^2. Properties stability tests over time showed that after a 10-hour test at 10 mA/cm^2, the overpotential value increased only to 305 mV (not shown in the figure).

In our opinion, the effect of changing the properties in a series of such samples arises from the fact that with an increase in the number of deposition cycles from 10 to 20, the number of catalytically active particles on the titanium foil surface also increases. However, after 20-30 treatment cycles, nanolayers wich have a relatively high electrical resistivity are formed, and this leads to overpotential increase.

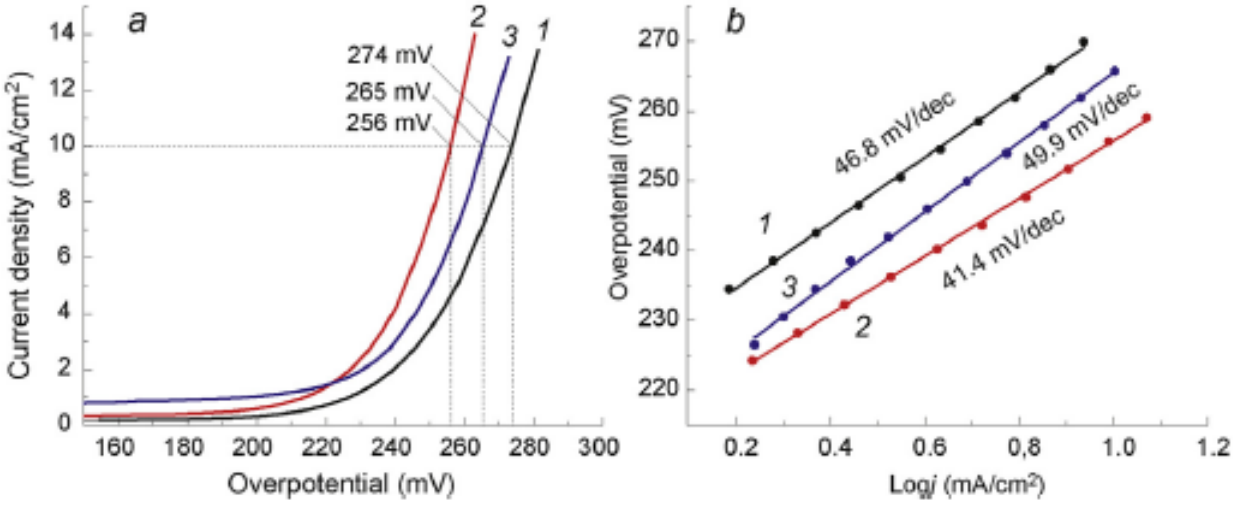

Figure 3.49 – OER polarization curves (*a*) and Tafel plots (*b*) of the $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanolayers on the Ti substrate in 0.1 M $HClO_4$ solution synthesized as a result of 10(*1*), 20(*2*), and 30(*3*) deposition cycles

If we compare values of the overpotential and Tafel slope for the sample synthesized after 20 SICLD cycles and similar properties obtained in other works, it is noteworthy that the sample discussed demonstrates significantly lower values. For example, the lowest overpotential obtained in [234] for a sample synthesized by the solvothermal method is only 286 mV. It can be assumed that these unique properties are related to the distinctive features of the sample's morphology, namely, the low nanocrystals size and their combination into planar oriented arrays. In our opinion, many catalytically active centers arise on the surface and conditions arise for an easier removal of oxygen bubbles from the surface.

The electrocatalytic activity of $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ nanolayers on the Ti foil substrate for the OER during water electrolysis in the acidic medium was characterized by linear voltammetry. At the first stage, the dependence of the nanolayer chemical properties on the heating temperature in argon was investigated. The results obtained are presented in Table 3.1, from which it follows that the smallest value of the overpotential and the Tafel slope refers to a sample heated at 300°C. When the sample is heated at this temperature, tin and iridium hydroxides apparently decompose and an $Sn_{0.7}IrO_y$ oxide is formed.

Table 3.1 – The values of overpotentials and Tafel slopes for electrodes synthesized after 30 deposition cycles and heated in argon flow for 30 min

Temperature, °C	Overpotential, mV	Tafel slop, mV/dec
100	355	110.5
200	341	69.9
300	288	56.0
400	324	59.4

The effect of the thickness of the deposited nanolayer, which depends on the number of cycles was also investigated. The findings for the samples synthesized as a result of 10, 30, and 50 deposition cycles are shown in Figure 3.50. Comparing the data shown in this figure, we can conclude that the sample synthesized after 30 SCLD cycles has the smallest values of the overpotential (288 mV at 10 mA/cm^2) and the Tafel slope (56 mV/dec). Moreover, the electrode has high stability properties: after 10 h of testing at a current density of 10 mA/cm^2, the overpotential value increased by only 11% (not shown in the figure).

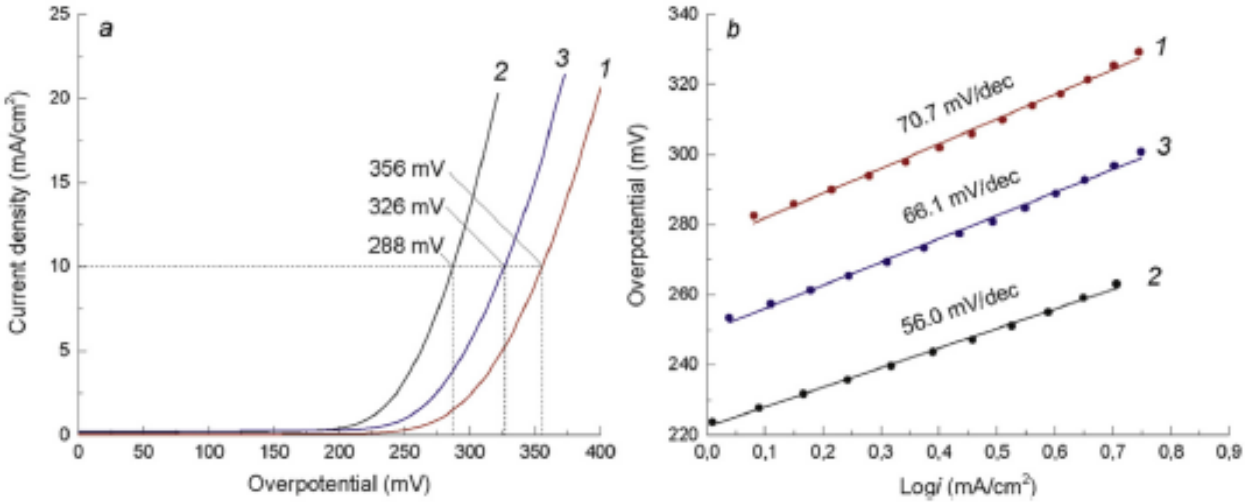

Figure 3.50 – OER polarization curve (*a*) and Tafel plots (*b*) of the Ti substrates with $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ nanolayers. *1* – the sample was synthesized as a result of 10 SCLD cycles, *2* – 30, *3* – 50

In our opinion, the effect of the properties change occurs due to the fact that as the number of deposition cycles increases from 10 to 30, the number of catalytically active species on the surface of the titanium foil increases as well. However, after 30 deposition cycles, nanolayers which have relatively high electrical resistivity are formed, which causes the overpotential to increase.

The obtained values of the electrocatalytic properties were compared with the results of other works devoted to the study of electrocatalysts based on oxides of tin and iridium (Table 3.2). A comparison of the overpotential values and Tafel plots suggests that the proposed electrocatalyst has the best characteristics among those known in the literature. The most similar in terms of properties is the electrocatalyst obtained in [235], but its measurement was carried out at a higher solution temperature. As is known, the overpotential values decrease with an increase in the temperature of the solution during water electrolysis.

Table 3.2 – Comparison of overpotential and Tafel slope values for electrodes based on iridium and tin oxides

Composition	Method of synthesis	Substrate	Medium	Overpotential (mV) at 10 mA/cm^2	Tafel slope (mV/dec)	Ref.
$Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$	SILD	Ti	0.1M $HClO_4$, t = 22°C	288	56.0	This work
$(Sn_{0.8}Ir_{0.2})O_2$:10F nanowires	Multistage sacrificial template assisted approach	Ti	1 N H_2SO_4, t = 40°C	285	58.8	[235]
$Ir_{0.05}Co_{0.05}Sb_{0.1}Sn_{0.8}O_x$	Hydrolysis of metal chlorides and thermal treatment (550 °C)	Ti	0.5 M H_2SO_4	410	70.0	[236]
SnO_2-Sb-IrO_2	Colloidal method and calcined at 200°C	Glass carbon	0.5 M H_2SO_4	318* * at 1 mA/cm^2	46.2	[237]
Ir_2SnO_x	CBD	Glass carbon	0.5 M H_2SO_4, t = 25°C	340	-	[238]

Another practically important characteristic of an electrocatalyst is its specific mass of iridium, i.e. the mass per unit electrode surface. Determining this characteristic for the samples synthesized is a great challenge since it involves the dissolution and analysis of ultra-small amounts of iridium oxide. Therefore, at this stage of the work, we can only conduct a preliminary assessment of the specific mass of iridium, taking into account the geometric dimensions of the electrodes. In this assessment, it was arbitrarily assumed that the thickness of the synthesized layer is 90 nm, it has a density of 10 g/cm^3, its porosity is 50%, and the mass fraction of iridium in the composition of the double iridium and tin oxide is 44%. The calculation for the sample synthesized after 30 deposition cycles shows that the specific mass

of iridium is about 0.02 mg/cm^2, and this is a relatively low value. To compare, in [235] a similar value was 0.3 mg/cm^2.

In addition to electrocatalysts for HER during water electrolysis in the acidic region, the electrocatalytic properties in HER in this region of Pt(0) nanoparticles synthesized by the SILD method on the titanium substrate surface were studied. For this purpose, a series of samples obtained after 10-40 SILD cycles was prepared (Figure 3.51). From the results shown in Figure 3.51, it can be seen that at a current density of 10 mA/cm^2, the smallest values of overpotential (44 mV) and Tafel slope (30.4 mV/dec) were obtained for the sample synthesized after 20 SILD cycles. The effect of the propirties change in a series of samples obtained after different numbers of SILD cycles occurs due to the fact that as the number of SILD cycles increases, the number of the nanosized catalytically active species on the titanium substrate surface also increases. However, after the 20th treatment cycle, relatively large nanoparticles are formed, which leads to an increase in the overpotential values. It is worth noting that the electrocatalytic properties of this sample remained stable during testing, at least up to a value of 100 cyclic potential changes in the range from 0 to -0.35 V (vs. Ag/AgCl electrode).

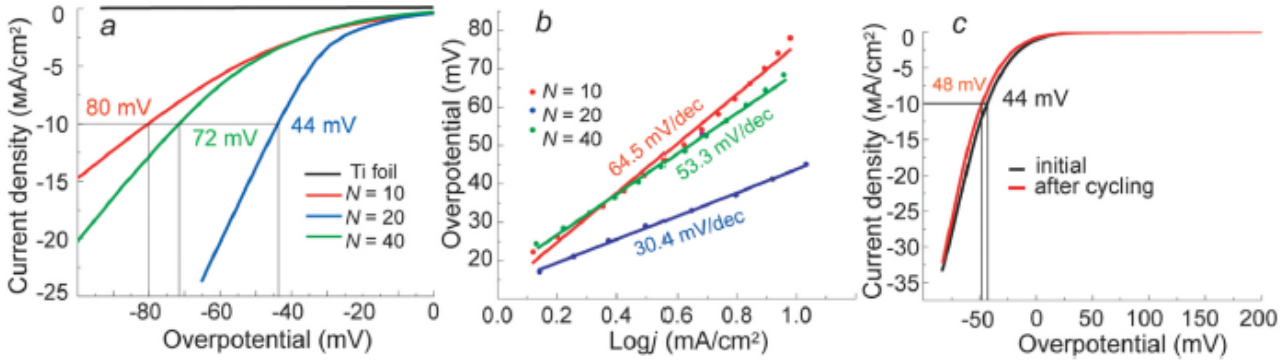

Figure 3.51 – HER polarization curves (*a*) and Tafel plots (*b*) of Pt nanoparticles on a Ti substrate in a 0.1 M $HClO_4$ solution for samples synthesized as a result of 10, 20, and 40 SILD cycles. (*c*) – HER polarization curves of the sample synthesized as a result of 20 SILD cycles before and after 100 potential cycling

Electrochemical impedance spectroscopy was used to explore the charge transfer kinetics between the electrode and electrolyte during the reaction. An equivalent circuit model constituting of subsistent resistance in series was used to simulate the EIS data. The Nyquist plots are presented in figure 3.52, where the semicircle is correlated with the charge transfer resistance (R_{ct}) at the solid-liquid interface. R_{ct} is related to the electrocatalysis kinetics and a lower value corresponds to a faster reaction rate. The values of resistance for all samples of Pt nanoparticles on Ti substrate are much smaller than pure Ti foil. Moreover, that circle arc for Pt nanoparticles synthesized after 20 SILD cycles is smaller, meaning lower resistance due to optimal morphology and particle size. The reason for the higher resistance of Pt nanoparticles deposited on a Ti substrate after 40 SILD cycles than others is that larger agglomerates of nanoparticles are formed. Apparently, this leads to the fact that a lot of H_2 bubbles are adsorbed on the electrode surface during the test and the resistance increases.

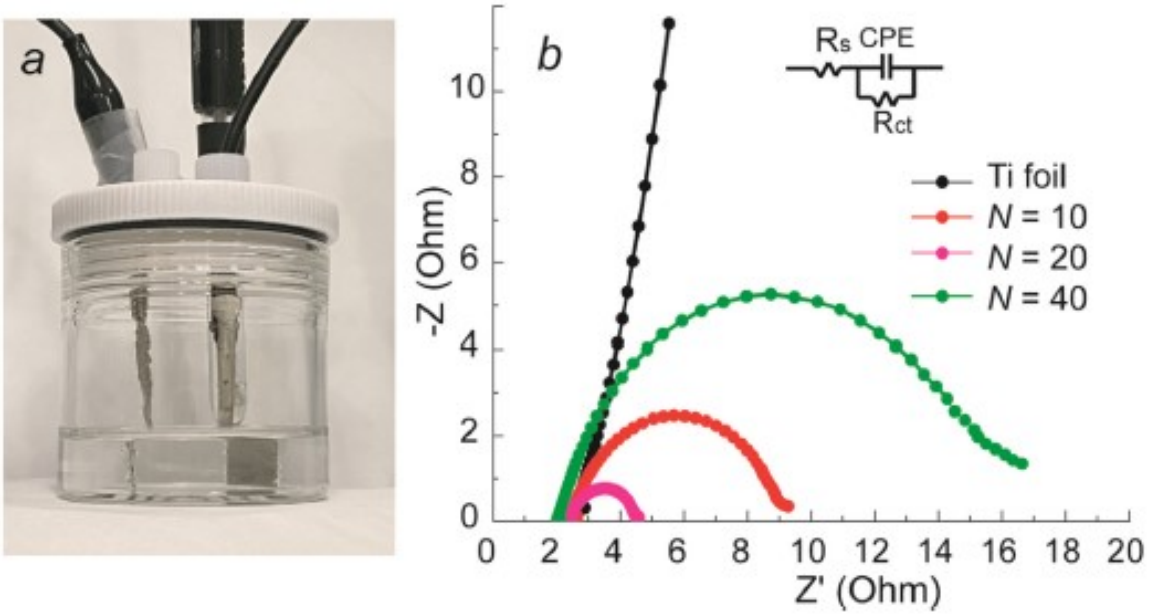

Figure 3.52 – Photo of a standard three-electrochemical cell for studying the electrocatalytic properties of electrodes (*a*) and impedance spectra Ti foil and similar foil with Pt nanoparticles synthesized as a result of 10, 20, and 40 SILD cycles (*b*)

It should be noted that the obtained values of electrocatalytic properties are at the same level as for the best samples synthesized by other methods. Thus, for a commercial Pt/C sample the overpotential value is 50 mV at a current density of 10 mA/cm^2 in a 0.1 M $HClO_4$

solution [239]. The overpotential for a monolayered Pt with a thickness of 100 nm obtained by electrodeposition on a Ti foil is 103 mV at 10 mA/cm^2 in a 0.5 M H_2SO_4 solution (the Tafel slope is 29 mV/dec) [103]. It is also known that the overpotential for the Pt/TiO_x electrocatalyst synthesized by the ALD method is 75 mV at 10 mA/cm^2 in a 0.1 M $HClO_4$ solution (the Tafel slope is 38 mV/dec) [239].

It should also be noted that platinum nanoparticles remain excellent catalysts for many chemical reactions, such as HER in water electrolysis in the acidic region, OER, hydrocarbon oxidation, etc. In this case, it is important to reduce the consumption of platinum when creating such catalysts and improve the catalytic activity, which is achieved by ultrasmall nanoparticle sizes with the possibility of their control during synthesis. Undoubtedly, the SILD method provides such an opportunity.

Along with the creation of highly active electrocatalysts for OER and HER in the acidic region, an important task is the improvement of electrocatalysts for HER in water electrolysis in the alkaline region. In this regard, the electrocatalytic properties of Pt(0) nanolayers with the morphology of microscrolls obtained on the nickel surface under GRR conditions were studied (Figure 3.53). The results showed that the overpotential value in HER for one of the samples is 32 mV, and the Tafel slope value is 32.5 mV/dec. Comparison of these values with the results of other authors [240-243] indicates that the noted values are currently among the best. In our opinion, the effect of such low overpotential values observed by us is due to the unique morphology of the electrode surface, for example, the presence of many points on it at the tops of the microscrolls, on which HER occurs, and the presence of an internal space in the microscrolls, in which bubbles are formed at a lower concentration of dissolved hydrogen.

It is important that the overpotential value at 500-fold potential cycling increases only by 2 mV (Figure 3.53) and this indicates a high stability of properties over a relatively long time of operation of the electrocatalyst. This result indicates that the synthesized incompletely formed platinum microscrolls are relatively strongly bound to the nickel surface and are not removed from it when immersed in an aqueous solution of KOH and during the operation of the electrolyzer electrode.

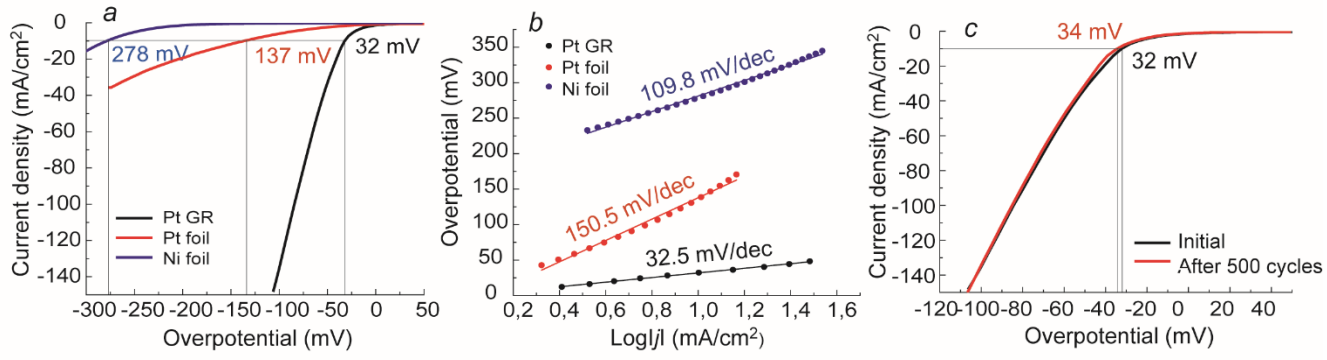

Figure 3.53 – HER polarization curves (*a*) and Tafel slopes (*b*) of Pt microscrolls on the nickel surface obtained after its interaction with a 0.005 M H_2PtCl_6 solution for 20 minutes. (*c*) – HER polarization curves for the nickel sample with microscrolls before and after 500-fold potential cycling

One approach that can reduce the cost of precious metal-based electrocatalysts is to replace more expensive ones with lower-cost metals. In particular, the replacement of platinum with ruthenium, which has a significantly lower cost and is by far the cheapest precious metal. To achieve this goal, the electrocatalytic properties of Ru(0) nanoparticles synthesized by the SILD method described in paragraph 3.2.2 were studied. On the example of the samples, synthesized as a result of 10, 20, 40 and 60 SILD cycles, the electrocatalytic properties were studied in HER during water electrolysis in the alkaline region (Figure 3.54).

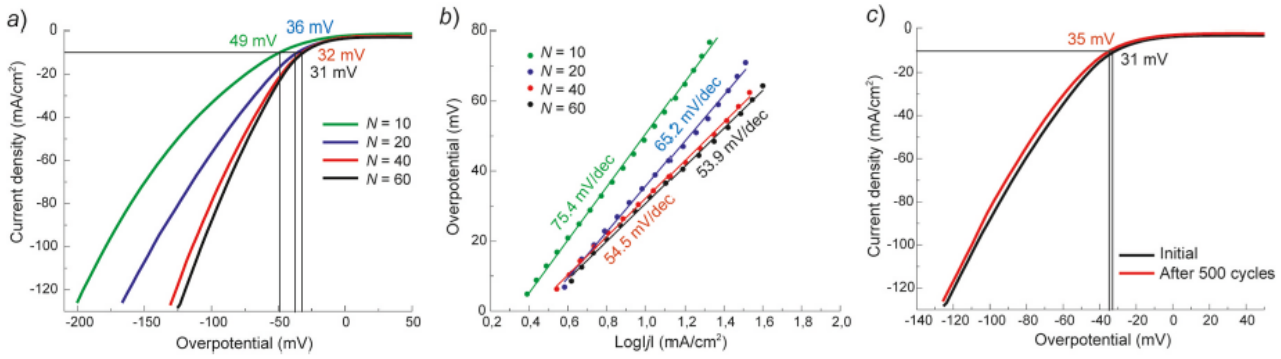

Figure 3.54 – HER polarization curves (*a*) and Tafel plots (*b*) of the Ru^0_x-$RuO_2{\cdot}nH_2O$ nanolayers on the Ni substrate in a 1 M KOH solution synthesized as a result of 10, 20, 40 and 60 SILD cycles. (*c*) – HER polarization curves of the sample synthesized as a result of 60 SILD cycles before and after 500 potential cycling. *N* – number of SILD cycles

In figure 3.54, it can be seen that the overpotential values of these samples are respectively 49, 36, 32, and 31 mV at a current density of 10 mA/cm^2, and the Tafel slope values were 75.4, 65.2, 54.5, and 53 .9 mV/dec. Comparing these values shows that samples synthesized with more cycles have lower overpotential and Tafel slopes. However, the samples synthesized after 40 and 60 SILD cycles are characterized by almost similar values. Apparently, the nanolayer formed after 40 SILD cycles has the maximum number of electrocatalytic centers on the surface, and this number no longer increases among the samples with a thicker layer of the electrocatalyst. Therefore, given less synthesis time and the lower amount of reagents, the sample synthesized as a result of 40 SILD cycles was chosen as the optimal one. The study of the stability of electrocatalytic properties was carried out by the method of multiple cycling at a rate of 100 mV/s in the range from 0 to -1.2 V vs. Ag/AgCl. It was shown that the overpotential value after 500 cycling increased only by 4 mV, which indicates a relatively high stability of its properties.

The overpotential value of such a sample was lower than that of a commercial Pt/C sample (44 mV [244]) at a current density of 10 mA/cm^2 and also lower than the values obtained for a number of Ru-based electrocatalysts synthesized by the following methods: hydrothermal, reduction of Ru^{3+} cations in a $NaBH_4$ solution, galvanic replacement reactions, namely, 135 [245], 43 [246] and 39 mV [247], respectively. On the other hand, these values are almost equal to the values of 32 and 31 mV obtained, respectively, in [248, 249]. These works deal with the synthesis of electrocatalysts by pyrolysis and corrosion oxidation of the nickel foam surface in solution. At the same time, in a number of works, conditions for the synthesis of electrocatalysts based on Ru compounds with the overpotential value of 18 [250], 12 [251] and 15 mV [252] were found, but high-temperature sample treatments were usually used in their synthesis. Besides, in comparing the results that differ by 10-15 mV, it is also necessary, in our opinion, to compare the entire set of factors affecting these values, including the specific surface of the nickel foam electrode, and such a comparison can be made correctly only for a series of samples of the same type.

As shown in paragraph 3.3, using the example of the synthesis of multilayers with the general formula [nCo(OH)$_2$-mPt]k, new and unique possibilities in the synthesis of thin-layer multicomponent structures are opened up by their synthesis by the SILD method, taking into account the use of special programs for processing substrates with reagents. In this regard, it

was of interest to study the electrocatalytic properties in HER during electrolysis in the alkaline region, specifically in rows of such multilayers synthesized using various programs for their preparation. The experimental results of these samples are shown in figure 3.55. Thus, the study of these properties showed that for the sample obtained using the program [5Co(OH)$_2$-5Pt]1, the overpotential value is 52 mV, for the sample [5Co(OH)$_2$-10Pt]1 – 34, [5Co(OH)$_2$ -20Pt]1 – 35, [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 – 29 and [5Co(OH)$_2$-60Pt]1 sample – 30 mV. This series of samples is also characterized by Tafel slopes, which vary from 56 mV/dec to 26.4 mV/dec (Figure 3.55b).

It is noteworthy that the overpotential and Tafel slopes values naturally decrease in a series of similar samples obtained as a result of 5-40 SILD cycles. At the same time, the sample obtained after 60 SILD cycles is actually characterized by the same overpotential value as that obtained after 40 cycles, although it has a slightly lower Tafel slope, namely, 26.4 compared to 29.5 mV/ dec. In this regard, taking into account that the [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 sample contains a smaller amount of platinum, it was decided to consider its electrocatalytic properties as optimal and recommend such a sample for studying the stability of electrocatalytic properties (Figure 3.56).

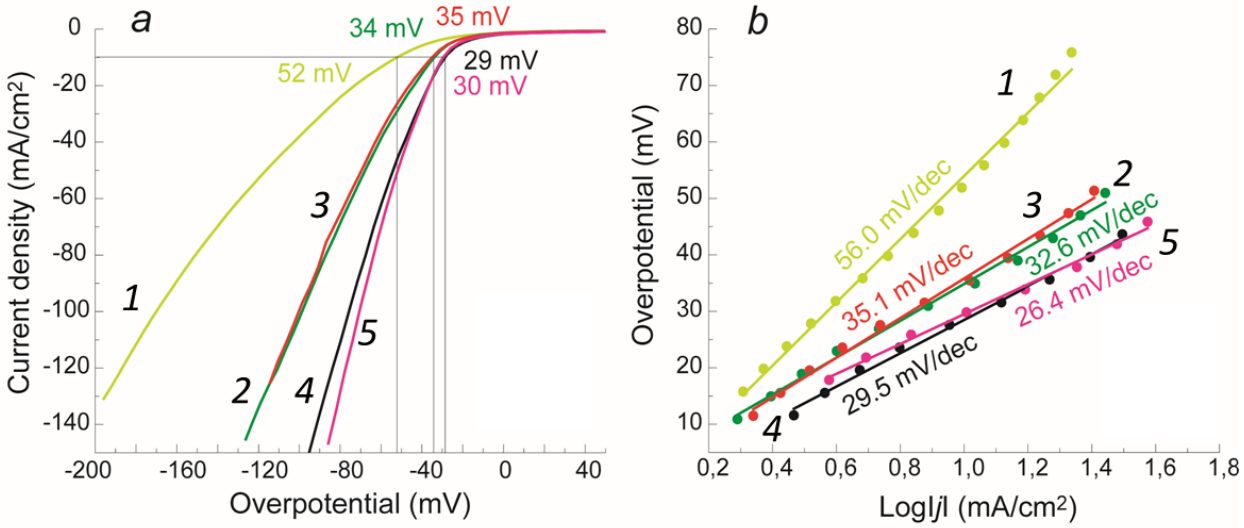

Figure 3.55 – HER polarization curves (*a*) and Tafel slopes (*b*) for nickel foam electrodes with Pt nanoparticles synthesized by the SILD method as a result of 5-60 cycles. *1* – [5Co(OH)$_2$-5Pt]1, *2* – [5Co(OH)$_2$-10Pt]1, *3* – [5Co(OH)$_2$-20Pt]1, *4* – [5Co(OH)$_2$-40Pt]1, *5* – [5Co(OH)$_2$-60Pt]1

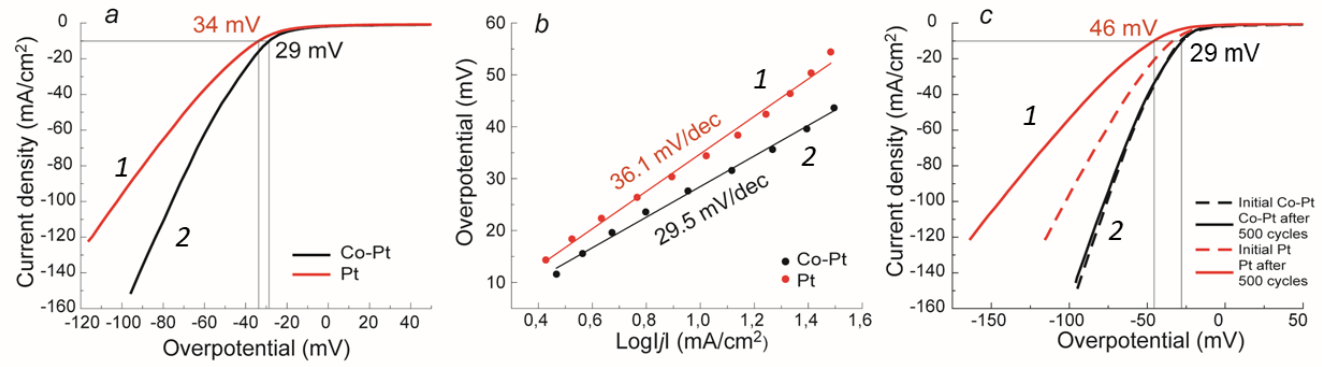

Figure 3.56 – HER polarization curves (*a*) and Tafel slopes (*b*) for nickel foam electrodes with Pt(0) nanoparticles synthesized as a result of 40 cycles of SILD (*1*) and with a nanocomposite layer synthesized using the program [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 (*2*). Changes in the polarization curves in the RBB of these electrodes after 500-fold potential cycling are shown in figure (*c*)

The results of such tests are shown in figure 3.56. It follows from the data presented that after 500-fold potential cycling, the overpotential value of the [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 sample does not actually increase, while for the sample containing Pt(0) nanoparticles synthesized on nickel without the Co(OH)$_2$ increases to 46 mV.

The assessment of these practically important characteristics in a series of noted samples was carried out with respect to similar characteristics of samples with layers of Pt(0) nanoparticles, also synthesized by the SILD method, but on the nickel surface without a sublayer of cobalt (II) hydroxide. It turned out that among such samples, the sample obtained after 40 SILD cycles exhibits the highest electrocatalytic activity, and it makes it possible to carry out HER at a current of 10 mA/cm^2 at the overpotential value of 34 mV. However, these characteristics remain stable for such a sample only at potential cycling values not exceeding 100.

It should be noted that in the case of the sample obtained by depositing Pt(0) nanoparticles on the nickel surface with a Co(OH)$_2$ sublayer, a high density of their arrangement on the surface is observed. In addition, some nanosheets take on a morphology different from planar, and the combination of such nanosheets forms a kind of array, the morphology of which improves the aerophobic properties of the electrode, i.e., contributes to the detachment of hydrogen microbubbles from the surface during electrolysis. The obtained samples of nanocomposites are characterized by the fact that there are numerous contacts at the

interface between Pt(0) nanoparticles and nanosheets, and this circumstance increases the conductivity in the electrocatalyst layer.

For a comparative characterization of the electrocatalytic properties, experiments were also performed with samples obtained using the programs [10Co(OH)$_2$-5Pt]1, [10Co(OH)$_2$-10Pt]1, [10Co(OH)$_2$-20Pt]1 and [10Co(OH)$_2$-40Pt]1. It was found that these samples exhibit worse electrocatalytic properties compared to the sample obtained using the [5Co(OH)$_2$-40Pt]1 program. Probably, a larger amount of cobalt hydroxide in such samples increases the electrical resistance and this leads to an increase in the overpotential values.

Thus, if before the synthesis of Pt(0) nanoparticles, a layer of Co(OH)$_2$ is deposited on the nickel surface by the SILD method as a result of 5 cycles, this makes it possible to increase the density of Pt(0) nanoparticles on the surface and unify the size of such nanoparticles. This leads both to a decrease in overpotential values to 29 mV and Tafel slopes to values of about 26-29 mV/dec, as well as to an increase in the stability of these electrode properties. The noted values seem to be achieved due to the unique morphology of the nanocomposite layers obtained and due to the presence of a relatively large number of contacts between cobalt hydroxide nanosheets and platinum nanoparticles.

As follows from the experimental data presented, an important feature of the proposed method for the synthesis of electrocatalysts is the possibility of optimizing its conditions from the point of view of an unambiguous and predictable choice of the best samples in their series synthesized at a different number of deposition cycles. In our opinion, this opens up new opportunities for a targeted search for new highly efficient electrocatalysts, including for other electrocatalytic reactions, alcohol oxidation reactions, etc. Such an approach to optimizing the characteristics of electrodes will undoubtedly find application in the development of other electrode materials, such as those used in electrochemical sensors, electrostimulators, electrochromic devices, etc. It is important that during the synthesis by these methods it is possible to obtain coatings on the surface of a relatively large number of electrodes simultaneously. In this regard, the proposed method can become the basis for creating a new efficient technology for obtaining coatings on the electrode surface.

Main results and conclusions

1. The use of a $IrO_x \cdot nH_2O$ colloidal solution and a solution of $Cu(CH_3COO)_2$ or SnF_2 as reagents makes it possible to obtain nanolayers of $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$ or $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ on the titanium surface. It has been established that the $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$ nanolayers consist of nanocrystals 2-3 nm in size with a rutile-like crystal structure, while the $Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ nanolayers are amorphous.

2. In the case of using a RuO_4 solution and a solution of $Mn(CH_3COO)_2$ or $Ni(CH_3COO)_2$ as reagents during the SILD synthesis, $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ and $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ nanolayers are formed on the nickel surface, respectively. The $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ nanolayer consist of a set of nanocrystals with nanosheet morphology about 5 nm thick and lateral sizes up to 50 nm and a birnessite-like crystal structure. While the $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ nanolayer also consists of nanosheets with a thickness of about 1 nm and lateral sizes up to 100 nm, but with an amorphous structure. Heating the latter in argon at a temperature of 200°C leads to the appearance of a crystal structure, namely, a similar trigonal NiOOH structure, and after such treatment, these nanosheets become perforated with pores about 1 nm in size.

3. The use of a Mn(II) salt solution as one of the reagents, and the use of a $Na_3[Rh(OH)_6]$ solution as a second reagent in the SILD synthesis, makes it possible to synthesize the $Rh_{0.2}MnO_2 \cdot nH_2O$ nanolayer on the nickel surface, consisting of nanosheets with a thickness of 1-2 nm and lateral sizes up to 100 nm, with a crystal structure similar to birnessite.

4. Treatment of the titanium surface by the SILD method with Na_2PtCl_6 and $NaBH_4$ solutions leads to the formation of Pt(0) nanoparticles with sizes and density on the surface specified by the number of SILD cycles. Thus, if a Na_2PtCl_6 solution with a concentration of 0.005 M and a $NaBH_4$ solution with a concentration of 0.2 M are used, then after 10 SILD cycles, these nanoparticles have an average size of 3.3 nm, after 20 cycles – 8.9 nm, and after 40 cycles – 10 nm. At the same time, if solutions of $RuCl_3$ and $NaBH_4$ are used as reagents, Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ composite nanolayers are formed on the oxidized nickel

surface, in which the Ru(0) nanoparticles have a size of 5-9 nm and this size is typical for all samples, obtained as a result of 20-60 SILD cycles.

5. As a result of treatment of polished nickel samples in a solution of H2PtCl6 with a concentration of 0.005 M for 3 or more minutes, a porous Pt(0) layer with a gradient of porosity and density is formed on their surface. The implementation of mechanical stresses leads to the folding of the layer into partially formed microscrolls with walls 120–140 nm thick. These microscrolls are held on the surface in the zones of their contact with the substrate, but can be removed from the surface as a result of successive treatment of the sample in KOH and HCl solutions. Microscrolls retain their morphology in the resulting aqueous suspension and after it has dried.

6. As a result of the nickel surface treatment by the SILD method in accordance with special programs with solutions of $CoCl_2$ and $NaBH_4$, as well as Na_2PtCl_6 and $NaBH_4$, multilayers of $Co(OH)_2$ composites with the morphology of nanosheets and Pt(0) nanoparticles are formed on it. These programs can be characterized in the simplest form by the general formula as [*n*$Co(OH)_2$-*m*Pt]*k*, where *n*, *m* and *k* are simple integers denoting the number of SILD cycles during the synthesis of each of the compositions (the values *n* and *m*) and the number their repetitions (value *k*). The study of such multilayers was carried out on the example of samples synthesized using the programs [1$Co(OH)_2$-1Pt]20, [5$Co(OH)_2$-5Pt]4, [5$Co(OH)_2$-10Pt]1, [5$Co(OH)_2$ -20Pt]1, etc. It is shown that, by changing the values of *n*, *m*, and *k*, one can change, for example, the morphology of multilayers and, thus, a number of their properties. In particular, to analyze the change in these properties in a series of samples and choose among them the best from a practical point of view. Thus, among the electrocatalysts in HER in the alkaline region, the layer on the nickel foam surface, synthesized according to the program [5$Co(OH)_2$-40Pt]1, exhibits the best properties. The overpotential value in this reaction was 29 mV and the Tafel slope value was 29.5 mV/dec. At the same time, these values are stable when testing the sample after 500-fold cycling in the potential range of -1.2-0 V.

7. A number of practically important properties of the synthesized compounds have been studied. In particular, the efficiency of using nanolayers of $Cu_{0.3}IrO_y \cdot nH_2O$ and

$Sn_{0.7}IrO_y \cdot nH_2O$ synthesized on the titanium surface as electrocatalysts in OER during the water electrolysis in the acidic region is shown. The Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ nanolayers on the nickel foam surface, as well as Pt(0) microscrolls on the nickel surface, exhibit the properties of electrocatalysts in HER during water electrolysis in the alkaline region. The $Ru_{0.4}MnO_y \cdot nH_2O$ and $Ru_{0.3}NiO_y \cdot nH_2O$ nanolayers on the nickel foam are applicable as electrochemically active elements in the composition of supercapacitor electrodes with an electrolyte based on Na_2SO_4. Pt(0) microscrolls on the nickel surface have found application as substrates for recording Raman spectra with amplification of the useful signal by the surface. Similar microscrolls removed from the nickel surface are applicable as micromotors that carry out rotational or translational movements in an H_2O_2 solution.

Acknowledgements

I would like to express my deep gratitude to my scientific supervisor, Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Solid State Chemistry, V.P. Tolstoy for his indispensable contribution to the work on the dissertation, to my colleagues in scientific work, Ph.D. L.B. Gulina, Ph.D. A.A. Lobinsky, Ph.D. L.I. Kuklo, to the staff of the Department of Solid State Chemistry for valuable advice and questions on the results of research presented at the scientific seminars of the department, as well as to the Head of the Department of Solid State Chemistry, Doctor of Chemical Sciences, Professor I.V. Murin.

The capabilities of the resource centers of the Science Park of St. Petersburg State University made it possible to obtain significant information for the identification of synthesized compounds. I express my special gratitude for the help to the specialists of the RC "Centre for Optical and Laser Materials Research", "Centre for X-ray Diffraction Studies", "Centre for Physical Methods of Surface Investigation" and Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology.

I thank the Russian Science Foundation (grants No. 03-19-00370 and 03-19-00370P) and the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 20-33-90228/20) for financial support.

List of abbreviations

ALE – atomic layer epitaxy

ALD – atomic layer deposition

CBD – chemical bath deposition

CVA – cyclic voltammetry

EDX – X-ray spectral microanalysis

FTIR – Fourier-transform infrared spectroscopy

FTIR DR – Fourier-transform infrared spectroscopy including diffuse reflection spectroscopy

GRR – galvanic replacement reaction

HER – hydrogen evolution reaction

HRTEM – high-resolution transmission electron microscopy

LbL – Layer-by-Layer

LCA – Layer-by-Layer chemical assembly

OER – oxygen evolution reaction

SAED – selected area (electron) diffraction

SCLD – successive colloidal layer deposition

SCMLD – successive colloidal-molecular layer deposition

SEM – scanning electron microscopy

SILD – successive ionic layer deposition

SICLD – successive ionic-colloidal layer deposition

SIMLD – successive ionic-molecular layer deposition

STEM – scanning transmission microscopy

TEM – transmission electron microscopy

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy

XRD – X-ray and electron diffraction

References

[1] Nartova, A. V. Influence of a precursor solution on the characteristics of platinum on alumina catalysts / A. V. Nartova, L. M. Kovtunova, Y. V. Larichev, A. K. Khudorozhkov, A. N. Bobrovskaya, G. V. Shterk, V. I. Bukhtiyarov // Mendeleev Communications. – 2017. – Vol. 27(1). – P. 70-71.

[2] Jan, H. A detailed review on biosynthesis of platinum nanoparticles (PtNPs), their potential antimicrobial and biomedical applications / H. Jan, R. Gul, A. Andleeb, S. Ullah, M. Shah, M. Khanum, B. H. Abbasi // Journal of Saudi Chemical Society. – 2021. – Vol. 25(8). – P. 101297.

[3] Sahu, N. K. Role of different platinum precursors on the formation and reaction mechanism of FePt nanoparticles and their electrocatalytic performance towards methanol oxidation / N. K. Sahu, A. Prakash, D. Bahadur // Dalton Trans. – 2014. – Vol. 43(12). – P. 4892-4900.

[4] Ginzburg, S.I. Analytical chemistry of platinum metals / S.I. Ginzburg, N.A. Ezerskaya, I.V. Prokofiev. - Moscow: Nauka, 1972. – 616 p.

[5] Belskaya, O. B. Interaction of Pt(IV) and Pd(II) chloride complexes in aqueous solution and on the surface of γ-Al_2O_3 / O. B. Belskaya, T. I. Gulyaeva, A. B. Arbuzov, V. K. Duplyakin, V.A. Likholobov // Kinetics and catalysis. – 2010. – T. 51. – No. 1. – S. 114–122.

[6] Berdyugin, S. N. Hydroxo complexes of rhodium (III): study of formation processes and catalytic activity: dissertation ... .. cand. of chemical sciences: 02.00.01: approved. 05/20/20 / Berdyugin Semyon Nikolaevich. - Novosibirsk, 2020. - 119 p. (In Russian)

[7] Gupta, K.K. Kinetic behaviour and relative reactivities of some aldoses, amino sugars, and methylated sugars towards platinum(IV) in alkaline medium / K.K. Gupta, B.A. Begum, B. Pal // Carbohydrate Research. – 1998. – V. 309. – N 4. – P. 303-310.

[8] Koch, K.R. Intrinsic $^{37/35}$ Cl and $^{18/16}$ O isotope shifts in ^{195} Pt and ^{103} Rh NMR of purely inorganic Pt and Rh complexes as unique spectroscopic fingerprints for unam-biguous assignment of structure / K.R. Koch, L. Engelbrecht // Dalton Transactions. – 2017. – V. 46. – N 29. – P. 9303-9315.

[9] Vasilchenko, D. Speciation of Platinum(IV) in Nitric Acid Solutions / D. Vasilchenko, S. Tkachev, I. Baidina, S. Korenev // Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 52. – No. 18. – P. 10532-10541.

[10] Brajter, K. Studies on optimization of conditions for separating rhodium and platinum by cation-exchange / K. Brajter // Talanta. – 1980. – Vol. 27. – No. 5. – P. 433-435.

[11] Wu, L. Stepwise hydrolysis kinetics of tetrachloro-platinate(II) in base / L. Wu, B.E. Schwederski, D.W. Margerum // Inorganic Chemistry. – 1990. – V. 29. – N 18. – P. 3578-3584.

[12] Over, H. Surface chemistry of ruthenium dioxide in heterogeneous catalysis and electrocatalysis: from fundamental to applied research / H. Over // Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 112(6). – P. 3356-3426.

[13] Kamdar, J. M. An Overview of Significant Achievements in Ruthenium-Based MolecularWater Oxidation Catalysis / J. M Kamdar, D. B Grotjahn // Molecules. – 2019. – Vo. 24(3). – P. 494.

[14] Livingston S. Chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum. / S. Livingston; per. from eng. P.A. Cheltsova-Bebutova. – Moscow: MIR, 1978. – 341 p.

[15] Swain, P. Separation and recovery of ruthenium: a review / P. Swain, C. Mallika, R. Srinivasan, U. K. Mudali, R. Natarajan // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2013. – Vol. 298(2). – P. 781-796.

[16] Kleiman-Shwarsctein, A. A general route for RuO_2 deposition on metal oxides from RuO_4 / A. Kleiman-Shwarsctein, A. B. Laursen, F. Cavalca, W. Tang, S. Dahl, I. Chorkendorff // Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48(7). – P. 967-969.

[17] Wang, W. Highly catalytically active Rh nanoparticles generated from cobaltocene and $RhCl_3$ in aqueous solution / W. Wang, R. Ciganda, C. Wang, A. Martinez, M. de los A. Ramirez, R. Hernandez, D. Astruc // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2019. – Vol. 6. – P. 2704-2708.

[18] Xu, L. Size and shape controlled synthesis of rhodium nanoparticles / L. Xu, D. Liu, D. Chen, H. Liu, J. Yang // Heliyon. – 2019. – Vol. 5(1). – P. e01165.

[19] Cozzi, D. The polarographic behaviour of rhodium(III) chlorocomplexes / D. Cozzi, F. Pantani // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1958. – V. 8. – P. 385-398.

[20] Shukla, S.K. The study of rhodium(III) complexes by paper electrophoresis and ion-exchange chromatography / S.K. Shukla // Journal of Chromatography A. – 1958. – V. 1. – P. 457-460.

[21] Bardin, M.B. New electrochemical reaction for determining the content of rhodium / M.B. Bardin, Shapiro V.I. // Journal of Analytical Chemistry. – 1970. – T. 25. – N 7. – P. 1353-1359.

[22] Dolzhenko, V.D. Rhodium complexes in alkaline solutions / V. D. Dolzhenko, P. N. Komozin, E. G. Evtushenko, Y. M. Kiselev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2002. – V. 47. – N 5. – P. 692-698.

[23] Dolzhenko, V. D. Coprecipitation of a rhodium(VI) oxo hydroxo complex with lithium fluoride / V. D. Dolzhenko, Y. A. Koksharov, Y. M. Kiselev // Mendeleev Communications. – 2004. – Vol. 14(2). – P. 53-55.

[24] Jang, H. Iridium oxide fabrication and application: a review / H. Jang, J. Lee // Journal of Energy Chemistry. – 2020. – Vol. 46. – P. 152-172.

[25] Pankratov, D. A. EPR spectroscopy of transformations of iridium(III) and iridium(IV) hydroxo complexes in alkaline media / D. A. Pankratov, P. N. Komozin, Y. M. Kiselev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – Vol. 56(11). – P. 1794-1799.

[26] Zhao, Y. A high yield synthesis of ligand-free iridium oxide nanoparticles with high electrocatalytic activity / Y. Zhao, E. A. Hernandez-Pagan, Ne. M. Vargas-Barbosa, J. L. Dysart, Th. E. Mallouk // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2011. – No.2. – P. 402-406.

[27] Tolstoy, V.P. Basic aspects of successive ionic layers deposition nanotechnology/ V.P. Tolstoy. – St. Petersburg: Atomizdat, 2020. – 142 p. (In Russian)

[28] Tolstoi, V. P. New Routes for the Synthesis of Nanocomposite Layers of Inorganic Compounds by the Layer-by-Layer Scheme / V. P. Tolstoi // Russian Journal of General Chemistry. – 2009. – Vol. 79. – No. 12. – P. 2578-2583

[29] Aleskovsky, V.B. Study of the interaction of titanium tetrachloride with silica gel / V. B. Aleskovskiy, S.I. Koltsov // Journal of Applied Chemistry. – 1967. – Vol. 40. – P. 907.

[30] Koltsov, S.I. Influence of the degree of silica gel dehydration on the mechanism of hydrolysis of adsorbed titanium tetrachloride / S.I. Koltsov, V. B. Aleskovsky // Journal of Physical Chemistry. – 1968. – T. 42. – No. 5. – P. 1210-1214.

[31] Aleskovsky, V.B. Stoichiometry and synthesis of solid compounds / V.B. Aleskovsky. – L .: Nauka, 1976. – T. 2. – 140 p.

[32] Aleskovsky, V.B. Chemistry of supramolecular compounds / V.B. Aleskovsky. - St. Petersburg: St. Petersburg State University, 1996. – 256 p.

[33] Kirkland, J. J. Porous thin-layer modified glass bead supports for gas liquid chromatography / J. J. Kirkland // Analytical Chemistry. – 1965. – Vol. 37. – No. 12. – P. 1458.

[34] Iler, R. K. Multilayers of colloidal particles / R. K. Iler // Journal of Colloid and Interface Science. – 1966. – No. 21. – P. 569.

[35] Pat. FR2569427. Method and filing device on a substrate with a thin layer of a compound having at least one cationic component and at least one anionic component / Nicolau Y. E. – 1986.

[36] Pat. 1386600 USSR. Method for the synthesis of manganese dioxide / Tolstoy V.P., Bogdanova L.P., Mityukova G.V. (USSR). – prior date 01.06.1986, Bull. No. 3. – P. 114.

[37] Nicolau, Y. F. Solution growth of ZnS, CdS and $Zn_{1-x}Cd_xS$ thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism / Y. F. Nicolau, J. C. Menard, Solution // Journal of Crystal Growth. – 1988. – Vol. 92. – P. 128-142.

[38] Tolstoy, V.P. Synthesis of ultrathin layers of $SnO_2 \cdot H_2O$ on the silicon surface by successive ionic layer deposition / V.P. Tolstoy // Journal of Inorganic Chemistry. – 1993. – Vol. 38. – P. 1146-1148.

[39] Gulina, L. B. Ag nanoclusters synthesized by successive ionic layer deposition method and their characterization / L. B. Gulina, G. Korotcenkov, B. K. Cho, S. H. Han, V. P. Tolstoy // Journal of Materials Science. – 2011. – No. 46. – P. 4555.

[40] Gulina, L.B. The synthesis by successive ionic layer deposition (SILD) of $SnMo_{0.6}O_y \times nH_2O$ nanolayers on silica / L. B. Gulina, V.P. Tolstoy // Thin Solid Films. – 2003. – V. 74. – P. 440.

[41] Tolstoy, V.P. Successive ionic layer deposition reactions. Application in nanotechnology / V.P. Tolstoy // Advances in Chemistry. – 2006. – Vol. 75(2). – P. 183-199.

[42] Aleskovsky, V. B. Chemical assembly of materials / V. B. Aleskovsky // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. – 1975. – No. 6. – P. 48.

[43] Buslaeva, T.M. Ruthenium: past and present / T.M. Buslaeva, E.V. Fesik, N.A. Khan // Thin chemical technologies. – 2019. – No. 14 (6). – P. 22-30.

[44] Riga, J. Electronic structure of rutile oxides TiO_2, RuO_2 and IrO_2 studied by X-ray photoelectron spectroscopy / J. Riga, C. Tenret-Nol, J. J. Pireaux, R. Caudano, J. J. Verbist, Y. Gobillon // Physica Scripta. – 1977. – Vol. 16. – P. 351.

[45] Naito, T. Recent advances in understanding oxygen evolution reaction mechanisms over iridium oxide / T. Naito, T. Shinagawa, T. Nishimoto, K. Takanabe // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2021. – 8(11). – P. 2900-2917.

[46] Sugita, Y. Connected iridium nanoparticle catalysts coated onto silica with high density for oxygen evolution in polymer electrolyte water electrolysis / Y. Sugita, T. Tamaki, H. Kuroki, T. Yamaguchi // Nanoscale Advances. – 2020. – No. 2. – P. 171-175.

[47] Jacob, K. T. Thermodynamic properties of RhO_2 / K. T. Jacob, D. Prusty // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 507(1). – P. L17–L20.

[48] Umemoto, K. Effect of the delectrons on phase transitions in transition-metal sesquioxides / K. Umemoto, R.M. Wentzcovitch // Physics and Chemistry of Minerals. – 2010. – Vol. 38(5). – P. 387-395.

[49] González-Huerta, R. G. Oxygen evolution in Co-doped RuO_2 and IrO_2: Experimental and theoretical insights to diminish electrolysis overpotential / R. G. González-Huerta, G. Ramos-Sánchez, P. B. Balbuena // Journal of Power Sources. – 2014. – Vol. 268. – P. 69-76.

[50] Park, J. Iridium-based multimetallic nanoframe@nanoframe structure: an efficient and robust electrocatalyst toward oxygen evolution reaction / J. Park, Y. J. Sa, H. Baik, T. Kwon, S. H. Joo, K. Lee // ACS Nano. – 2017. – Vol. 11(6). – P. 5500-5509.

[51] Zhou, Z. Cultivating crystal lattice distortion in IrO_2 via coupling with MnO_2 to boost the oxygen evolution reaction with high intrinsic activity / Z. Zhou, W. Q. Zaman, W. Sun, L. Cao, M. Tariq, J. Yang // Chemical Communications. – 2018. – Vol. 54(39). – P. 4959-4962.

[52] Lee, H. Comparative study of catalytic activities among transition metal-doped IrO_2 nanoparticles / H. Lee, J. Y. Kim, S. Y. Lee, J. A. Hong, N. Kim, J. Baik, Y. J. Hwangn// Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8(1). – P. 1-8.

[53] Su, J. Assembling ultrasmall copper-doped ruthenium oxide nanocrystals into hollow porous polyhedra: highly robust electrocatalysts for oxygen evolution in acidic media /

J. Su, R. Ge, K. Jiang, Y. Dong, F. Hao, Z. Tian, L. Chen // Advanced Materials. – 2018. – Vol. 30(29). – P. 1801351.

[54] Cai, J. In situ reconstruction enhanced dual-site catalysis towards nitrate electroreduction to ammonia / J. Cai, Sh. Qin, M. A. Akram, X. Hou, P. Jin, F. Wang, B. Zhu, X. Li, L. Feng // Journal of Materials Chemistry A. – 2022. – Vol. 10. – P. 12669-12678.

[55] Escribano, M. E. The importance of surface IrO_x in stabilizing RuO_2 for oxygen evolution / M. E. Escribano, A. F. Pedersen, E. A. Paoli, R. Frydendal, D. Friebel, P. Malacrida, I. Chorkendorff // The Journal of Physical Chemistry B. – 2018. – Vol. 122(2). – P. 947-955.

[56] Danilovic, N. Using surface segregation to design stable Ru-Ir oxides for the oxygen evolution reaction in acidic environments / N. Danilovic, R. Subbaraman, K. C. Chang, S. H. Chang, Y. Kang, et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – Vol. 53 (51). – P. 14016-14021.

[57] Retuerto, M. Na-doped ruthenium perovskite electrocatalysts with improved oxygen evolution activity and durability in acidic media / M. Retuerto, L. Pascual, F. Calle-Vallejo, P. Ferrer, D. Gianolio, A. G. Pereira, et.al. // Nature Communications. – 2019. – Vol. 10(1). – P. 2041.

[58] Moon, S. J. Dimensionality-Controlled Insulator-Metal Transition and Correlated Metallic State in 5d Transition Metal Oxides $Sr_{n+1}Ir_nO_{3n+1}$ (n = 1, 2, and ∞) / S. J. Moon, H. Jin, K. W. Kim, W. S. Choi, Y. S. Lee, J. Yu, G. Cao, A. Sumi, H. Funakubo, C. Bernhard // Physical Review Letters. –2008. – No. 101. – P. 226402.

[59] Maiti, K. Origin of Charge Density Wave Formation in Insulators from a High Resolution Photoemission Study of $BaIrO_3$ / K. Maiti, R. S. Singh, V. R. R. Medicherla, S. Rayaprol, E. V. Sampathkumaran // Physical Review Letters. – 2005. – No. 95. – P. 016404.

[60] Ping, Y. Electronic structure of IrO_2: the role of the metal d orbitals / Y. G. Ping, Galli, W. A. Goddard // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119(21). – P. 11570-11577.

[61] Stjepko, K. Hydrothermal synthesis of platinum group metal nanoparticles / K. Stjepko, S. Musić // Croatica Chemica Acta. – 2011. – Vol. 84 (4). P. 465-468.

[62] Garcia, J. R. V. Chemical vapor deposition of iridium, platinum, rhodium and palladium / J. R. V. Garcia, T. Goto // Materials transactions. – 2003. – Vol. 44(9). – P. 1717–1728.

[63] Johnson, R.W. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications / R.W. Johnson, A. Hultqvist, S.F. Bent // Materials Today. Communications. – 2014. – Vol. 17. – P. 236-246.

[64] Aaltonen, T. Atomic layer deposition of noble metals: Exploration of the low limit of the deposition temperature / T. Aaltonen, M. Ritala, Y.-L. Tung, Y. Chi, K. Arstila, K. Meinander, M. Leskelä // Journal of Materials Research. – 2004. – Vol. 19(11). – P. 3353-3358.

[65] Hämäläinen, J. Atomic layer deposition of noble metals and their oxides / J. Hämäläinen, M. Ritala, M. Leskelä // Chemistry of Materials. – 2013. – Vol. 26(1). – P. 786-801.

[66] Elezović, N. R. Electrochemical deposition and characterization of iridium oxide films on Ti_2AlC support for oxygen evolution reaction / N. R. Elezović, P. Zabinski, U. Č. Lačnjevac, M. N. K. Pajić, V. D. Jović // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2021. – No. 25. – P. 351-363.

[67] Asbani, B. Asymmetric micro-supercapacitors based on electrodeposited RuO_2 and sputtered VN films / B. Asbani, K. Robert, P. Roussel, T. Brousse, C. Lethien // Energy Storage Materials. – 2021. – No. 37. – P. 207-214.

[68] Park, S.-J. Effect oxygen exposure on the quality of atomic layer deposition of ruthenium from bis(cyclopentadienyl)ruthenium and oxygen / S.-J. Park, W.-H. Kim, W. J. Maeng, Y. S. Yang, C. G. Park, H. Kim, W. K. Seong // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516(21). – P. 7345-7349.

[69] Kim, J.-H. Modified atomic layer deposition of RuO_2 thin films for capacitor electrodes / J.-H. Kim, D.-S. Kil, S.-J. Yeom, J.-S. Roh, N.-J. Kwak, J.-W. Kim // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 91(5). – P. 052908.

[70] Hušeková, K. Growth of RuO_2 thin films by liquid injection atomic layer deposition / K. Hušeková, E. Dobročka, A. Rosová, J. Šoltýs, A. Šatka, F. Fillot, K. Fröhlich // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518(16). – P. 4701-4704.

[71] Matienzo, D. D. Active IrO_2 and NiO thin films prepared by atomic layer deposition for oxygen evolution reaction / D. D. Matienzo, D. Settipani, E. Instuli, T. Kallio // Catalysts. – 2020. – Vol. 10(1). – P. 92.

[72] Kim, S.-W. Phase control of iridium and iridium oxide thin films in atomic layer deposition / S.-W. Kim, S.-H. Kwon, D.-K. Kwak, S.-W. Kang // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 103(2). – P. 023517.

[73] Austin, D. Z. Atomic layer deposition of ruthenium and ruthenium oxide using a zero-oxidation state precursor / D. Z. Austin, M. A. Jenkins, D. Allman, S. Hose, D. Price, C. L. Dezelah, J. F. Conley // Chemistry of Materials. – 2017. – Vol. 29(3). – P. 1107-1115.

[74] Methaapanon, R. The low temperature atomic layer deposition of ruthenium and the effect of oxygen exposure / R. Methaapanon, S. M. Geyer, H.-B.-R. Lee, S. F. Bent // Journal of Materials Chemistry A. – 2012. – Vol. 22(48). – P. 25154.

[75] Han, J. H. ALD and pulsed-CVD of Ru, RuO_2, and $SrRuO_3$ / J. H. Han, C. S. Hwang // ECS Transactions. – 2013. – Vol. 58(10). – P. 171-182.

[76] Salaün, A. Nucleation and chemical transformation of RuO_2 films grown on (100) Si substrates by atomic layer deposition / A. Salaün, S. B. Newcomb, I. M. Povey, M. Salaün, L. Keeney, A. O'Mahony, M. E. Pemble // Chem. Vap. Deposition. – 2011. – Vol. 17(4-6). – P. 114-122.

[77] Lee, S. W. Role of interfacial reaction in atomic layer deposition of TiO_2 thin films using $Ti(O\text{-}iPr)_2(tmhd)_2$ on Ru or RuO_2 substrates / S. W. Lee, J. H. Han, S. K. Kim, S. Han, W. Lee, C. S. Hwang // Chemistry of Materials. – 2011. – Vol. 23(4). – P. 976-983.

[78] Khalil, M. Electrodeposition of iridium oxide nanoparticles for pH sensing electrodes / S. Wang, J. Yu, R. L. Lee, N. Liu // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – Vol. 163(9). – P. B485–B490.

[79] Kim, T. Y. Fabrication method and characterization of electrodeposited and heat-treated iridium oxide films for pH sensing / T. Y. Kim, S. Yang // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – No. 196. – P. 31-38.

[80] Kibsgaard, J. Mesoporous ruthenium/ruthenium oxide thin films: active electrocatalysts for the oxygen evolution reaction / J. Kibsgaard, T. R. Hellstern, S.-J. Choi, B. N. Reinecke, T. F. Jaramillo // ChemElectroChem. – 2017. – Vol. 4(10). – P. 2480-2485.

[81] Pusawale, S. N. Electrochemical properties of chemically synthesized SnO_2-RuO_2 mixed films / S. N. Pusawale, P. R. Deshmukh, P. S. Jadhav, C. D. Lokhande // Materials for Renewable and Sustainable Energy. – 2018. – Vol. 8(1). – P. 2-9.

[82] Hidalgo-Acosta, J. C. Enhanced reactivity of water clusters towards oxidation in water/acetonitrile mixtures / J. C. Hidalgo-Acosta, M. D. Scanlon, M. A. Méndez, P. Peljo, M. Opallo, H. H. Girault // ChemElectroChem. – 2016. – Vol. 3(12). – P. 2003-2007.

[83] Hidalgo Acosta, J. C. Boosting water oxidation layer-by-layer / J. C. Hidalgo Acosta, M. Scanlon, M. A. Mendez, V. Amstutz, H. Vrubel, M. Opallo, H. Girault // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18(13). – P. 9295-9304.

[84] Adekoya, J. A., Band Structure, Morphology, functionality, and size-dependent properties of metal nanoparticles / J. A. Adekoya, K. O. Ogunniran, T. O. Siyanbola, E. O. Dare, N. Revaprasadu // Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications. – 2018. – Ch. 2. – P. 15-42.

[85] Rakhtsaum, G. Platinum alloys: a selective review of the available literature / G. Rakhtsaum, // Platinum Metals Review. – 2013. – Vol. 57(3). – P. 202-213.

[86] Li, H. Electrodeposition of PtNPs on the LBL assembled multilayer films of (PDDA-GS/PEDOT:PSS)n and their electrocatalytic activity toward methanol oxidation / H. Li, L.-P. Jia, R.-N. Ma, W.-L. Jia, H.-S. Wang // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7 (27). – P. 16371-16378.

[87] Krajczewski, J. Formation and selected catalytic properties of ruthenium, rhodium, osmium and iridium nanoparticles / J. Krajczewski, R. Ambroziak, A. Kudelski // RSC Advances. – 2022. – No. 12. – P. 2123-2144.

[88] Viau, G., Ruthenium nanoparticles: size, shape, and self-assemblies / G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet // Chemistry of Materials. – 2003. – Vol. 15(2). – P. 486-494.

[89] Yan, X. Size control of polymer-stabilized ruthenium nanoparticles by polyol reduction / X. Yan, H. Liu, K. Y. Liew // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – Vol. 11(12). – P. 3387-3391.

[90] Yang, J. Preparation and characterization of positively charged ruthenium nanoparticles / J. Yang, J. Y. Lee, T. Deivaraj, H.-P. Too // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 271(2). P. 308-312.

[91] Nagao, H. Synthesis of platinum nanoparticles by reductive crystallization using polyethyleneimine / H. Nagao, M. Ichiji, I. Hirasawa // Chemical Engineering & Technology. – 2017. – Vol. 40(7). – P. 1242-1246.

[92] Sikder, M. Synthesis, characterization, and environmental behaviors of monodispersed platinum nanoparticles / M. Sikder, J. Wang, G. Thomas Chandler, D. Berti, M. Baalousha // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – Vol. 540(4). – P. 330-341.

[93] Cheng, H. Polyethylene glycol-stabilized platinum nanoparticles: The efficient and recyclable catalysts for selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene to o-chloroaniline / H. Cheng, C. Xi, X. Meng, Y. Hao, Y. Yu, F. Zhao // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 336(2). – P. 675-678.

[94] Seo, J. Controlling the size of Pt nanoparticles with a cationic surfactant, CnTABr / J. Seo, S. Lee, B. Koo, W. Jung // CrystEngComm. – 2018. – Vol. 20(14). – P. 2010-2015.

[95] Fereshteh, Z. Effect of different polymers on morphology and particle size of silver nanoparticles synthesized by modified polyol method / Z. Fereshteh, R. Rojaee, A. Sharifnabi // Superlattices and Microstructures. – 2016. – Vol. 98. – P. 267-275.

[96] Dotzauer, D. M. Wet air oxidation with tubular ceramic membranes modified with polyelectrolyte/Pt nanoparticle films / D. M. Dotzauer, A. Abusaloua, S. Miachon, J.-A. Dalmon, M. L. Bruening // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Vol. 91(1-2). P. 180-188.

[97] Singh, A. Novel continuous flow synthesis of Pt NPs with narrow size distribution for Pt@carbon catalysts / A. Singh, K. Miyabayashi // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10(1). – P. 362-366.

[98] Seehra, M. Introductory chapter: overview of the properties and applications of noble and precious metals" / M. Seehra, A. Bristow // Noble and precious metals: properties, nanoscale effects and applications. – London: IntechOpen, 2018. – P. 3-11.

[99] Jensen, R. Self-sustained carbon monoxide oxidation oscillations on size-selected platinum nanoparticles at atmospheric pressure / R. Jensen, T. Andersen, A. Nierhoff, T. Pedersen, O. Hansen, S. Dahl, I. Chorkendorff // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15(8). – P. 2698-2702.

[100] Kasem, B. K. K. Platinum as a reference electrode in electrochemical measurements / B. K. K. Kasem, S. Jones // Platinum Metals Review. – 2008. – Vol. 52(2). – P. 100-106.

[101] Lamsal, R. P. Characterization of platinum nanoparticles for fuel cell applications by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry / R. P. Lamsal, A. Hineman, C. Stephan, S. Tahmasebi, S. Baranton, C. Coutanceau, et. al. // Analytica Chimica Acta. – 2020. – Vol. 1139. – P. 36-41.

[102] Stephen, A. J. Platinum and palladium bio-synthesized nanoparticles as sustainable fuel cell catalysts / A. J. Stephen, N. V. Rees, I. Mikheenko, L. E. Macaskie // Frontiers in Energy Research. – 2019. – Vol. 7. – No. 66. – P. 1-13.

[103] Wang, Y. Monolayered platinum nanoparticles as efficient electrocatalysts for the mass production of electrolyzed hydrogen water / Y. Wang, B. Fugetsu, I. Sakata, C. Fujisue, S. Kabayama, N. Tahara, S. Morisawa // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10(1). – P. 10126.

[104] Habibullah, G. Current strategies for noble metal nanoparticle synthesis / G. Habibullah, J. Viktorova, T. Ruml // Nanoscale Research Letters. – 2021. – Vol. 16(1). – P. 2-12.

[105] Bloch, K. Bacteriogenic platinum nanoparticles for application in nanomedicine / K. Bloch, K. Pardesi, C. Satriano, S. Ghosh // Frontiers in Chemistry. – 2021. – Vol. 9. – P. 624344.

[106] Jeyaraj, M. A Comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles / M. Jeyaraj, S. Gurunathan, M. Qasim, M.-H. Kang, J.-H. Kim // Nanomaterials. – 2019. – Vol. 9(12). – P. 1719.

[107] Guo, Y. High-performance supercapacitors of ruthenium-based nanohybrid compounds / Y. Guo, Z. Zhu, Y. Chen, H. He, X. Li, T. Qin, Y. Wang // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 842. – P. 155798.

[108] Lemon, T. H. Thick-film ruthenium resistor pastes / T. H. Lemon // Platinum Metals Review. – 1973. – Vol. 17 (1). – P. 14.

[109] Majumdara, D. Recent progress in ruthenium oxide-based composites for supercapacitor applications / D. Majumdara, M. Thandavarayan, Z. Jiang // ChemElectroChem. – 2019. – Vol. 6(17) – P.4343-4372.

[110] Qin, Y. Ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cells / Y. Qin, Q. Peng // International Journal of Photoenergy. – 2012. – P. 1-21.

[111] Ortuno, M. A. Reaction mechanisms at the homogeneous–heterogeneous frontier: Insights from first-principles studies on ligand-decorated metal nanoparticles / M. A. Ortuno, N. Lopez // Catalysis Science & Technology. – 2019. – Vol. 9. – P. 5173-5185.

[112] Creus, J. Ruthenium nanoparticles for catalytic water splitting / J. Creus, J. De Tovar, N. Romero, J. García-Antón, K. Philippot, R. Bofill, X. Sala // ChemSusChem. – 2019. – Vol. 12(12). – P. 2493-2514.

[113] Nasrollahzadeh, M. Recent developments in polymer-supported ruthenium nanoparticles/complexes for oxidation reactions / M. Nasrollahzadeh, F. Soleimani, N. S. S. Bidgoli, Z. Nezafat, Y. Orooji, T. Baran // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 933. – P. 121658.

[114] Gupta, P. K. Ecofriendly ruthenium-containing nanomaterials: synthesis, characterization, electrochemistry, bioactivity and catalysis / P. K. Gupta, L. Mishra // Nanoscale Advances. – 2020. – Vol. 2. – P. 1774-1791.

[115] Jiang, X. Iridium-based high-sensitivity oxygen sensors and photosensitizers with ultralong triplet lifetimes / X. Jiang, J. Peng, J. Wang, X. Guo, D. Zhao, Y. Ma // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 8(6). – P. 3591-3600.

[116] Dong, Q. Iridium oxide enabled sensors applications / Q. Dong, X. Sun, S. He // Catalysts. – 2021. – Vol. 11(10). – P. 1164.

[117] Donato, N. CO sensing devices based on indium oxide nanoparticles prepared by laser ablation in water / N. Donato, F. Neri, G. Neri, M. Latino, F. Barreca, S. Spadaro, et.al. // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 520(3). – P. 922-926.

[118] Rodríguez, M. C. An enzymatic glucose biosensor based on the codeposition of rhodium, iridium, and glucose oxidase onto a glassy carbon transducer / M. C. Rodríguez, G. A. Rivas // Analytical Letters. – 2015. – Vol. 34(11). – P. 1829-1840.

[119] Zhou, C. Development of a fast and sensitive glucose biosensor using iridium complex-doped electrospun optical fibrous membrane / C. Zhou, Y. Shi, X. Ding, M. Li, J. Luo, Z. Lu, D. Xiao // Analytical Chemistry. – 2012. – Vol. 85(2). – P. 1171-1176.

[120] Singh, S. B. Iridium chemistry and its catalytic applications: a brief review / S. B. Singh // Green Chemistry & Technology Letters. – 2016. – Vol. 2. – No. 4. – P. 206-210.

[121] Li, Z. Iridium single-atom catalyst on nitrogen-doped carbon for formic acid oxidation synthesized using a general host–guest strategy / Z. Li, Y. Chen, S. Ji, Y. Tang, W. Chen, A. Li, et.al. // Nature Chemistry. – 2020. – Vol. 12. – P. 764-772.

[122] Goel, A. Iridium nanoparticles with high catalytic activity in degradation of acid red-26: an oxidative approach / A. Goel, R. Lasyal // Water Science & Technology. – 2016. – Vol. 74 (11). – P. 2551-2559.

[123] Perlata, R. A. A metal–organic framework supported iridium catalyst for the gas phase hydrogenation of ethylene / R. A. Perlata, M. T. Huxley, Z. Shi, Y.-B. Zhang, C. J. Sumby, C. J. Doonan // Chemical Communications. – 2020. – Vol. 56. – P. 15313-15316.

[124] Dhawan, H. State-of-the-art iridium-based catalysts for acidic water electrolysis: a minireview of wet-chemistry synthesis methods / H. Dhawan, M. Secanell, N. Semagina // Johnson Matthey Technology Review. – 2021. – Vol. 65(2). – P. 247-262.

[125] Quinson, J. Iridium and IrO_x nanoparticles: an overview and review of syntheses and applications / J. Quinson // Adv. Colloid Interface Sci. – 2022. – Vol. 303. – P. 102643.

[126] Ligthart, M. Supported Rhodium Oxide Nanoparticles as Highly Active CO Oxidation Catalysts / M. Ligthart, R. A. Santen, E. J. M. Hensen // Angewandte Chemie International EditionVolume. – 2011. – Vol. 50(23). – P. 5306-5310.

[127] Yuan, Y. Advances in the rational design of rhodium nanoparticle catalysts: control via manipulation of the nanoparticle core and stabilizer / Y. Yuan, N. Yan, P. J. Dyson // ACS Catalysis. – 2012. – Vol. 2(6). – P. 1057-1069.

[128] Gniewek, A. Rh(0) nanoparticles: synthesis, structure and catalytic application in suzuki–miyaura reaction and hydrogenation of benzene / A. Gniewek, A. M. Trzeciak // Topics in Catalysis. – 2013. – Vol. 56(13-14). – P. 1239-1245.

[129] Guerrero, M. T. About the use of rhodium nanoparticles in hydrogenation and hydroformylation reactions / M. T. Guerrero, N. Than Chau, S. Noel, A. Denicourt-Nowicki, F. Hapiot, Roucoux, et.al // Current Organic Chemistry. – 2013. – Vol. 17(4). – P. 364-399.

[130] Kang, S. Morphology-controlled synthesis of rhodium nanoparticles for cancer phototherapy / S. Kang, W. Shin, M.-H. Choi, M. Ahn, Y.-K. Kim, S. Kim, et.al. // ACS Nano. – 2018. – Vol. 12(7). – P. 6997-7008.

[131] Machuca, A. Rhodium nanoparticles as a novel photosensitizing agent in photodynamic therapy against cancer / A. Machuca, E. Garcia-Calvo, D. S. Anunciação, J. L. Luque Garcia // Chemistry - A European Journal. – 2020. – Vol. 26(34). – P. 7685-7691.

[132] Kuklo, L.I. Synthesis of double oxides of iron (III) and composites based on nanoparticles of magnetite and maghemite by successive ionic and ionic-colloidal layer deposition methods: dis. ….. cand. chem. sciences: 02.00.21 / Kuklo Leonid Igorevich. - St. Petersburg, 2017. - 120 p. (In Russian)

[133] Ye, Zh-G. Structure and characteristics of Ti/IrO_2(x)+MnO_2(1-x) anode for oxygen evolution / Zh-G. Ye, H.-M. Meng, D. Chen, H.-Y. Yu, Zh-S. Huan, X.-D. Wang, D.-B. Sun // Solid State Science – 2008. – No. 10. – P. 346-354.

[134] Prando, D. Corrosion of titanium: Part 1: aggressive environments and main forms of degradation / D. Prando, A. Brenna, M. V. Diamanti, S. Beretta, F. Bolzoni, M. Ormellese, M. Pedeferri // Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials. 2017. Vol. 15(4). P. 291–302.

[135] Charonnat, R. Recherches sur les combinaisons complexes du ruthenium / R. Charonnat // Annali di Chimica. – 1931. – Vol. 16 (10). – P. 72.

[136] Agarwal, S. Electrospinning: A Practical Guide to Nanofibers / S. Agarwal, M. Burgard, A. Greiner, J.H. Wendorff // Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2016. P. 71.

[137] Kiselev, Yu. M. Transformations in oxidation of hydroxo rhodium complexes in alkaline media / V. D. Dolzhenko, P. N. Komozin // Doklady Physical Chemistry. – 2000. – Vol. 370. – No. 1-3. – P. 11-14.

[138] Rhatigan, S. Hydrogen evolution on non-metal oxide catalysts / S. Rhatigan, M. C. Michel, M. Nolan // J. Phys. Energy. – 2020. – No. 2. – P. 042002.

[139] Wang, S. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts / S. Wang, A. Lu, C.-J. Zhong // Nano Convergence. – 2021. – Vol. 8(1). – P. 4.

[140] Chatterjee, D. A review on the recent advances in hybrid supercapacitors / D. Chatterjee, A. K. Nandi // Journal of Materials Chemistry A. A. – 2021. – Vol. 9. – P. 15880-15918.

[141] Smith, R.D.L. Facile photochemical preparation of amorphous iridium oxide films for water oxidation catalysis / R.D.L. Smith, B. Sporinova, R.D. Fagan, S. Trudel, C.P. Berlinguette // Chem. Mater. – 2014. – Vol. 26. – P. 1654-1659.

[142] Graf, D.L. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates / D.L. Graf // Am. Mineral. – 1961. – Vol. 46. – P. 1283-1316.

[143] Wang, Y. Modulating crystallinity and surface electronic structure of IrO_2 via gadolinium doping to promote acidic oxygen evolution / Y. Wang, Sh. Hou, R. Ma, J. Jiang, Z. Shi, C. Liu, J. Ge, W. Xing // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2021. – Vol. 9. – No. 32. – P. 10710-10716.

[144] Zhang, K. Highly scattered Ir oxides on TiN as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst in acidic media / K. Zhang, W. Mai, J. Li, H. Wang // Journal of Materials Science. – 2020. – Vol. 55(48). – P. 1-14.

[145] Music, S. Thermochemical formation of IrO_2 and Ir / S. Music, S. Popovic, M. Maljkovic, Z. Skoko, K. Furic, A. Gajovic // Mater. Lett. – 2003. – Vol. 57. – P. 4509-4514.

[146] Arun, K.J. Surfactant free hydrothermal synthesis of copper oxide nanoparticles / K.J. Arun, A.K. Batra, A. Krishna, K. Bhat, M.D. Aggarwal, P.J. Joseph Francis // Am. Journal of Materials Science. – 2015. – Vol. 5(3A). – P. 36-38.

[147] Wang, C. Active, simple Iridium−Copper hydrous oxide electrocatalysts for water oxidation / C. Wang, R.B. Moghaddam, S.H. Bergens // J. Phys. Chem. – 2017. – Vol. 121(10). – P. 5480-5486.

[148] Sun, W. An efficiently tuned d-orbital occupation of IrO_2 by doping with Cu for enhancing the oxygen evolution reaction activity / W. Sun, Y. Song, X.-Q. Gong, L.-M. Cao, J. Yang // Chem. Sci. – 2015. – Vol. 6(8). – P. 4993-4999.

[149] Belova, I.D. The composition, structure and electronic properties of thermally prepared iridium dioxide films / I.D. Belova, T.V. Varlamova, B.Sh Galyamov, YuE. Roginskaya, R.R. Shifrina, S.G. Prutchenko, G.I. Kaplan, M.A. Sevostyanov // Mater. Chem. Phys. – 1988. – Vol. 20. – P. 39-64.

[150] Krasnov, A.G. The conductivity and ionic transport of doped bismuth titanate pyrochlore $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-x}$ (M - Mg, Sc, Cu) / A.G. Krasnov, I.V. Piir, M.S. Koroleva, N.A. Sekushin, Y.I. Ryabkov, M.M. Piskaykina, V.A. Sadykov, E.M. Sadovskaya, V.V. Pelipenko, N.F. Eremeev // Solid State Ionics. – 2017. – Vol. 302. – P. 118–125.

[151] Osinkin, D.A. Effect of the copper oxide sintering additive on the electrical and electrochemical properties of anode materials based on $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-x}$ / D.A. Osinkin, N.I. Lobachevskaya, N.M. Bogdanovich // Russ. J. Appl. Chem. – 2017. – Vol. 90(10). – P. 1686-1692.

[152] Ding, H. Double perovskite Ba_2FeMoO_{6-x} as fuel electrode for protonic-ceramic membranes / H. Ding, N.P. Sullivan, S. Ricote // Solid State Ionics. – 2017. – Vol. 306. – P. 97-103.

[153] Tolstoy, V.P. Low temperature synthesis of $Cu_{0.3}IrO_x \cdot nH_2O$ nanocrystals by successive ionic layer deposition and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction

during water splitting in acidic medium / V.P. Tolstoy, M.V. Kaneva, N. Fedotova, A. Levshakova // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46(12). – P. 20122-20128.

[154] Reva, O.V. Oxidation, hydrolysis, and colloid formation in storage of $SnCl_2$ aqueous solutions / O.V. Reva, T.N. Vorob'eva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – Vol. 75. – P. 700-705.

[155] Korotcenkov, G. Structural and gas response characterization of nano-size SnO_2 films deposited by SILD method / G. Korotcenkov, V. Macsanov, V. Tolstoy, V. Brinzari, J. Schwank, G. Faglia // Sensor. Actuator. – 2003. – Vol. 96. – P. 602-609.

[156] Ardizzone, S. Composite ternary SnO_2-IrO_2-Ta_2O_5 oxide electrocatalysts / S. Ardizzone, C.L. Bianchi, G. Cappelletti, M. Ionita, A. Minguzzi, S. Rondinini, A. Vertova // J. Electroanal. Chem. 2006. Vol. 589. P. 160-166.

[157] Stranick, M. A. SnO_2 by XPS / M. A. Stranick, A. Moskwa // Surface Science Spectra. – 1993. – Vol. 2(1). – P. 50-54.

[158] Tolstoy, V. P. Direct successive ionic layer deposition of nanoscale iridium and tin oxide on titanium surface for electrocatalytic application in oxygen evolution reaction during water electrolysis in acidic medium / V. P. Tolstoy, M. V. Kaneva, A. A. Lobinsky, A. V. Koroleva // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 834. – P. 155205.

[159] Liu, L. Facile synthesis of birnessite-type manganese oxide nanoparticles as supercapacitor electrode materials / L. Liu, Y. Luo, W. Tan, Y. Zhang, F. Liu, G. Qiu // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol. 482. – P. 183-192.

[160] Ramírez, A. Evaluation of MnO_x, Mn_2O_3, and Mn_3O_4 electrodeposited films for the oxygen evolution reaction of water / A. Ramírez, P. Hillebrand, D. Stellmach, M. M. May, P. Bogdanoff, S. Fiechter // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118(26). – P. 14073-14081

[161] Zhao, X. MnO_2@NiO nanosheets@nanowires hierarchical structures with enhanced supercapacitive properties / X. Zhao, X. Liu, F. Li, M. Huang // Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 55. – P. 2482-2491

[162] Hata, H. Direct deposition of trivalent rhodium hydroxide nanoparticles onto a semiconducting layered calcium niobate for photocatalytic hydrogen evolution / H. Hata, Y. Kobayashi, V. Bojan, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk // Nano Letters. – 2008. – Vol. 8(3). – P.794-799.

[163] Fujiwara, H. A supported rhodium hydroxide catalyst: preparation, characterization, and scope of the synthesis of primary amides from aldoximes or aldehydes / H. Fujiwara, Y. Ogasawara, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno // Chemistry - An Asian Journal. – 2008. – Vol. 3(8-9). – P. 1715-1721.

[164] Zhu, K. Etching-doping sedimentation equilibrium strategy: accelerating kinetics on hollow Rh-doped CoFe-layered double hydroxides for water splitting / K. Zhu, J. Chen, W. Wang, J. Liao, J. Dong, M. O. L. Chee, M. Ye // Advanced Functional Materials. – 2020. – P. 2003556.

[165] Kibis, L. S. XPS study of nanostructured rhodium oxide film comprising Rh4+ species / L. S. Kibis, A. I. Stadnichenko, S. V. Koscheev, V. I. Zaikovskii, A. I. Boronin // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120(34). – P. 19142-19150.

[166] Tolia, A. A. Surface oxidation of rhodium at ambient pressures as probed by surface-enhanced raman and x-ray photoelectron spectroscopies / A. A. Tolia, R. J. Smiley, W. N. Delgass, C. G. Takoudis, M. J. Weaver // Journal of Catalysis. – 1994. – Vol. 150(1). – P. 56-70.

[167] Bai, S. Surface engineering of RhOOH nanosheets promotes hydrogen evolution in alkaline / S. Bai, M. Xie, T. Cheng, K. Cao, Y. Xu, X. Huang // Nano Energy. – 2020. – P. 105224.

[168] Blomberg, S. A high pressure x-ray photoelectron spectroscopy study of oxidation and reduction of Rh(100) and Rh nanoparticles / R. Westerström, N. M. Martin, E. Lundgren, J. N. Andersen, M. E. Messing, J. A. Gustafson // Surface Science. – 2014. – Vol. 628. – P. 153-158.

[169] Morgan, D. J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials / D. J. Morgan // Surface and Interface Analysis. – 2015. – Vol. 47(11). – P. 1072-1079.

[170] Wang, W. Hydrous ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon nanotube hybrid foam for supercapacitors / S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, C. S. Ozkan // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4(1). – P. 4452.

[171] Gui, Z. Co-electrodeposition of RuO_2–MnO_2 nanowires and the contribution of RuO_2 to the capacitance increase / Z. Gui, E. Gillette, J. Duay, J. Hu, N. Kim, S. B. Lee // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17(23). – P. 15173-15180.

[172] Julien, C. Raman spectra of birnessite manganese dioxides / C. Julien // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 159(3-4). – P. 345–356.

[173] Tu, S. Transformations of synthetic birnessite as affected by pH and manganese concentration / S. Tu, G. J. Racz, T. B. Goh // Clays and Clay Miner. – 1994. – Vol. 42. – No. 3. – P. 321-330.

[174] Min, S. Physicochemical characteristics of the birnessite and todorokite synthesized using various methods / S. Min, Y. Kim // Minerals. – 2020. – Vol. 10(10). – P. 884.

[175] Kazimirov, V.Yu. Atomic structure and lattice dynamics of Ni and Mg hydroxides / V.Yu. Kazimirov, M.B. Smirnov, L. Bourgeois, L. Guerlou-Demourgues, L. Servant, A.M. Balagurov, I. Natkaniec, N.R. Khasanova, E.V. Antipov // Solid State Ionics. – 2010. – Vol. 181. – P. 39-40.

[176] Liu, Q. In situ electrochromic efficiency of a nickel oxide thin film: origin of electrochemical process and electrochromic degradation / Q. Liu, Q. Chen, Q. Zhang, Y. Xiao, X. Zhong, G. Dong, X. Diao // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – Vol. 6(3). – P. 646–653.

[177] Chia-Ching, W. Investigation of the properties of nanostructured Li-doped NiO films using the modified spray pyrolysis method / W. Chia-Ching, Y. Cheng-Fu // Nanoscale Research Letters. – 2013. – Vol. 8(1). – P. 33.

[178] Näslund, L.-Å. The role of TiO_2 doping on RuO_2-coated electrodes for the water oxidation reaction / L.-Å. Näslund, C. M. Sánchez-Sánchez, Á. S. Ingason, J. Bäckström, E. Herrero, J. Rosen, S. Holmin // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117(12). – P. 6126-6135.

[179] Rochefort, D. XPS investigations of thermally prepared RuO_2 electrodes in reductive conditions / D. Rochefort, P. Dabo, D. Guay, P. M. A. Sherwood // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol. 48(28). – P. 4245-4252.

[180] Petrykin, V. Local structure of nanocrystalline $Ru_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ dioxide and its implications for electrocatalytic behaviors − An XPS and XAS study / V. Petrykin, Z. Bastl, J. Franc, K. Macounova, M. Makarova, S. Mukerjee, N. Ramaswamy, I. Spirovova, P. Krtil // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – P. 21657-21666.

[181] Atanasoska, L. The surface structure of RuO_2: A leed, auger and XPS study of the (110) and (100) faces / L. Atanasoska, W. E. O'grady, R. T. Atanasoski, F. H. Pollak // Surface Science. – 1988. – Vol. 202(1-2). – P. 142-166.

[182] Reuter, K. Surface core-level shift at an oxygen rich Ru surface: O/Ru(0001) vs. RuO_2(110) / K. Reuter, M. Scheffler // Surf. Sci. – 2001. – Vol. 490. – P. 20-28.

[183] Over, H. On the origin of the Ru-$3d_{5/2}$ satellite feature from RuO_2(110) / H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Smedh, J. N. Andersen // Surf. Sci. – 2002. – Vol. 504. – P. L196-L200.

[184] Kim, Y. J. Core-level X-ray photoelectron spectra and X-ray photoelectron diffraction of RuO_2(110) grown by molecular beam epitaxy on TiO_2(110) / Y. J. Kim, Y. Gao, S. A. Chambers // Applied Surface Science. – 1997. – Vol. 120(3-4). – P. 250-260.

[185] Cox, P. A. The electronic structure of $Bi_{2-x}Gd_xRu_2O_7$ and RuO_2: A study by electron spectroscopy / P. A. Cox, J. B. Goodenough, P. J. Tavener, D. Telles // J. Solid State Chem. – 1986. – Vol. 62. – P. 360-370.

[186] Li, M. Nickel-foam-supported ruthenium oxide/graphene sandwich composite constructed via one-step electrodeposition route for high-performance aqueous supercapacitors / M. Li, H. He // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 439. – P. 612-622.

[187] Deshmukh, P.R. Supercapacitive performance of hydrous ruthenium oxide ($RuO_2 \cdot nH_2O$) thin films deposited by SILAR method / P.R. Deshmukh, S.N. Pusawale, A.D. Jagadale, et al. // J Mater Sci. – 2012. – Vol. 47. – P. 1546-1553

[188] Hall, D. S. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties / D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, B. R. MacDougall // Proc. R. Soc. – 2015. – Vol. 471. – P. 20140792.

[189] Lobinsky, A.A. A novel oxidation–reduction route for successive ionic layer deposition of $NiO_{1+x} \cdot nH_2O$ nanolayers and their capacitive performance / A.A. Lobinsky, V.P. Tolstoy, L.B. Gulina // Materials Research Bulletin. – 2016. – Vol. 76. – P. 229-234.

[190] Zhao, Y. Redirecting dynamic structural evolution of nickel-contained RuO_2 catalyst during electrochemical oxygen evolution reaction / Y. Zhao, M. Xi, Y. Qi, X. Sheng, P. Tian, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, H. Jiang // Journal of Energy Chemistry. – 2022. – Vol. 69. – P. 330-337.

[191] Devadas, A. Green synthesis and modification of RuO_2 materials for the oxygen evolution reaction / A. Devadas, S. Baranton, C. Coutanceau // Front. Energy Res. – 2020. – Vol. 8. – P. 571704.

[192] Kokkinidis, G. Electroless deposition of Pt on Ti – catalytic activity for the hydrogen volution reaction / G. Kokkinidis, A. Papoutsis, D. Stoychev, A. Milchev // Journal of Electroanalytical Chemisrty. – 2000. – Vol. 486. – P. 48-55.

[193] Vovk, E. I. XPS study of stability and reactivity of oxidized Pt nanoparticles supported on TiO_2 / E. I. Vovk, A.V. Kalinkin, M. Yu Smirnov, I. O. Klembovskii, V. I. Bukhtiyarov // Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121. – P. 17297-17304.

[194] Banu, K. A novel electroless method for the deposition of single-crystalline platinum nanoparticle films on an organic solid matrix in the presence of gold single crystals / K. Banu, T. Shimura // New Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 35(7). – P. 1503.

[195] Boronin, A. I. The effects of platinum dispersion and Pt state on catalytic properties of Pt/Al_2O_3 in NH_3 oxidation / A. I. Boronin, E. Slavinskaya, L. Kibis, O. Stonkus, D. Svintsitskiy, A. Stadnichenko, D. Doronkin // ChemCatChem. – 2020. – Vol. 13(1). – P. 313-327.

[196] Ma, Z. Size effects of platinum particles@CNT on HER and ORR performance / Z. Ma, H. Tian, G. Meng, L. Peng, Y. Chen, C. Chen, J. Shi // Science China Materials. – 2020. – Vol. 63(12). – P. 2517-2529.

[197] Resende, N. S. The effect of coating TiO_2 on the CO oxidation of the Pt/γ-alumina catalysts / N. S. Resende, C. A. Perez, J. G. Eon, M. Schmal // Catalysis Letters. – 2011. – Vol. 141(11). – P. 1685-1692.

[198] Lewera, A. Metal–support interactions between nanosized Pt and metal oxides (WO_3 and TiO_2) studied using x-ray photoelectron spectroscopy / A. Lewera, L. Timperman, A. Roguska, N. Alonso-Vante // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115(41). – P. 20153-20159.

[199] Kibis, L. S. In situ probing of Pt/TiO_2 activity in low-temperature ammonia oxidation / L. S. Kibis, D. A. Svintsitskiy, A. I. Stadnichenko, E. M. Slavinskaya, A. V. Romanenko, E. A. Fedorova, A. I. Boronin // Catalysis & Science Technology. – 2021. – Vol. 11 – P. 250-263.

[200] Korotcenkov, G. Synthesis by successive ionic layer deposition (SILD) methodology and characterization of gold nanoclusters on the surface of tin and indium oxide films / G. Korotcenkov, L.B. Gulina, B. Cho, V. Brinzari, V.P. Tolstoy // Pure and Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 86 (5). – P. 801-817.

[201] Kaneva, M. V. Successive ionic layer deposition of Ru(0), Pt(0) nanoparticles and double oxides nanolayers of Ru(IV), Rh(III) and Ir(III, IV) with some transition metals: final qualifying work / Kaneva Maria Vitalievna. – St. Petersburg, 2022. – 76 p. (In Russian)

[202] Kaneva, M. V. Pt nanoparticles synthesized by successive ionic layers deposition method and their electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water splitting in the acidic medium / M. V. Kaneva, L. B. Gulina, V. P. Tolstoy // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 901. – P. 163640.

[203] Zhu, L. Room-temperature morphology-controlled synthesis of nickel and catalytic properties of corresponding Ru/Ni catalysts / L. Zhu, J. Cui, H. Zhang, L. Ruan, N. Ma, L. Zou, T. Deng, B.H. Chen, Q. Xiao // ChemCatChem. – 2019. – Vol. 11. – P. 3109-3116.

[204] Medway, S. L. In situ studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution / S. L. Medway, C. A. Lucas, A. Kowal, R .J. Nichols, D. Johnson // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2006. – Vol. 587(1). – P. 172-181.

[205] Tolstoy, V.P. Features of inorganic nanocrystals formation in conditions of successive ionic layers deposition in water solutions and the Co(II)Co(III) 2D layered double hydroxide synthesis / A.A. Lobinsky, M.V. Kaneva // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 282. – P. 32-38.

[206] Naslund, L.-Å. Formation of $RuO(OH)_2$ on RuO_2-based electrodes for hydrogen production / ´ L.-Å. Naslund, A.S. Ingason, S. Holmin, J. Rosen // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 28 (118). – P. 15315-15323.

[207] Axet, R. Catalysis with colloidal ruthenium nanoparticles / K. Philippot // Chemical Reviews. – 2020. – Vol. 120(2). – P. 1085-1145.

[208] Kaneva, M.V. SILD-preparation of nanostructured Ru^0_x-$RuO_2 \cdot nH_2O$ thin films: Effect of deposition cycles on electrocatalytic properties / M.V. Kaneva, A.A. Reveguk, V.P. Tolstoy // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48(8). – P. 11672-11677.

[209] Gao, Y. Q. Amorphous $Co(OH)_2$ nanosheet electrocatalyst and the physical mechanism for its high activity and long-term cycle stability / Y. Q. Gao, H. B. Li, G. W. Yang, // J. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 119. – P. 034902.

[210] Kalasina, S. A new concept of charging supercapacitors based on a photovoltaic effect / S. Kalasina, P. Pattanasattayavong, M. Suksomboon, N. Phattharasupakun, J.

Wutthiprom and M. Sawangphruk // Chemical Communications. – 2017. – Vol. 53. – P. 709-712.

[211] Bodhankar, P. M. Recent advances in highly active nanostructured NiFe LDH catalyst for electrochemical water splitting / P. M. Bodhankar, P. B. Sarawade, G. Singh, A. Vinu, D. S. Dhawale // Journal of Materials Chemistry A. A. – 2021. – Vol. 9. – P. 3180.

[212] Corbel, G. Selective dry oxidation of the ordered Pt–11.1 at% V alloy surface evidenced by in situ temperature-controlled X-ray diffraction / G. Corbel, M. Topić, A. Gibaud, C.I. Lang // J. Alloy. Compd. – 2011. – Vol. 509. – P. 6532-6538.

[213] Liu, S. One-step microwave synthesis CoOOH/$Co(OH)_2$/CNT nanocomposite as superior electrode material for supercapacitors / S. Liu, X. Tan, X. Zheng, S. Liang, M. He, J. Liu, H. Zhang // Ionics. – 2020. – Vol. 26. – P. 3531-3542.

[214] Biesinger, M.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R. St, C. Smart // Appl. Surf. Sci. – 2011. – Vol. 257. – P. 2717-2730.

[215] Caballero-Manrique, G. Synthesis and Evaluation of PtNi Electrocatalysts for CO and Methanol Oxidation in Low Temperature Fuel Cells / G. Caballero-Manrique, J. Garcia-Cardona, E. Brillas, J. A. Jaén, J. M. Sánchez, P. L. Cabot // Catalysts. – 2020. – Vol. 10. – P. 563.

[216] Lyu, X. Gradient-concentration design of stable core–shell nanostructure for acidic oxygen reduction electrocatalysis / X. Lyu, Y. Jia, X. Mao, D. Li, G. Li, L. Zhuang, X. Wang, D. Yang, Q. Wang, A. Du, X. Yao // Adv. Mater. – 2020. – P. 2003493.

[217] Yuan, G. Aqueous substitution synthesis of platinum modified amorphous nickel hydroxide on nickel foam composite electrode for efficient and stable hydrogen evolution / G. Yuan, B. Wen, Y. Hu, G. Zeng, W. Zhang, L. Wang, X. Zhang, Q. Wang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44(28). – P. 14258-14265.

[218] Kaneva, M. V. The “rolling up” effect of platinum layer obtained on nickel surface by interaction with solution of H_2PtCl_6 and its electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water electrolysis in alkaline medium / M. V. Kaneva, V. P. Tolstoy // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2021. – Vol. 12. – No. 5. – P. 630-633.

[219] Kirubha, E. Green synthesis, characterization of Au–Ag core–shell nanoparticles using gripe water and their applications in nonlinear optics and surface enhanced Raman studies / E. Kirubha, P. K. Palanisamy // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. – Nanotechnol. – 2014. – Vol. 5. – P. 045006.

[220] Mei, Y. Versatile approach for integrative and functionalized tubes by strain engineering of nanomembranes on polymers / Y. Mei, G. Huang, A. A. Solovev, E. B. Uren, I. Monch, F. Ding, T. Reindl, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, O. G. Schmidt // Adv. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 4085-4090.

[221] Chou, J.-C. RuO_2/MnO_2 core–shell nanorods for supercapacitors / J.-C. Chou, Y.-L. Chen, M.-H. Yang, Y.-Z. Chen, C.-C. Lai, H.-T. Chiu, J.-Y. Gan // Journal of Materials Chemistry A. A. – 2013. – Vol. 1(31). – P. 8753.

[222] Dhole, I. A. Performance evaluation of galvanostatically deposited nickel oxide electrode for electrochemical supercapacitors / I. A. Dhole, S. T. Navale, Y. H. Navale, Y. M. Jadhav, C. S. Pawar, S. S. Suryavanshi, V. B. Patil // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – Vol. 28(15). – P. 10819-10829.

[223] Noce, R. D. One-step process to form a nickel-based/carbon nanofoam composite supercapacitor electrode using Na_2SO_4 as an eco-friendly electrolyte / R. D. Noce, S. Eugénio, M. Boudard, L. Rapenne, T. M. Silva, M. J. Carmezim, M. F. Montemor // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6(19). – P. 15920-15928.

[224] Fang, H.-T. Fabrication and supercapacitive properties of a thick electrode of carbon nanotube–RuO_2 core–shell hybrid material with a high RuO_2 loading / H.-T. Fang, M. Liu, D.-W. Wang, X.-H. Ren, X. Sun // Nano Energy. – 2013. – Vol. 2(6). – P. 1232-1241.

[225] Qu, H.-Y. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction in acidic media: progress and challenges / H.-Y. Qu, X. He, Y. Wang, S. Hou // Appl. Sci. – 2021. – Vol. 11. – P. 4320.

[226] Fornaciari, J. C. Mechanistic understanding of pH effects on the oxygen evolution reaction / J. C. Fornaciari, L.-Ch.Weng, S. M. Alia, C. Zhan, T. A. Phanm, A. T. Bell, T. Ogitsu, N. Danilovic, A. Z. Weber // Electrochimica Acta. 2022. Vol. 405. P. 139810.

[227] Carmo, M. A comprehensive review on PEM water electrolysis / M. Carmo, D.L. Fritz, J. Merge, D. Stolten // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – P. 4901.

[228] Oh, H.-S. Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers / H.-S. Oh, H. N. Nong, T. Reier, M. Gliech, P. Strasser // Chem. Sci. – 2015. – Vol. 6. – P. 3321-3328.

[229] Liu, G. An oxygen evolution catalyst on an antimony doped tin oxide nanowire structured support for proton exchange membrane liquid water electrolysis / G. Liu, J. Xu, Y. Wang, X. Wang // Journal of Materials Chemistry A. A. – 2015. – Vol. 3. – P. 20791-20800.

[230] Chattopadhyay, J. Ni-doped TiO_2 hollow spheres as electrocatalysts in water electrolysis for hydrogen and oxygen production / J. Chattopadhyay, R. Srivastava, P.K. Srivastava // J. Appl. Electrochem. – 2013. – Vol. 43. – P. 279-287

[231] Marshall, A. Nanocrystalline $Ir_xSn_{(1-x)}O_2$ electrocatalysts for oxygen evolution in water electrolysis with polymer electrolyte - effect of heat treatment / A. Marshall, M. Tsypkin, B. Borresen, G. Hagen, R. Tunold // J. New Mater. Electrochem. Syst. – 2004. – Vol. 7. – P. 197-204.

[232] Blasi, A. D. Preparation and evaluation of RuO_2-IrO_2, IrO_2-Pt and IrO_2-Ta_2O_5 catalysts for the oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer / A. D. Blasi, C. D'Urso, V. Baglio, V. Antonucci, A.S. Arico, R. Ornelas, F. Matteucci, G. Orozco, D. Beltran, Y. Meas, L.G. Arriaga // J. Appl. Electrochem. – 2009. – Vol. 39. – P. 191-196.

[233] Man, I.C. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces / I.C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H.A. Hansen, J.I. Martínez, N.G. Inoglu, J. Kitchin, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, J. Rossmeisl // ChemCatChem. – 2011. – Vol. 3. – P. 1159-1165.

[234] Wang, C. Synthesis of Cu-Ir nanocages with enhanced electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction / C. Wang, Y. Sui, G. Xiao, X. Yang, Y. Wei, G. Zou, B. Zou // Journal of Materials Chemistry A. A. – 2015. – Vol. 3. – P. 19669-19673.

[235] Ghadge, S.D. First report of vertically aligned (Sn,Ir)O_2:F solid solution nanotubes: highly efficient and robust oxygen evolution electrocatalysts for proton exchange membrane based water electrolysis / S.D. Ghadge, P.P. Patel, M.K. Datta, O.I. Velikokhatnyi, P.M. Shanthi, P.N. Kumta // Journal of Power Sources. – 2018. – Vol. 392. – P. 139-149.

[236] Xie, Y. CoO_x functionalized IrO_2-Sb_2O_5-SnO_2 anode with an enhanced activity and stability for electrocatalytic oxygen evolution / Y. Xie, Y. Deng, C. Yang, Z. Zeng, Y. Li, G. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 696. – P. 257-265.

[237] Tong, J. An efficient Sb-SnO_2 supported IrO_2 electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in acidic medium / J. Tong, Y. Liu, Peng Qi, W. Hu, Q. Wu // Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52(23). – P. 13427-13443.

[238] Lu, W. Porous Ir-Sn binary oxide nanorod assembly as an efficient electrocatalyst for water oxidation / W. Lu, P. Yuan, F. Wei, K. Cheng, W. Li, Y. Zhou, W. Zheng, G. Zhang, // International Journal of Electrochemical Science. – 2018. – Vol. 13. – P. 3235-3245.

[239] Sui, X. Enhancing metal-support interaction by in-situ ion-exchanging strategy for high performance Pt catalysts in hydrogen evolution reaction / X. Sui, L. Zhang, J. Li, K. Doyle-Davis, R. Li, Z. Wang, X. Sun // Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – Vol. 8. – P. 16582-16589.

[240] Chen, Z.-J. Highly dispersed platinum on honeycomb-like NiO@Ni film as a synergistic electrocatalyst for hydrogen evolution reaction / Chen Z.-J., Cao G.-X., Gan L., Dai H., Xu N., Zang M.-J., Wang P. // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8(9). – P. 8866-8872.

[241] Zhou, K. L. Atomically Dispersed Platinum Modulated by Sulfide as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction / K. L. Zhou, C. B. Han, Z. Wang, X. Ke, C. Wang, Y. Jin, H. Yan // Advanced Science. – 2021. – Vol. 8(12). P. 2100347.

[242] Li, D. An effective hybrid electrocatalyst for the alkaline HER: Highly dispersed Pt sites immobilized by a functionalized NiRu-hydroxide / D. Li, X. Chen, Y. Lv, G. Hang, Y. Huang, W. Liu, H. Ni // Applied Catalysis B: Environmental. – 2020. – Vol. 269. – P. 118824.

[243] Zhao, Y. Trifle Pt coupled with NiFe hydroxide synthesized via corrosion engineering to boost the cleavage of water molecule for alkaline water-splitting / Y. Zhao, Y. Gao, Z. Chen, Z. Li, T. Ma, Z. Wu, L. Wang // Applied Catalysis B: Environmental. – 2021. – Vol. 297. – P. 120395.

[244] Gao, J. Hollow nanotube Ru/$Cu_{2+1}O$ supported on copper foam as a bifunctional catalyst for overall water splitting / L. Yang, D. Wang, D. Cao // European Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 26. – P. 4112-4119.

[245] Wang, Y. Ru doping in $Ni(OH)_2$ to accelerate water reduction kinetics for efficient hydrogen evolution reaction / J. Wang, T. Xie, Q. Zhu, D. Zeng, R. Li, X. Zhang, S. Liu // Applications of Surface Science. – 2019. – Vol. 485. – P. 506-512.

[246] Yuan, M. General fabrication of RuM (M = Ni and Co) nanoclusters for boosting hydrogen evolution reaction electrocatalysis / C. Wang, Y. Wang, Y. Wang, X. Wang, Y. Du // Nanoscale. – 2021. – Vol. 13. – P. 13042-13047.

[247] Zhong, C. Enhanced synergistic catalysis by a novel triplephase interface design of NiO/Ru@Ni for the hydrogen evolution reaction / Q. Zhou, S. Li, L. Cao, J. Li, Z. Shen, H. Ma, J. Liu, M. Lua, H. Zhan // Journal of Materials Chemistry. – 2019. – Vol. 7. – P. 2344.

[248] Gao, T. Ultra-fast preparing carbon nanotube-supported trimetallic Ni, Ru, Fe heterostructures as robust bifunctional electrocatalysts for overall water splitting / X. Li, X. Chen, C. Zhou, Q. Yue, H. Yuan, D. Xiao // Chemical Engineering Science. – 2021. – Vol. 424. – P. 130416.

[249] Zhang, L. Nickel foam supported NiO@Ru heterostructure towards high-efficiency overall water splitting / Z. Hu, H. Li, Q. Ren, Y. Qiu, J. Qu, S. Hu // ChemPhysChem. – 2021. – Vol. 22. – P. 1-8.

[250] Niu, S. Fabrication of uniform Ru-doped $NiFe_2O_4$ nanosheets as an efficient hydrogen evolution electrocatalyst / S. Li, J. Hu, Y. Li, Y. Du, X. Han, P. Xu // Chemical Communications. – 2019. – Vol. 55. – P. 14649-14652.

[251] Cen, J. Enhanced electrocatalytic overall water splitting over novel one-pot synthesized Ru–MoO_{3-x} and Fe_3O_4–NiFe layered double hydroxide on Ni foam / E. Jiang, Y. Zhu, Z. Chen, P. Tsiakaras, P.K. Shen // Renewable Energy. – 2021. – Vol. 177. – P. 1346-1355.

[252] Liu, G. Synthesis of RuNi alloy nanostructures composed of multilayered nanosheets for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution / W. Zhou, B. Chen, Q. Zhang, X. Cui, B. Li, Z. Lai, Y. Chen, Z. Zhang, L. Gu, H. Zhang // Nano Energy. – 2019. – Vol. 66. – P. 104173.