

УДК 546.57:661.857

DOI: 10.15372/ChUR2020204

## Полиольный синтез нано- и микропластин серебра в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты

А. И. ТИТКОВ, Т. А. БОРИСЕНКО, О. А. ЛОГУТЕНКО

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Новосибирск (Россия)**E-mail: ologutenko@solid.nsc.ru*

### Аннотация

Исследован процесс восстановления нитрата серебра в полиолах в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты в качестве стабилизатора. Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучены зависимости структурных характеристик полученных частиц от условий проведения синтеза, в том числе от температуры, времени восстановления, концентрации соли серебра и стабилизатора, а также количества добавленной щелочи. Показано, что в отсутствие стабилизатора, 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты (МЭУК), в системе образуются крупные полиэдры размером 200–800 нм. В присутствии МЭУК в зависимости от условий полиольного синтеза образуются нано- и микропластины серебра размерами от 10–20 нм до 1 мкм. Определены оптимальные условия для получения пластин размером 100–500 нм с преобладанием фракции размером 200–300 нм: температура 100 °С, продолжительность синтеза 1 ч, молярное соотношение МЭУК/Ag = 3 : 1. Установлено, что тип полиола влияет на морфологию образующихся частиц, а также на долю пластин и полиэдров в конечном продукте. Так, доля полиэдров относительно пластин растет при переходе от этиленгликоля к триэтиленгликолю и пропиленгликолю. Исследовано влияние щелочного реагента (NaOH) на состав, размер и морфологию продуктов восстановления. Показано, что в присутствии NaOH скорость процесса восстановления ионов серебра существенно возрастает, что позволяет проводить его уже при комнатной температуре. При молярном соотношении NaOH/Ag = 4 : 1 образующиеся частицы представляют собой нанопластины размером 10–20 нм. Полученные микро- и нанопластины Ag можно использовать для разработки электропроводящих материалов, в том числе паст и чернил.

**Ключевые слова:** серебро, нано- и микропластины, этиленгликоль, пропиленгликоль, триэтиленгликоль, 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусная кислота, восстановление

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наноматериалы на основе наночастиц различных металлов служат объектом интенсивных исследований по причине их уникальных свойств, которые позволяют широко применять данные материалы в электронике, катализе и медицине. С развитием цифровых технологий наночастицы металлов, таких как серебро, золото, медь, никель, алюминий и цинк, активно используются в составах паст и чернил для печатной электроники [1, 2]. Особое внимание привлекают микро- и наноразмерные частицы серебра, что обусловлено его высокой проводимостью и стабильностью к окислению.

Способы получения наночастиц благородных металлов, в том числе серебра, а также материалов на их основе подробно рассмотрены в монографиях [3, 4]. Среди них – хорошо известный цитратный метод Туркевича, восстановление ионов серебра в водной среде боргидридом натрия, синтез в двухфазных водно-органических системах, метод с использованием органических восстановителей и синтез в обратных мицеллах. Один из способов получения металлических частиц субмикронного размера основан на восстановлении их органических или неорганических солей в среде высококипящей органической жидкости. Обычно в таких процессах в качестве восстановительной среды использу-

ют алифатические полиолы (этиленгликоль и его производные ди-, три- и тетраэтиленгликоли, в том числе и полиэтиленгликоль, а также соединения, содержащие более двух гидроксильных групп, например глицерин), которые действуют и как стабилизаторы, ограничивающие рост частиц и препятствующие их агломерации [5–7]. Полиольный процесс относительно прост в применении, так как не требует сложного оборудования или специальных условий, и позволяет контролировать размер, форму частиц и их распределение по размеру путем оптимизации условий реакции, например температуры синтеза и концентрации реагентов, природы стабилизатора и типа растворителя. В результате можно получать частицы различной формы. Среди различных форм серебряных частиц особый интерес вызывают пластины, поскольку благодаря геометрической анизотропии они обладают уникальным спектром плазмонного резонанса [8]. Именно по этой причине они наиболее перспективны в качестве материала для сенсоров и диагностики. Также показано, что серебряные пленки, полученные при нанесении чернил на основе несферических наночастиц серебра на пластиковые подложки с последующим отжигом, более однородные, имеют меньшее электрическое сопротивление и улучшенные механические свойства по сравнению с аналогичными пленками, сформированными из сферических частиц [9].

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса восстановления ионов серебра полиолами (этиленгликолем, триэтиленгликолем и пропиленгликолем) в присутствии метоксиполиэтиленгликоля, модифицированного карбоксильной группой, 2-[2-(2-метоксиэтоксид)этоксид]уксусной кислоты (МЭУК). Ожидалось, что введение концевой карбоксильной группы в состав полиэтиленгликоля повысит его адсорбционную способность по отношению к частицам серебра и тем самым улучшит их стабилизацию против агрегации [10]. Кроме того, частицы, стабилизированные оксиэтилированными карбоновыми кислотами за счет наличия кислорода в углеводородной цепи, хорошо диспергируются в широком классе полярных растворителей, в том числе спиртах и эфирах гликолей, что позволяет получать на их основе стабильные коллоидные системы, которые можно использовать для приготовления функциональных чернил для струйной печати, а также клеев и паст [11].

Цель настоящих исследований – разработка простого метода получения микро- и нанопла-

стин Ag, которые могут быть использованы для приготовления электропроводящих материалов, в том числе паст и чернил.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  (99.9 %, ГОСТ 1277–75, СоюзХимПром, Россия), гидроксид натрия NaOH квалификации “х. ч.”, 2-[2-(2-метоксиэтоксид)этоксид]уксусную кислоту  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_5$  (МЭУК, массовая доля основного вещества  $\geq 90$  %, Sigma Aldrich, США), этиленгликоль  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  квалификации “ос. ч.” (ГОСТ 10164–75, массовая доля основного вещества 99.8 %), 1,2-пропиленгликоль  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  квалификации “ос. ч. 9–5” (ТУ 2634-146-44493179–11, массовая доля основного вещества не менее 99.7 %), триэтиленгликоль  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$  квалификации “ос. ч.” (ГОСТ 10164–75, массовая доля основного вещества 99.8 %) и этиловый спирт (95 %, Химмед, Россия). Растворы готовили, используя дистиллированную воду.

Восстановление  $\text{AgNO}_3$  проводили следующим образом. В термостойкий стеклянный химический стакан емкостью 100 мл помещали навеску  $\text{AgNO}_3$  и растворяли ее в полиоле в присутствии натриевой соли 2-[2-(2-метоксиэтоксид)этоксид]уксусной кислоты (натриевая форма МЭУК) при перемешивании, нагревая на масляной бане до нужной температуры. По окончании синтеза смесь охлаждали на холодной водяной бане и отделяли осадок от отстоявшегося слоя жидкой фазы декантацией. Полученный осадок трижды промывали этанолом и сушили на воздухе при комнатной температуре. Размер частиц и их морфологию исследовали с помощью просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (РФА).

Рентгенофазовый анализ продуктов осаждения проводили с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, одномерный детектор Lynx-Eye с никелевым фильтром, шаг  $0.02^\circ$  по  $\theta$ , время накопления в точке 35.4 с). Оценку среднего размера кристаллитов осуществляли методом Ритвельда с использованием программы для профильного и структурного анализа Topas 4.2 (Bruker AXS, Германия). Уширение рефлексов за счет размера кристаллитов моделировалось функцией Double-Voigt. Исследование образцов методом ПЭМ проводили с использованием электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоря-

ющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм, методом РЭМ – с использованием сканирующего электронного микроскопа 3400N (Hitachi, Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Восстановление нитрата серебра этиленгликолем

Исследован процесс восстановления  $\text{AgNO}_3$  этиленгликолем в присутствии модифицированного метоксиполиэтиленгликоля – натриевой формы МЭУК – в качестве стабилизатора. Структурная формула МЭУК приведена на рис. 1. Предполагалось, что МЭУК из-за присутствия в своей структуре концевой карбоксильной группы будет более эффективно связываться с поверхностью кристаллов серебра, чем немодифицированный полиэтиленгликоль. Особенности координации МЭУК на поверхности наночастиц серебра были исследованы нами ранее методом ИК-спектроскопии, который позволяет получить информацию о способе координации карбоксильной группы с металлом [10]. В результате показано, что координация карбоксильных групп МЭУК на поверхности серебра действительно присутствует. При этом осуществляется как монодентатная, так и мостиковая бидентатная координация карбоксильной группы с серебром.

Изучена зависимость размера и морфологии образующихся частиц от условий их синтеза, в том числе от времени восстановления, концентрации прекурсора, щелочи и отношения стабилизатора (МЭУК) к серебру в растворе. Установлено, что нитрат серебра в исследованном диапазоне его концентраций образует с натриевой формой МЭУК растворимую в полиолах соль. Таким образом, реакция восстановления ионов серебра с образованием металлических частиц происходит в растворе по механизму гомогенного зародышеобразования. В отличие от этой системы, соли серебра с жирными кислотами практически нерастворимы в воде, спиртах и полиолах [12–15].

Для оптимизации процесса синтеза концентрацию серебра  $C_{\text{Ag}}$  в исходном растворе варьи-

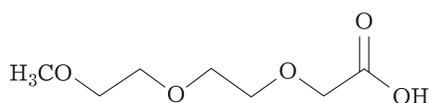


Рис. 1. Структура 2-[(2-(2-метоксиэтокси)этокси)уксусной кислоты (МЭУК).

ровали в пределах 0.05–0.5 моль/л, температуру восстановления – в интервале 20–170 °С, время восстановления при определенной температуре варьировали от 5 мин до 4 ч, а молярное соотношение МЭУК/Ag – от 0.5 : 1 до 3 : 1.

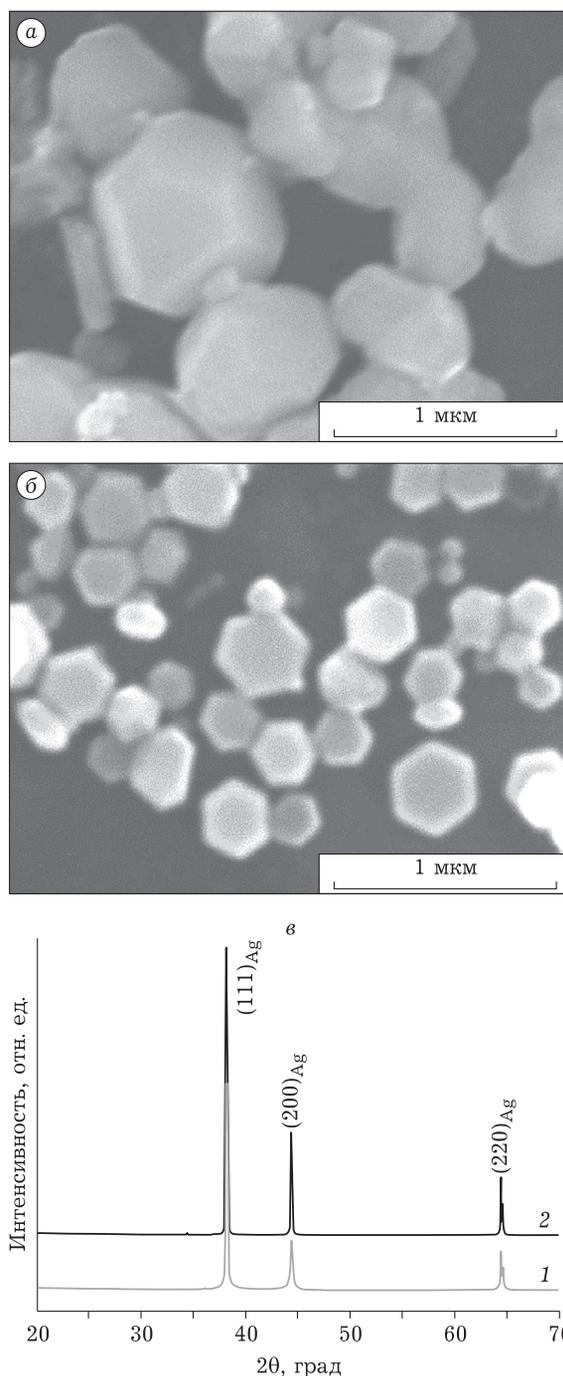


Рис. 2. Микрофотографии и дифрактограммы порошков, полученных в результате восстановления  $\text{AgNO}_3$  этиленгликолем в присутствии натриевой формы МЭУК (б, в, кривая 1) и в ее отсутствие (а, в, кривая 2). Здесь и на рис. 3:  $T = 100$  °С, время синтеза 1 ч, МЭУК/Ag = 3 : 1,  $C_{\text{Ag}} = 0.5$  моль/л.

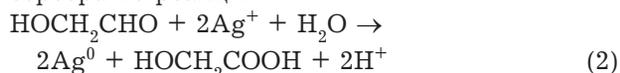
### Влияние стабилизатора

Влияние стабилизатора на размер и морфологию частиц, образующихся при восстановлении  $\text{AgNO}_3$  этиленгликолем, исследовано при температуре 100 °С и времени синтеза 1 ч. Показано, что в отсутствие МЭУК в системе образуются полиэдры размером 200–800 нм (рис. 2, а), в то время как в присутствии МЭУК (молярное соотношение МЭУК/Ag = 3 : 1) образуются нанопластины размером 200–500 нм и толщиной 10–50 нм (см. рис. 2, б). Согласно данным РФА (см. рис. 2, в), конечным продуктом реакции восстановления в этих условиях является металлическое серебро. Об этом свидетельствуют три основных характерных дифракционных максимума при  $2\theta = 38.1, 44.1$  и  $64.4^\circ$ , соответствующих дифракции от плоскостей (111), (200) и (220) гранецентрированной кубической структуры серебра (JCPDS, [001-1164]).

Исследовано влияние молярного соотношения МЭУК/Ag на размерные и морфологические характеристики образующихся частиц. Показано, что с увеличением количества стабилизатора в системе размер частиц и их полидисперсность уменьшаются, при этом наряду с пластинами образуются полиэдры. При молярном соотношении МЭУК/Ag = 0.5 : 1 образуются пластины серебра размером 0.5–1 мкм. Таким образом, при низких концентрациях МЭУК стабилизация серебряных частиц недостаточно эффективна, чтобы защитить их от агрегации, что приводит к образованию более крупных нано- и микрочастиц. Увеличение времени восстановления от 1 до 4 ч практически не влияет на характеристики образующихся порошков и приводит лишь к возрастанию доли крупных частиц в них.

### Влияние температуры реакционной среды

Известно [5, 7, 8], что восстановление ионов серебра этиленгликолем обусловлено, главным образом, присутствием гликолевого альдегида, образующегося в результате окисления этиленгликоля кислородом воздуха в процессе нагревания:  $2\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HOCH}_2\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$  (1) который, в свою очередь, восстанавливает ионы серебра по реакции



Гликолевый альдегид образуется в заметных количествах при температуре 140–150 °С [7], однако процесс восстановления ионов серебра в нашей системе начинается уже при температу-

ре 80 °С. Нами показано, что в этих условиях основным восстанавливающим агентом выступает сам этиленгликоль [14]. При более низких температурах скорость реакции уменьшается, поэтому восстанавливается лишь очень незначительная часть серебра. Для выяснения влияния температуры на свойства образующихся частиц процесс восстановления проводили в интервале температуры 80–150 °С при молярном соотношении МЭУК/Ag = 3 : 1 и времени проведения процесса 1 ч. Массовое соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1 : 20. Как следует из данных ПЭМ и оптической спектроскопии, на начальных стадиях процесса восстановления образуются зародыши серебра 2–5 нм, которые затем формируются в более крупные частицы. Показано, что температура восстановления влияет на скорость их роста и, как следствие, на средний размер частиц, а также их распределение по размерам. При температуре 80 °С через 1 ч продукт реакции представляет собой нанопластины с широким распределением по размерам – от 50 до 500 нм. Повышение температуры до 100 °С приводит к образованию пластин размером от 100 до 500 нм, однако среди них преобладают пластины размером 200–300 нм и толщиной 10–50 нм (см. рис. 2, б). Дальнейшее повышение температуры до 120 °С приводит к образованию смеси, состоящей в основном из утолщенных пластин, полиэдров и небольшого количества пластин размером 200–800 нм, а при 150 °С образуются лишь крупные агрегаты частиц неопределенной морфологии. Таким образом, температура 100 °С оптимальна для получения пластин размером 100–800 нм, большая часть которых имеет размер 400–500 нм и толщину в среднем около 50 нм. При температуре выше 100 °С скорость диффузии ионов в растворе, а также скорость образования наночастиц серебра и степень их агрегации начинают расти, вследствие чего контролировать рост частиц, и особенно формирование из них анизотропных структур, практически невозможно. В результате происходит образование полидисперсных бесформенных агрегатов. С другой стороны, при температуре ниже 100 °С возможность кинетического контроля за реакцией восстановления и связанного с ним анизотропного роста частиц должна повышаться, однако однородные пластины в этих условиях тоже не образуются, что, по-видимому, связано с медленным восстановлением ионов серебра и малым количеством образующихся на начальной стадии зародышей.

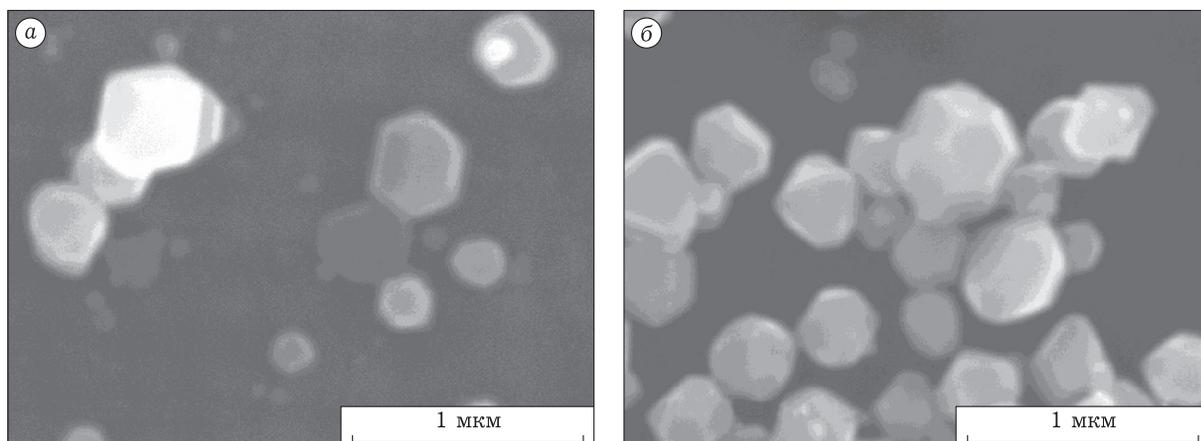


Рис. 3. Микрофотографии порошков, полученных в результате восстановления  $\text{AgNO}_3$  в присутствии МЭУК триэтиленгликолем (а) и пропиленгликолем (б). Условия синтеза см. рис. 2.

#### Влияние природы полиола

Представляло интерес выяснить, каким образом природа полиола, который, как известно, может участвовать в стабилизации металлических частиц, ограничивая их рост и препятствуя агломерации, влияет на размер и морфологию образующихся частиц серебра. Для сравнения вместо этиленгликоля в качестве реакционной среды использовали пропилен- и триэтиленгликоль. Восстановление проводили при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  в тех же самых условиях, что и в этиленгликоле: время синтеза 1 ч, МЭУК/Ag = 3 : 1, массовое соотношение твердой и жидкой фаз равно 1 : 20. В результате проведенных исследований показано, что тип полиола влияет на морфологию образующихся частиц, а также на долю пластин и полиэдров в конечном продукте. Так, если в этиленгликоле в этих условиях образуются преимущественно серебряные пластины (см. рис. 2, б), то в триэтиленгликоле образуется смесь, состоящая из пластин и полиэдров (рис. 3, а), а в среде пропиленгликоля – преимущественно полиэдры (см. рис. 3, б). При этом размеры частиц во всех случаях примерно одинаковые – 100–800 нм. Полученный результат может быть обусловлен более высокой скоростью реакции восстановления в среде двух последних полиолов по сравнению со скоростью восстановления ионов серебра в среде этиленгликоля. Кроме того, необходимо упомянуть способность полиолов координировать ионы металлов [16], в том числе и серебра, которая неодинакова для разных полиолов, что также может влиять на размер и форму образующихся частиц.

#### Влияние щелочи

Поскольку активность полиолов и спиртов в щелочных средах увеличивается, о чем сообщали Гомес с сотр. [17], представляло интерес исследовать влияние щелочного реагента (NaOH) на состав, размер и морфологию продуктов восстановления. Ожидалось, что в присутствии NaOH скорость восстановления ионов серебра существенно возрастет, что, в первую очередь, может привести к изменению размера частиц, а также их морфологии. Показано, что в присутствии NaOH, действительно, скорость процесса восстановления ионов серебра существенно возрастает, что позволяет проводить

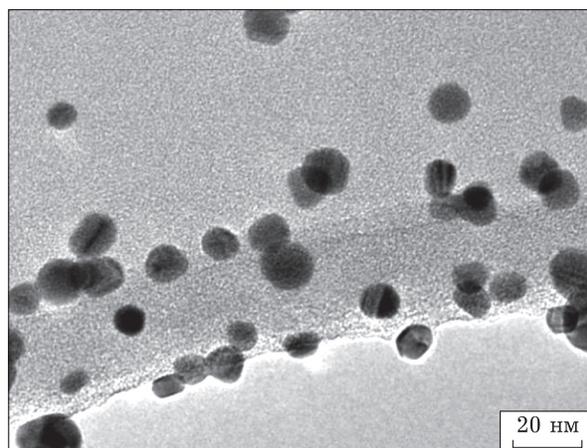


Рис. 4. ПЭМ-микрофотографии нанопластин серебра, полученных в результате восстановления  $\text{AgNO}_3$  пропиленгликолем в присутствии МЭУК и NaOH. Условия:  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , время синтеза 3 ч,  $C_{\text{Ag}} = 0.5$  моль/л, молярные соотношения МЭУК/Ag = 3 : 1, Ag/NaOH = 1 : 4.

синтез уже при комнатной температуре. При молярном соотношении  $\text{NaOH}/\text{Ag} = 4 : 1$  образующиеся частицы представляют собой нанопластины размером 10–20 нм (рис. 4). Уменьшение концентрации щелочи в реакционной системе до молярного соотношения  $\text{NaOH}/\text{Ag} = 2 : 1$  приводит к увеличению среднего размера образующихся частиц до 20–30 нм, а при увеличении количества  $\text{NaOH}$  ( $\text{NaOH}/\text{Ag} = 8 : 1$ ) растет степень агрегации частиц и, соответственно, их размер.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс восстановления нитрата серебра этиленгликолем в присутствии 2-[2-(2-метоксиэтоксигликокси)уксусной кислоты. Показано, что в зависимости от условий синтеза (температура и время восстановления, концентрация нитрата серебра, стабилизатора и гидроксида натрия) получают нано- и микроразмерные (10–20 нм и ~1 мкм) пластины серебра. При этом исходная концентрация серебра составляла 0.05–0.5 моль/л, что в 10–1000 раз больше, чем при синтезе нанопластин широко известными, традиционными методами. В отсутствие стабилизатора МЭУК в системе образуются крупные полиэдры размером 200–800 нм. Показано, что температура 100 °С является оптимальной для образования пластин, размер которых варьируется от 100 до 500 нм, с преобладающей фракцией пластин размером 200–300 нм.

В присутствии  $\text{NaOH}$  при комнатной температуре получены нанопластины серебра размером от 10 до 20 нм. В результате проведенных исследований предложен простой метод получения микро- и нанопластин  $\text{Ag}$ , которые могут быть использованы для разработки электропроводящих материалов, в том числе паст и чернил.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 0237-2019-0002).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S. Metal-based inkjet inks for printed electronics // *Open Appl. Phys. J.* 2010. Vol. 4. P. 19–36. DOI: 10.2174/1874183501104010019
- 2 Magdassi S., Bassa A., Vinetsky Y., Kamyshny A. Silver nanoparticles as pigments for water-based inkjet inks // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 2208–2217. DOI: 10.1021/cm021804b
- 3 Губин С. П., Юрков Г. Ю., Катаева Н. А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: Азбука-2000, 2006. 156 с.
- 4 Murphy C. J., Jana N. R. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires // *Adv. Mater.* 2002. Vol. 14, No. 1. P. 80–82. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20021014\)14:10::AID-ADMA803.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20021014)14:10::AID-ADMA803.0.CO;2-%23)
- 5 Fiévert F., Laugier J. P., Figlarz M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol method // *MRS Bull.* 1989. Vol. 14, No. 12. P. 29–34. <https://doi.org/10.1557/S0883769400060930>
- 6 Fiervet F., Ammar-Merah S., Brayner R., Chau F., Giraud M., Mammeri F., Peron J., Piquemal J.-Y., Sicard L., Viau G. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. P. 5187–5233. DOI: 10.1039/c7cs00777a
- 7 Sun Y., Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles // *Science.* 2002. Vol. 298. P. 2176–2179. DOI: 10.1126/science.1077229
- 8 Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L., Schatz G. C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape and dielectric environment // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107, No. 3. P. 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- 9 Lee Y. I., Kim S., Jung S. B., Myung N. V., Choa Y. H. Enhanced electrical and mechanical properties of silver nanoplatelet-based conductive features direct printed on a flexible substrate // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. Vol. 5. No. 13. P. 5908–5913. DOI: 10.1021/am401757y
- 10 Titkov A. I., Logutenko O. A., Gerasimov E. Yu., Shundrina I. K., Karpova E. V., Lyakhov N. Z. Synthesis of silver nanoparticles stabilized by carboxylated methoxypolyethylene glycols: The role of carboxyl terminal groups in the particle size and morphology // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2019. Vol. 94. P. 287–295. <https://doi.org/10.1007/s10847-019-00921-x>
- 11 Titkov A. I., Logutenko O. A., Vorobyov A. M., Gerasimov E. Yu., Shundrina I. K., Bulina N. V., Lyakhov N. Z. Synthesis of ~10 nm size Cu/Ag core-shell nanoparticles stabilized by an ethoxylated carboxylic acid for conductive ink // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.* 2019. Vol. 577. P. 500–508. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.06.008
- 12 Yukhin Yu. M., Titkov A. I., Kulmukhamedov G. K., Lyakhov N. Z. Synthesis of silver nanoparticles *via* reduction of silver carboxylates by ethylene glycol // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2015. Vol. 49, No. 4. P. 490–496. DOI: 10.1134/S004057951504020X
- 13 Yukhin Yu. M., Logutenko O. A., Titkov A. I., Lyakhov N. Z. Application of solvent extraction in the preparation of metal nano- and microparticles // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. Vol. 51, No. 5. P. 809–814. DOI: 10.1134/S0040579517050232
- 14 Titkov A. I., Gerasimov E. Y., Shashkov M. V., Logutenko O. A., Bulina N. V., Yukhin Y. M., Lyakhov N. Z. Specific features of polyol synthesis of silver nanoparticles with the use of solid carboxylates as precursors // *Colloid Journal.* 2016. Vol. 78, No. 4. P. 515–524. DOI: 10.1134/S1061933X16040189
- 15 Yukhin Yu. M., Titkov A. I., Logutenko O. A., Mishchenko K. V., Lyakhov N. Z. Metal extracts as precursors for the production of metal powders and coatings via the extraction-pyrolytic method // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87, No. 12. P. 2870–2874. DOI: 10.1134/S1070363217120180
- 16 Carroll K. J., Reveles J. U., Shultz M. D., Khanna S. N., Carpenter E. E. Preparation of elemental Cu and Ni nanoparticles by the polyol method: an experimental and theo-

- retical approach // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 2656–2664. <https://doi.org/10.1021/jp1104196>
- 17 Gomes J. F., Garcia A. C., Ferreira E. B., Pires C., Oliveira V. L., Tremiliosi-Filho G., Gasparotto L. H. S. New insights into the formation mechanism of Ag, Au and AgAu nanoparticles in aqueous alkaline media: alkoxides from alcohols, aldehydes and ketones as universal reducing agents // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 21683–21693. DOI: 10.1039/C5CP02155C