

УДК 546.302+544.478

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В РЕАКЦИИ АКТИВАЦИИ СВЯЗИ СЕРА–СЕРА

© 2024 г. А. С. Кашин^{1,*}

Представлено академиком РАН В.П. Ананиковым 21.10.2024 г.

Поступило 21.10.2024 г.

После доработки 15.11.2024 г.

Принято к публикации 18.11.2024 г.

Настоящая работа посвящена систематическому исследованию преимуществ и ограничений метода магнетронного распыления, являющегося удобным и перспективным способом получения наноразмерных частиц напрямую из массы металла, при его использовании для приготовления наночастиц металлов первого переходного ряда. В ходе работы проведено варьирование сред для напыления на основе ионных жидкостей, эвтектических растворителей, низко- и высокомолекулярных органических соединений. Получены частицы меди, никеля, а также медно-никелевого и медно-цинкового сплавов. На примере реакции активации связи сера–сера в дифенилдисульфиде показано, что до 96% распыленной меди может быть эффективно использовано в катализе, тогда как в случае никеля и цинка порядка трех четвертей металла может выводиться из системы в неактивной форме, при этом легкоокисляемые компоненты могут выступать в качестве жертвенных стабилизаторов для частиц умеренно активных металлов в случае напыления двухкомпонентных сплавов.

Ключевые слова: наночастицы металлов, тиолаты металлов, магнетронное распыление, электронная микроскопия, ионные жидкости

DOI: 10.31857/S2686953524050022, **EDN:** JHSTCU

ВВЕДЕНИЕ

Каталитические методы органического синтеза играют важную роль в современной химии, поскольку являются удобным и доступным инструментом создания связей углерод–углерод и углерод–элемент при конструировании сложных органических молекул, служащих основой полимеров, лекарственных препаратов, агрохимикатов и других широко востребованных синтетических материалов [1–5]. Одним из наиболее распространенных типов катализаторов для лабораторных и промышленных приложений являются наночастицы переходных металлов благодаря возможности варьирования их свойств путем изменения формы, размера, структуры поверхности, а также их допирования атомами других элементов [6–10]. Повышенный интерес к созданию металлосодержащих катализаторов данного типа привел к разработке множества методов получения наночастиц, среди которых особняком стоят подходы, основанные

на прямом получении наноразмерной металлической фазы из массы металла. К таким методам можно отнести, например, электрохимическое травление [11–14], лазерную абляцию [15–18] и магнетронное распыление [19–23].

Метод магнетронного распыления зарекомендовал себя как быстрый и универсальный способ получения высокодисперсных частиц металлов различной природы и их сплавов за счет непосредственной бомбардировки соответствующей металлической мишени ионами аргона без необходимости использования химических восстановителей и вытравливающих агентов. Частицы металлов и сплавов, полученные методом магнетронного распыления, нашли широкое применение в химии, например, в электрокатализе в процессах окисления метилового и этилового спиртов [24–27], восстановления кислорода [28–30] и углекислого газа [31]. Стоит отметить, что, несмотря на практическую привлекательность метода, в литературе найдено лишь небольшое число отдельных не систематизированных примеров использования данной техники получения наноразмерных катализато-

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: a.kashin@ioc.ac.ru

ров для реакций органического синтеза. В данных работах описаны синтез частиц на основе благородных металлов — золота и палладия — и их использование в реакциях Сузуки [32], гидрирования 1,3-циклогексадиена [33], окисления 1-фенилэтанола [34] и восстановления 4-нитрофенола [35]. Кроме того, в работе [36] изложены результаты исследования взаимодействия распыленных в ионную жидкость наночастиц палладия с иодбензолом при помощи *in situ* электронной микроскопии.

В настоящей работе впервые проводится систематическое исследование возможностей использования метода магнетронного распыления для получения частиц высокоактивных металлов — меди и никеля — как потенциальных катализаторов различных процессов в тонком органическом синтезе. В результате проведенной работы было показано, что высокоактивные и стабильные частицы меди могут быть получены путем распыления в среду пиридиневой ионной жидкости $[C_4Py][BF_4]$ или полиэтиленгликоля. Распыление же высокоактивных металлов представляет собой более сложную задачу, однако в случае биметаллических систем легкоокисляемый компонент может быть использован в качестве жертвенного для стабилизации частиц умеренно активного металла, что было показано на примере сравнения химического поведения наночастиц, полученных из чистой меди и медно-цинкового сплава, в реакции активации связи сера–сера в дифенилдисульфиде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа. Исследование методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) проводили с использованием микроскопа Hitachi SU8230 (Regulus 8230). Запись изображений проводили в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 30 кВ. Перед проведением измерений жидкие образцы в исходном виде наносили на медные сетки (200 mesh) с ячеистой пленкой углерод/формвар. Для изучения порошкообразных материалов методом рентгеноспектрального микроанализа их приклеивали к алюминиевому столику диаметром 1 дюйм при помощи электропроводящего углеродного скотча и напыляли на них слой углерода толщиной 20 нм. Измерения проводили на электронном микроскопе Hitachi SU8000,

оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford Instruments X-Max 80, при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Подготовка сред для магнетронного распыления. Все исходные индивидуальные соединения (ионные жидкости $[C_4mim][BF_4]$, $[C_4mim][OTf]$, $[C_4mim][OAc]$ и $[C_4Py][BF_4]$; хлорид холина, диметилформамид, диметилсульфоксид, мочевины и полиэтиленгликоль) были получены из коммерческих источников. Глубокий эвтектический растворитель готовили смешиванием хлорида холина с мочевиной в чашке Петри в мольном отношении 1 : 2 с последующим периодическим перемешиванием в течение 1 ч при 80°C. Перед напылением металла 1 мл жидкости помещали в одноразовую чашку Петри диаметром 55 мм, предварительно обработанную аргоновой плазмой для увеличения смачиваемости. Непосредственно перед помещением заполненной чашки Петри в камеру устройства магнетронного распыления ее выдерживали при температуре 80°C и давлении 0.15 мбар с целью дегазации жидкости, удаления абсорбированной воды и первичной проверки устойчивости жидкости при пониженном давлении. Аналогичную процедуру для сред, содержащих летучие компоненты, проводили при комнатной температуре.

Распыление частиц металлов и сплавов. Чашку Петри диаметром 55 мм, содержащую 1 мл предварительно подготовленной жидкой среды, помещали в камеру устройства магнетронного распыления Cressington 208HR. Воздух из камеры откачивали до достижения давления 0.01 мбар, а затем заполняли камеру аргоном чистотой 99.9999% (марка 6.0). Процедуру повторяли трижды, после чего переводили камеру в режим постоянной продувки аргоном при давлении 0.03 мбар. Распыление металла проводили бомбардировкой металлической мишени ионами аргона при силе тока 40–60 мА. В качестве источника металла использовали мишень в форме диска диаметром 57 мм и толщиной 0.2 мм. Чистота материала мишени (медь, никель, мельхиор или латунь) составляла более 99.5%. Количество наносимого в жидкость металла контролировали при помощи кварцевых микровесов по величине толщины напыляемого слоя, которая составляла 60, 56, 59 и 63 нм для меди, никеля, мельхиора и латуни соответственно, в расчете на 0.02 М концентрацию металла в готовом образце. После окончания напыле-

ния камеру заполняли аргоном, содержимое чашки Петри перемешивали при помощи одно-разового пластикового шпателя, затем чашку Петри закрывали крышкой и герметизировали парафиновой лентой, не вынимая ее из камеры и не прекращая продувку камеры аргоном. Полученные материалы использовали для анализа методом СПЭМ и проведения химических превращений сразу же после разгерметизации чашки Петри. Контрольное напыление на алюминиевую фольгу проводили при аналогичных параметрах.

Реакция наночастиц металлов с дифенилди-сульфидом. 200 мкл дисперсии наночастиц металлов (4 мкмоль металла) в ионной жидкости $[\text{C}_4\text{Py}][\text{BF}_4]$ помещали в пластиковую микропробирку объемом 1.5 мл и добавляли к ней 43.6 мг (200 мкмоль) дифенилдисульфида. Реакционную смесь нагревали при периодическом перемешивании в течение 30 мин при 120°C . После окончания реакции небольшую порцию реакционной смеси (порядка 1 мкл) отбирали для анализа методом СПЭМ, а оставшуюся массу разбавляли 2 мл ацетонитрила. Выпавший осадок отделяли центрифугированием ($14500 \text{ об. мин}^{-1}$, 3 мин), а затем промывали ацетонитрилом (3 раза по 1 мл) с промежуточным центрифугированием ($14500 \text{ об. мин}^{-1}$, 3 мин). Полученный продукт сушили в токе воздуха, а затем исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одним из ключевых вопросов при разработке и оптимизации методики приготовления катализаторов с использованием метода магнетрон-

ного распыления является выбор растворителя, который должен соответствовать следующим критериям: (1) устойчивость в вакууме камеры устройства для магнетронного распыления, т.е. при давлениях порядка 10^{-2} мбар; (2) инертность растворителя по отношению к субнано- и наночастицам металлов, формирующимся в газовой фазе в процессе магнетронного распыления; (3) минимальное содержание примесей воды, растворенного кислорода и продуктов деградации самого растворителя, способных вступать в реакцию с частицами металлов; (4) возможность дальнейшего использования растворителя в качестве среды для проведения каталитических превращений с участием напыленных частиц или в роли среды для последующего нанесения наноразмерных частиц металла на подложки.

В соответствии с вышесказанным, первым этапом работы по нанесению частиц реакционноспособных переходных металлов из массы металла стал подбор подходящей среды (рис. 1).

В серии проведенных экспериментов частицы меди, используемой в качестве модельного металла, распыляли на поверхность различных жидкостей под действием аргоновой плазмы в атмосфере разреженного аргона при комнатной температуре (рис. 1а), данная техника использовалась и в дальнейшем при приготовлении частиц никеля и сплавов на основе меди. Одним из важнейших типов растворителей, использованных в работе, были ионные жидкости. Эти органические соли являются устойчивыми даже в условиях высокого вакуума и, кроме того, зарекомендовали себя в качестве удобной среды для проведения различных ката-

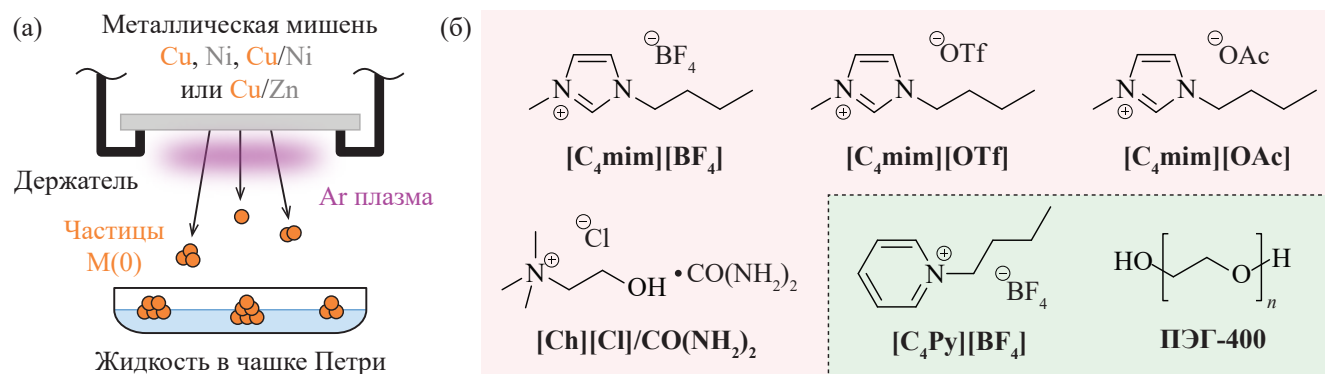


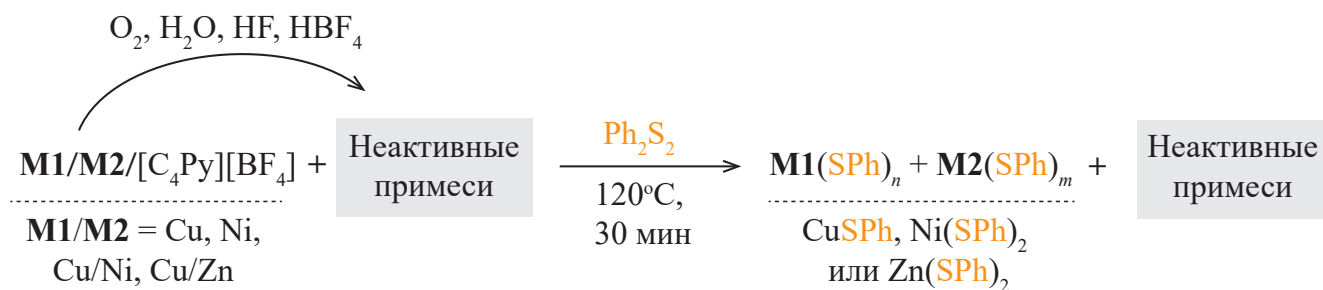
Рис. 1. (а) Принципиальная схема устройства магнетронного распыления. М(0) — металл в нулевой степени окисления. (б) Жидкие вещества, использованные в качестве среды. Красным цветом отмечены жидкости, совместимые с вакуумом камеры для напыления, но взаимодействующие с распыляемыми частицами; зеленым — инертные устойчивые среды, пригодные для использования в синтезе наночастиц.

литических превращений. Существенным недостатком ионных жидкостей является их высокая гигроскопичность и склонность к распаду благодаря наличию подвижного атома водорода в гетероцикле. В работе были использованы три имидазолиевые ионные жидкости общей формулы $[C_4mim][A]$ с различными анионами ($[A] = [BF_4], [OTf], [OAc]$), а также пиридиниевая ионная жидкость $[C_4Py][BF_4]$, характеризующаяся большей устойчивостью к разложению с элиминированием атома водорода, находящегося во втором положении пиридинового кольца, по сравнению с имидазолиевыми аналогами. В качестве альтернативы ионным жидкостям были рассмотрены глубокие эвтектические растворители на примере смеси хлорида холина и мочевины. Высококипящие низкомолекулярные растворители, такие как диметилформамид и диметилсульфоксид, оказались непригодными к применению в условиях вакуума камеры магнетронного распыления, поскольку наличие даже минимальных испарений вызывало неконтролируемую ионизацию всего объема камеры. Высокомолекулярные же растворители, такие как полиэтиленгликоль ПЭГ-400, были успешно использованы в эксперименте (рис. 1б). Визуальный анализ результатов напыления частиц меди во все рассмотренные среды показал, что задействованные в работе имидазолиевые ионные жидкости, а также эвтектика на основе хлорида холина и мочевины активно реагируют с металлической медью с образованием прозрачных растворов зеленого цвета, содержащих ионы Cu^{2+} , что может быть объяснено высокой кислотностью этих жидкостей, обусловленной описанными выше причинами. В полном соответствии с данным предположением пиридиниевая ионная жидкость, обладающая меньшей склонностью к разрыву связи $C(2)-H$, оказалась более инертной по отношению к напыляемым частицам. Отличные результаты продемонстрировал и полиэтиленгликоль ПЭГ-400, несмотря на свою гигроскопичность. Металлическая фаза, напыленная в данную среду, также оказалась устойчива в условиях проведения эксперимента (рис. 1б). На основании полученных данных можно заключить, что примеси воды и кислорода, характерные как для ионных жидкостей, так и для ПЭГ-400, являются не столь критичными и могут быть удалены при предварительном вакуумировании. Наличие же примесей кислотного характера, а именно кислот HA , в ионных жидкостях типа $[C_4mim][A]$, является

более существенным фактором, влияющим на устойчивость металлических частиц.

Несмотря на то, что проведенные эксперименты позволили осуществить предварительную подборку сред для напыления, более детальное изучение стабильности получаемых частиц металлов в жидкой среде требовало введения количественной оценки их активности. В качестве такого критерия в настоящей работе предлагается выход соответствующего металлоорганического продукта — тиолята металла — в реакции активации связи сера—сера, являющейся ключевой стадией многих каталитических методов получения сложных сераорганических соединений [37–40]. При проведении данного эксперимента полученные частицы металлов вводили в реакцию с избытком дифенилдисульфида (Ph_2S_2), а затем осаждали получающуюся металлсодержащую фазу, представляющую собой целевой тиолят металла с примесью различных соединений — оксидов, гидроксидов и солей, образующихся в побочных процессах, — и анализировали ее состав методом рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1, рис. 2). В качестве материалов для напыления использовали медь, никель, а также сплавы на основе меди — мельхиор (сплав меди и никеля) и латунь (сплав меди и цинка); в качестве среды — пиридиниевую ионную жидкость $[C_4Py][BF_4]$. Сплавные системы изучали для оценки взаимного влияния металлов в целевом процессе окислительного присоединения дисульфида, а также с точки зрения возможности использования более активного металла в сплаве как жертвенного, позволяющего снизить интенсивность побочных процессов с участием менее активного металла (в данном случае — меди). Состав систем на основе сплавов дополнительно контролировали на различных этапах эксперимента (табл. 1).

Среди всех использованных металлических систем наибольшую активность в реакции окислительного присоединения дисульфида показали наночастицы чистой меди: выход продукта реакции составил 96%, что указывает на отсутствие заметной деградации металлических частиц в ходе напыления и использования в реакции разрыва дисульфидной связи (табл. 1, № 1). Совершенно иная картина наблюдалась в случае частиц никеля. Их заметно более высокая активность, по сравнению с частицами меди, привела к тому, что соответствующий тиолят образовывался лишь с выходом 24%, остальные же

Таблица 1. Основные характеристики металлических частиц, получаемых методом магнетронного распыления, и продуктов их реакции с дифенилдисульфидом

№	Напыляемый металл	Соотношение M1 : M2 ^a			Выход тиолята, % ^e
		Мишень	Покрытие ^b	Продукт	
1	Медь	100 : 0	100 : 0	100 : 0	96
2	Никель	100 : 0	100 : 0	100 : 0	24
3	Мельхиор (Cu/Ni)	79 : 21	82 : 18	82 : 18	73
4	Латунь (Cu/Zn)	70 : 30	69 : 31	89 : 11	82

^a Атомное соотношение по данным рентгеноспектрального микроанализа. ^b Покрытие, полученное при помощи магнетронного распыления на инертную подложку. ^c В расчете на продукт состава M1(SPh)_n + M2(SPh)_m по соотношению (M1 + M2)/сера.

частицы достаточно быстро превращались в никельсодержащие соединения, не проявляющие активности в процессе активации связи сера–сера (табл. 1, № 2).

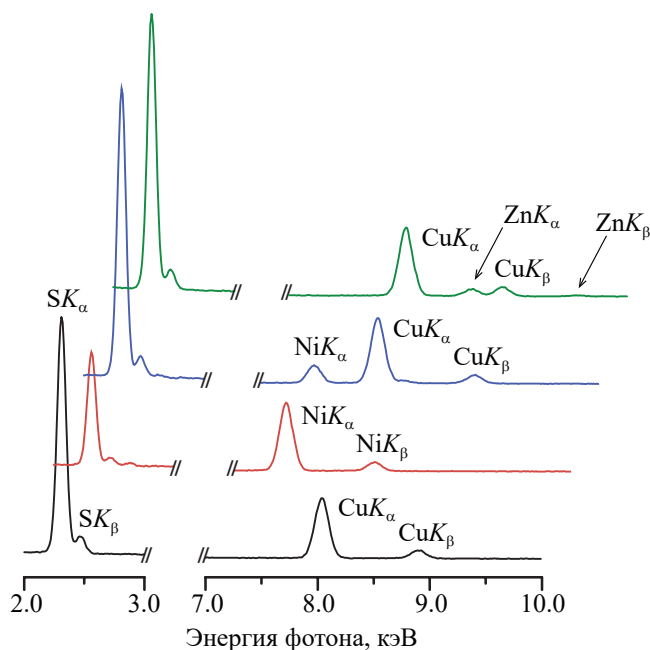


Рис. 2. Энергодисперсионные рентгеновские спектры в диапазонах 2–3 кэВ и 7–10 кэВ для образцов металлсодержащей фазы, выделенной после реакции между дифенилдисульфидом и частицами меди (черная кривая), никеля (красная кривая), медно-никелевого сплава (синяя кривая) или медно-цинкового сплава (зеленая кривая) в среде пиридиниевой ионной жидкости.

Аналогичное поведение никеля наблюдалось и в случае сплавных частиц. Добавка никеля к меди привела к заметному уменьшению количества поглощаемой серы в расчете на суммарное содержание металлов. Общий выход тиолятов меди и никеля составил 73% и, вероятно, в первую очередь обусловлен вкладом тиолята меди в смешанный продукт. Примечательно, что соотношение металлов оставалось постоянным как при напылении на инертную подложку (алюминиевую фольгу) в контрольном эксперименте, так и при напылении в среду ионной жидкости с последующей реакцией с дифенилдисульфидом, и соответствовало соотношению металлов в исходном сплаве (табл. 1, № 3).

Суммарный выход тиолятов металлов при использовании сплава меди и цинка был несколько выше, чем при использовании сплава меди и никеля, и составил 82%. Стоит, однако, учитывать, что проведение серии описанных превращений способствовало потере цинка в виде растворимых соединений. Если содержание данного металла в исходном сплаве и в покрытии, напыленном на инертную подложку, составляло порядка 30 мол. %, то в выделенном продукте это значение уменьшилось до 11 мол. % (табл. 1, № 4). Таким образом, полученные данные указывают на то, что цинк действительно может служить в качестве жертвенного металла, который посте-

пенно удаляется в ходе приготовления и использования металлических наночастиц меди. Более детально поведение частиц меди и латуни в ходе реакции с дифенилдисульфидом было изучено при помощи жидкостной электронной микроскопии (рис. 3).

Для сравнения морфологии и химического поведения частиц меди и латуни в реакции с дифенилдисульфидом образцы исходных дисперсий металлических частиц в ионной жидкости и образцы реакционных смесей после завершения процесса были исследованы методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в нативном состоянии без предварительной обработки (рис. 3). Чистая медная фаза представляла собой слабо агломерированные наночастицы слегка искаженной сферической формы, имеющие размер 2.7 ± 0.8 нм (рис. 3а,б). Наличие цинка в распыляемом сплаве привело, во-первых, к уменьшению среднего размера наночастиц до 1.6 ± 0.7 нм, а, во-вторых, к заметной их агломерации, вызванной, по всей видимости, не столько слипанием самих частиц, сколько формированием оболочки из инертной цинксодержащей фазы (рис. 3г,д). Электронная микроскопия также позволила выявить заметные различия в строении продукта реакции

медьсодержащей фазы с дифенилдисульфидом. Тиолят меди CuSPh , полученный из чистого металла, представлял собой длинные игольчатые кристаллы правильной формы шириной порядка 10–20 нм, что, вероятно, свидетельствует об относительно медленном протекании реакции, способствующем росту упорядоченной тиолят-ной фазы (рис. 3в). Более быстрое протекание реакции в случае частиц меди с добавкой цинка привело в результате к образованию тиолята с менее упорядоченной структурой, представляющей собой плотные сгустки тонких нитевидных частиц неправильной формы, имеющих толщину порядка 5–7 нм, в отдельных случаях — несколько десятков нанометров (рис. 3е). На основании данных электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа можно заключить, что частицы меди, получаемые из чистого металла, являются достаточно устойчивыми в жидкой среде и могут эффективно вступать в реакции окислительного присоединения, например, с дифенилдисульфидом. Использование же сплава меди с более активным металлом (цинком), способствует уменьшению размера получаемых частиц и, вероятно, дополнительной стабилизации медьсодержащей фазы за счет более интенсивного расходования цинка в побочных процессах.

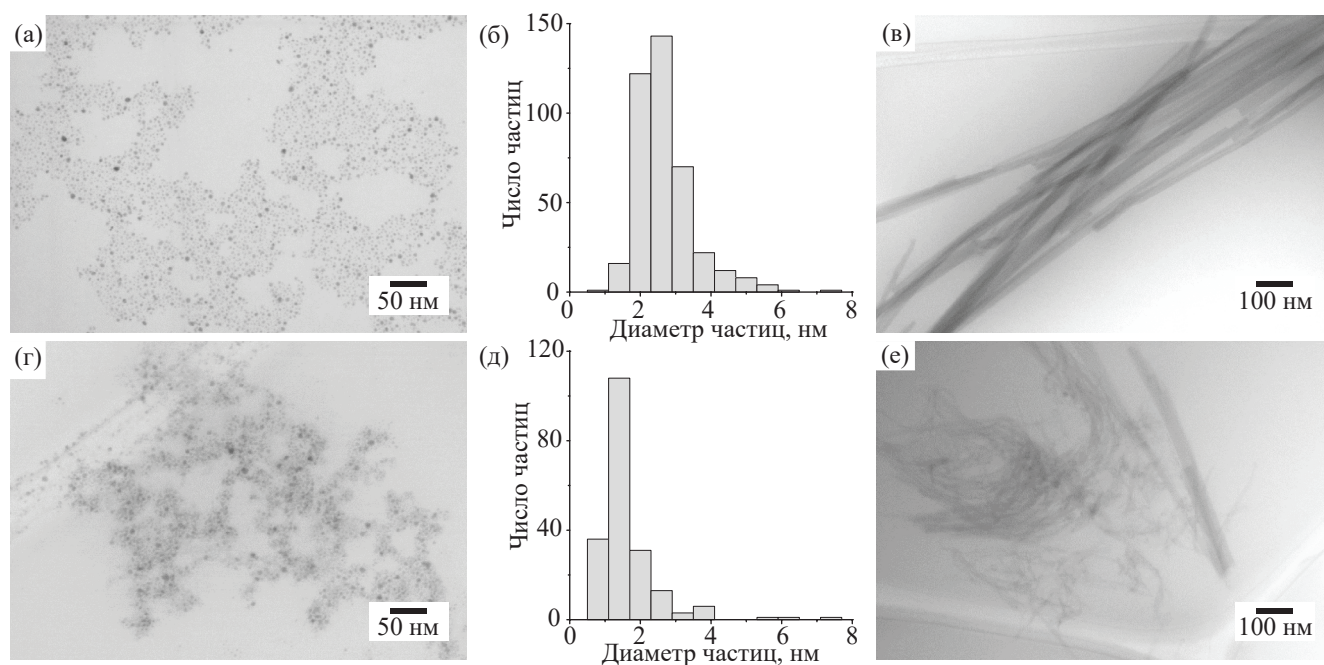


Рис. 3. СПЭМ-изображения частиц меди и медно-цинкового сплава в среде пиридиниевой ионной жидкости (а) и (г) и соответствующие гистограммы распределения частиц по размерам (б) и (д); СПЭМ-изображения реакционных смесей, полученных после обработки частиц меди и медно-цинкового сплава дифенилдисульфидом в среде ионной жидкости (в) и (е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено систематическое исследование возможности использования метода магнетронного распыления для приготовления жидкофазных дисперсий наночастиц активных переходных металлов, таких как медь и никель. Было показано, что наиболее подходящими средами для распыления металлов являются полиэтиленгликоль и ионные жидкости на основе катиона пиридиния. Несовместимость же других аналогичных сред, например, имидазолиевых ионных жидкостей, с условиями и требованиями эксперимента вызвана не столько наличием примесей воды и кислорода, которые содержатся во всех испробованных средах, сколько их выраженным кислотным характером, обусловленным наличием подвижных атомов водорода в структуре.

На примере чистых меди и никеля, а также медьсодержащих сплавов — мельхиора и латуни — показано, что частицы меди в любой форме являются устойчивыми в отношении побочных процессов и имеют высокую активность в реакциях окислительного присоединения, в частности, в реакции разрыва связи сера—сера, имеющей важное значение для каталитических реакций синтеза серасодержащих органических соединений. Количество доступной для реакции напыленной меди превышает 95%. В то же время заметно более высокая активность никеля приводит к деградации порядка 3/4 металла в ходе синтеза и последующего использования наночастиц.

Несмотря на склонность высокоактивных металлов к деградации в условиях эксперимента по магнетронному распылению, такие металлы могут быть использованы в качестве жертвенных с целью повышения стабильности одновременно напыляемых частиц менее активного металла. Сравнение данных электронной микроскопии для частиц меди и латуни в среде ионной жидкости, а также частиц тиолята меди, образующихся в результате реакции металлической меди с дифенилдисульфидом показало, что введение добавки цинка при напылении соответствующего сплава приводит к уменьшению размера частиц меди и, как следствие, может способствовать повышению их активности в реакции разрыва связи сера—сера.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант РНФ № 22-13-00286.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biffis A., Centomo P., Del Zotto A., Zecca M. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 4. P. 2249–2295. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00443>
2. Dalton T., Faber T., Glorius F. // *ACS Cent. Sci.* 2021. V. 7. № 2. P. 245–261. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01413>
3. Chan A.Y., Perry I.B., Bissonnette N.B., Buksh B.F., Edwards G.A., Frye L.I., Garry O.L., Lavagnino M.N., Li B.X., Liang Y., Mao E., Millet A., Oakley J.V., Reed N.L., Sakai H.A., Seath C.P., MacMillan D.W.C. // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 2. P. 1485–1542. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00383>
4. Devendar P., Qu R.-Y., Kang W.-M., He B., Yang G.-F. // *J. Agric. Food Chem.* 2018. V. 66. № 34. P. 8914–8934. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b03792>
5. Hayler J.D., Leahy D.K., Simmons E.M. // *Organometallics*. 2019. V. 38. № 1. P. 36–46. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00566>
6. Xia Y., Yang H., Campbell C.T. // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. № 8. P. 1671–1672. <https://doi.org/10.1021/ar400148q>
7. Xie C., Niu Z., Kim D., Li M., Yang P. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 2. P. 1184–1249. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00220>
8. Astruc D. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 2. P. 461–463. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00696>
9. Hong K., Sajjadi M., Suh J.M., Zhang K., Nasrollahzadeh M., Jang H.W., Varma R.S., Shokouhimehr M. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. № 3. P. 2070–2103. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02017>
10. Ohtaka A. // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 11. P. 1266. <https://doi.org/10.3390/catal1111266>
11. Cha J.-H., Park S.-M., Hong Y.K., Lee H., Kang J.W., Kim K.-S. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012. V. 12. № 4. P. 3641–3645. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.5590>
12. Cloud J.E., McCann K., Perera K.A.P., Yang Y. // *Small*. 2013. V. 9. № 15. P. 2532–2536. <https://doi.org/10.1002/sml.201202470>
13. Cloud J.E., Yoder T.S., Harvey N.K., Snow K., Yang Y. // *Nanoscale*. 2013. V. 5. № 16. P. 7368–7378. <https://doi.org/10.1039/c3nr02404k>

14. *Sarcina L., García-Manrique P., Gutiérrez G., Ditaranto N., Cioffi N., Matos M., Blanco-López M.d.C.* // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 8. P. 1542.
<https://doi.org/10.3390/nano10081542>
15. *Zhang J., Chaker M., Ma D.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 489. P. 138–149.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.050>
16. *Jiang Z., Li L., Huang H., He W., Ming W.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. № 23. P. 14658.
<https://doi.org/10.3390/ijms232314658>
17. *Balachandran A., Sreenilayam S.P., Madanan K., Thomas S., Brabazon D.* // *Results Eng.* 2022. V. 16. P. 100646.
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100646>
18. *Nyabadza A., Vazquez M., Brabazon D.* // *Crystals*. 2023. V. 13. № 2. P. 253.
<https://doi.org/10.3390/cryst13020253>
19. *Wender H., Migowski P., Feil A.F., Teixeira S.R., Dupont J.* // *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. № 17–18. P. 2468–2483.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.01.013>
20. *Cha I.Y., Yoo S.J., Jang J.H.* // *J. Electrochem. Sci. Technol.* 2016. V. 7. № 1. P. 13–26.
<https://doi.org/10.5229/JECST.2016.7.1.19>
21. *Qadir M.I., Kauling A., Ebeling G., Fartmann M., Grehl T., Dupont J.* // *Aust. J. Chem.* 2019. V. 72. № 2. P. 49–54.
<https://doi.org/10.1071/CH18183>
22. *Cano I., Weillhard A., Martin C., Pinto J., Lodge R.W., Santos A.R., Rance G.A., Åhlgren E.H., Jónsson E., Yuan J., Li Z.Y., Licence P., Khlobystov A.N., Alves Fernandes J.* // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 4965.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-25263-6>
23. *Nguyen M.T., Deng L., Yonezawa T.* // *Soft Matter*. 2022. V. 18. № 1. P. 19–47.
<https://doi.org/10.1039/D1SM01002F>
24. *Hirano M., Enokida K., Okazaki K.-i., Kuwabata S., Yoshida H., Torimoto T.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. № 19. P. 7286–7294.
<https://doi.org/10.1039/c3cp50816a>
25. *Zhou Y.-Y., Liu C.-H., Liu J., Cai X.-L., Lu Y., Zhang H., Sun X.-H., Wang S.-D.* // *Nano-Micro Lett.* 2016. V. 8. № 4. P. 371–380.
<https://doi.org/10.1007/s40820-016-0096-2>
26. *Liu C., Cai X., Wang J., Liu J., Riese A., Chen Z., Sun X., Wang S.-D.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 31. P. 13476–13484.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.194>
27. *Sriram P., Kumar M.K., Selvi G.T., Jha N.S., Mohanapriya N., Jha S.K.* // *Electrochim. Acta*. 2019. V. 323. P. 134809.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134809>
28. *Tsuda T., Yoshii K., Torimoto T., Kuwabata S.* // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. № 18. P. 5980–5985.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.027>
29. *Cha I.Y., Ahn M., Yoo S.J., Sung Y.-E.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 73. P. 38575–38580.
<https://doi.org/10.1039/C4RA05213G>
30. *Zhu M., Nguyen M.T., Sim W.J., Yonezawa T.* // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. № 24. P. 8967–8976.
<https://doi.org/10.1039/D2MA00688J>
31. *Chung M.W., Cha I.Y., Ha M.G., Na Y., Hwang J., Ham H.C., Kim H.-J., Henkensmeier D., Yoo S.J., Kim J.Y., Lee S.Y., Park H.S., Jang J.H.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 237. P. 673–680.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.022>
32. *Oda Y., Hirano K., Yoshii K., Kuwabata S., Torimoto T., Miura M.* // *Chem. Lett.* 2010. V. 39. № 10. P. 1069–1071.
<https://doi.org/10.1246/cl.2010.1069>
33. *Luza L., Gual A., Eberhardt D., Teixeira S.R., Chiaro S.S.X., Dupont J.* // *ChemCatChem*. 2013. V. 5. № 8. P. 2471–2478.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201300123>
34. *Chang J.-B., Liu C.-H., Liu J., Zhou Y.-Y., Gao X., Wang S.-D.* // *Nano-Micro Lett.* 2015. V. 7. № 3. P. 307–315.
<https://doi.org/10.1007/s40820-015-0044-6>
35. *Liu C.-H., Liu J., Zhou Y.-Y., Cai X.-L., Lu Y., Gao X., Wang S.-D.* // *Carbon*. 2015. V. 94. P. 295–300.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.003>
36. *Kashin A.S., Prima D.O., Arkhipova D.M., Ananikov V.P.* // *Small*. 2023. V. 19. № 43. P. 2302999.
<https://doi.org/10.1002/sml.202302999>
37. *Lee C.-F., Liu Y.-C., Badsara S.S.* // *Chem. – Asian J.* 2014. V. 9. № 3. P. 706–722.
<https://doi.org/10.1002/asia.201301500>
38. *Lee C.-F., Basha R.S., Badsara S.S.* // *Top. Curr. Chem.* 2018. V. 376. № 3. P. 25.
<https://doi.org/10.1007/s41061-018-0203-6>
39. *Beletskaya I.P., Ananikov V.P.* // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 21. P. 16110–16293.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00836>
40. *Kashin A.S., Arkhipova D.M., Sahharova L.T., Burykina J.V., Ananikov V.P.* // *ACS Catal.* 2024. V. 14. № 8. P. 5804–5816.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.3c06258>

PREPARATION OF COPPER AND NICKEL BASED NANOPARTICLES BY MAGNETRON SPUTTERING AND THEIR USE IN SULFUR–SULFUR BOND ACTIVATION REACTION

A. S. Kashin^{a, #}

Represented by Academician of the RAS V.P. Ananikov on 21.10.2024

^a*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: a.kashin@ioc.ac.ru*

The present work is devoted to a systematic study of the advantages and limitations of the magnetron sputtering method, which is a convenient and promising way to obtain nanosized particles directly from the bulk metal, when it is used to prepare nanoparticles of the first-row transition metals. In the course of the study, variation of sputtering media based on ionic liquids, eutectic solvents, low and high molecular weight organic compounds was carried out. Particles of copper, nickel, a copper-nickel alloy and a copper-zinc alloy were obtained. Using the example of the activation reaction of the sulfur–sulfur bond in diphenyl disulfide, it has been shown that up to 96% of the sputtered copper can be effectively used in catalysis, whereas in the case of nickel and zinc about three quarters of the metal can be converted to an inactive form, at the same time readily oxidizable components can act as sacrificial stabilizers for moderately active metal particles in sputtering two-component alloys.

Keywords: metal nanoparticles, metal thiolates, magnetron sputtering, electron microscopy, ionic liquids