

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.13,546.571,546.05,53.091

МЕХАНОСИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ
ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

© 2023 г. Ф. Х. Уракаев^{a,b,*}, М. М. Буркитбаев^{b,**}

^a Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^b Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040 Алматы, Казахстан

*e-mail: urakaev@igm.nsc.ru

**e-mail: Mukhambetkali.Burkitbayev@kaznu.edu.kz

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 17.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

На примере превращений в системе $S-AgNO_3-NH_4X-NH_4NO_3$, где $X = Cl, Br, I$, показана возможность получения наночастиц и наноконкомпозитов с контролируемым размером частиц и содержанием компонентов в ходе механической обработки с добавлением небольших количеств жидкости, в которой растворимы прекурсоры. Получение наночастиц в среде диметилсульфоксида (ДМСО) достигается не прямой механической активацией, а в результате обычной (непрерывный процесс растворения-кристаллизации) или реакционной (непрерывный процесс растворения прекурсоров и их реакции с последующей кристаллизацией целевого продукта) кристаллизации. Первый вариант реализуется при получении наночастиц серы (наносера), второй – галогенидов серебра. Проведен механохимический синтез серосодержащих наноконкомпозитов S/AgX с контролируемым содержанием серы. Заранее заданное содержание наносеры в наноконкомпозитах обеспечивается в механохимическом реакторе путем растворения-кристаллизации (перекристаллизации) серы в ДМСО. Предложенное техническое решение позволило получить наноконкомпозиты S/AgX обработкой прекурсоров $AgNO_3, NH_4X, NH_4NO_3$ (разбавитель), коммерческой серы и малых добавок ДМСО в шаровых планетарных мельницах с различной фурнитурой. Водорастворимые компоненты продукта механохимического синтеза легко отмываются.

Ключевые слова: механосинтез, сера, галогениды серебра, диметилсульфоксид, механохимическая перекристаллизация, наночастицы, наноконкомпозиты

DOI: 10.31857/S0044453723100254, EDN: PONFHC

В литературе описано много примеров механохимических превращений, которые реализуются при добавлении небольших количеств жидкости, и даже введен специальный термин – Liquid Assisted Grinding (LAG) [1–5]. Обычно жидкость обеспечивает саму возможность превращения, либо влияет на его скорость, либо на состав продуктов. Труднее найти примеры, когда добавление жидкости использовалось для контроля размера частиц и состава продукта механохимического синтеза. При этом механизмы влияния жидкости на механохимические превращения остаются дискуссионными, а во многих работах и вовсе не обсуждаются [6–8].

Тема настоящей работы также не связана с широко известным явлением “перекристаллизации” в процессе механической активации твердофазных систем [9–17]. Внимание акцентируется только на возможности получения наночастиц и наноконкомпозитов обычной и/или реакционной перекристаллизацией исходных кристаллических

прекурсоров при их обработке в шаровой планетарной мельнице с добавлением малых количеств жидкого ДМСО – растворителя прекурсоров [18].

Возможность “перекристаллизации” с применением жидкостей в процессе механической активации твердофазных систем, помимо LAG, упоминалась в литературе и ранее, но в других аспектах. Так, образование дефектов в кристаллитах оксида цинка (ZnO) при его мокром измельчении обусловлено повышением растворимости ZnO до определенного уровня с последующим процессом протекания перекристаллизации [19]. Есть способы получения наночастиц карбоната кальция путем измельчения отходов раковин моллюсков *Tapes japonica* в растворах гипохлорита натрия с образованием разных фаз $CaCO_3$, связанных с механической активацией арагонита и растворением-перекристаллизацией кальцита [20, 21]. Это и механохимический метод получения из цеолитов путем перекристаллизации наночастиц морденита ($18SiO_2 : 12NaOH : 780H_2O$)

с восстановлением измельченного образца в гидротермальном растворе основного силиката [22]. Так в случае лечения остеопороза дан механохимический подход для получения новых твердых форм ралоксифена гидрохлорида – производного бензотиофена с низкой биодоступностью из-за его плохой растворимости в воде, основанный как на “сухом” измельчении, так и на измельчении с добавлением жидкостей [23]. Кроме того, изучено влияние добавления растворителей и времени измельчения на образование тройной соли найлона 524Т. Обнаружено, что образование соли при измельчении с помощью растворителя следует механизму растворения-перекристаллизации [24]. Авторами данной статьи описан механизм кристаллогидратного механосинтеза наносеры [25] и нанокристаллов сульфида меди [26, 27] из таких прекурсоров, как ацетат меди, кристаллогидрат сульфида натрия, лимонная кислота и пентагидрат тиосульфата натрия, с использованием устойчивых к износу мелющих тел.

Настоящая работа относится к области механохимического синтеза, в частности к получению серосодержащих нанокмполитов галогенидов серебра S/AgX [28, 29], где X = Cl, Br, I, с контролируемым и регулируемым содержанием серы. Целью является систематическое изучение для внедрения в исследовательскую практику метода “механохимической перекристаллизации” на примере изучения твердофазной системы S–AgNO₃–NH₄X–NH₄NO₃ с малыми добавками фазы растворителя – ДМСО [18], широко используемого для растворения компонентов этой системы [30–32]. При этом контролируемое содержание серы в S/AgX и стабилизация размера образующихся наночастиц обеспечиваются величиной исходной массы порошкообразной серы и значительными добавками в эту систему водорастворимого порошкового разбавителя – инертной добавки или нецелевого продукта реакции [33].

Наиболее близкими к предлагаемому методу “механохимической перекристаллизации” являются растворные методы получения наносеры [30, 31] и нанокмполитов S/AgX [28, 29, 32] с применением ДМСО. Недостатком этих методов является невозможность синтеза S/AgX с контролируемым содержанием серы. Заданное содержание наносеры в нанокмполитах обеспечивается процессом растворения-кристаллизации (перекристаллизации) серы в универсальном апротонном растворителе ДМСО [18] в механохимических реакторах [34].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Диметилсульфоксид, (CH₃)₂SO, с содержанием основного вещества ≥99.5% был приобретен в

BioChemica, AppliChem GmbH, Дармштадт, Германия, нитраты серебра и аммония (AgNO₃, NH₄NO₃), галогениды аммония (NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I) и сера (S) – в Sigma Aldrich, Германия. Для промывки использовали воду, очищенную системой Smart2Pure, Thermo Scientific, США.

Характеристика образцов

Фазовый состав приготовленных образцов, размеры блоков когерентного рассеяния (размеры кристаллитов) и микроискажения решетки определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием медного излучения ($\lambda = 0.15405$ нм). Для обработки рентгенограмм использовали базу данных ICCD-PDF2 версии 2016. Спектры комбинационного рассеяния образцов регистрировали на спектрометре Solver Spectrum (NT MDT Instruments, Россия) с применением дифракционной решетки 1800/500, обеспечивающей спектральное разрешение 1 см⁻¹. Для КР-спектроскопии возбуждение колебательных мод осуществлялось гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм, а полученные спектры обрабатывались с помощью программы Origin Lab.

Морфологию, размер и элементный состав наночастиц измеряли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 200i 3D (FEI, Нидерланды), оборудованном энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС). Для анализа смесь 1 г образца и 40 мл воды обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Образец полученной суспензии наносили на кремниевую подложку для образцов СЭМ.

Снимки наночастиц серы получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-1400 (Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Форму и размеры наночастиц определяли непосредственно на месте расположения микроскопа путем УЗИ-растворения продукта механосинтеза водой. Полученную взвесь коллоидной серы немедленно наносили пипеткой на покрытую коллоидом медную сетку для образцов ПЭМ, и как можно скорее получали изображения наносеры.

Механохимический синтез образцов

Процесс механической активации производили в барабанах шаровых планетарных мельниц и Пульверизетте 5 (Fritsch, Германия) с фурнитурой мелющих тел из карбида вольфрама (1-барабанная Пульверизетте 6 объемом 250 мл) и фурнитурой из нержавеющей стали (4-барабанная Пульверизетте 5 с объемами 1 л). Измельчение проводилось на воздухе с использованием шаров диаметром 10 мм при отношении веса шаровой

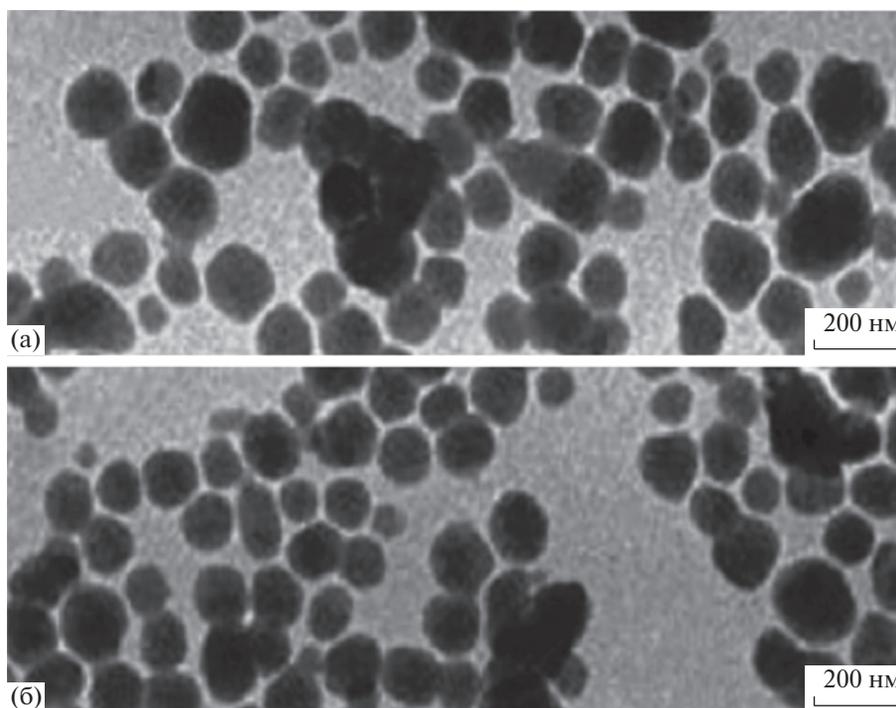
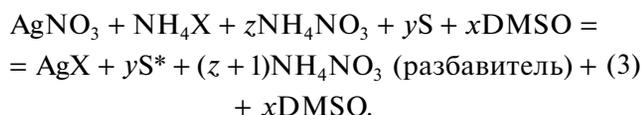
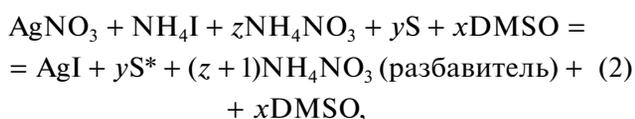
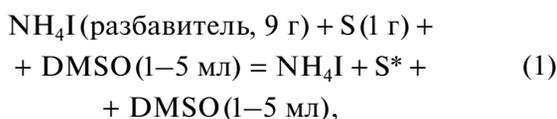


Рис. 1. ПЭМ-изображения водной суспензии эксперимента по “механохимической перекристаллизации” серы (1 г) и разбавителя иодида аммония (NH_4I , 9 г) с добавлением ДМСО: 1 (а), 5 мл (б).

загрузки (600 г) к навеске порошковой смеси (10 г) равной 60. Оппозитные частоты вращения водила и барабанов составляли 350 мин^{-1} при времени механической активации 30 мин. Синтез наносеры (S^*) и нанокомпозитов $\gamma \text{S}^*/\text{AgX}$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I , методом “механохимической перекристаллизации” проводили по следующим реакциям (S – исходная сера; S^* – сера перекристаллизованная из ДМСО):



Для проведения реакций (1), (2) применялась Пульверизетте 6, а для реакции (3) – Пульверизетте 5. Содержание $y\text{S}^*$ в S^*/AgX было взято равным около 50 мас. %. Преимущества выбранных для изучения реакций: растворимость прекурсоров в ДМСО; отсутствие воды (например, нет

кристаллогидратов) как в исходных прекурсорах, так и в продуктах, за исключением их незначительного увлажнения из-за гигроскопичности ДМСО [35–37]; легкость, простота и высокая скорость реализации.

Образцы S^*/AgX , после трехкратной УЗИ-отмывки водорастворимых компонентов механо-синтеза водой, центрифугирования и сушки выделенного целевого продукта в течение суток при 70°C , исследовали методами РФА, КР-спектроскопии и СЭМ–ЭДС.

Суть нашего подхода показана на рис. 6 в разделе Примечание. (Примечание). На этой схеме представлены примеры приготовления наносеры по реакции (1) на мельнице Пульверизетте 6 (рис. 6а), и нанокмозитов S^*/AgI (рис. 6б, рис. 7) и S^*/AgX (рис. 6б,в) путем реализации реакций (2) и (3) на мельницах Пульверизетте 6 и Пульверизетте 5. Рисунок 6в отражает и процессы/действия, происходящих во время и после измельчения. Добавление универсального растворителя ДМСО [18] и нейтральных разбавителей (NH_4I и NH_4NO_3) позволяет стабилизировать размер образующихся наночастиц серы и галогенидов серебра в среде ДМСО [31, 33].

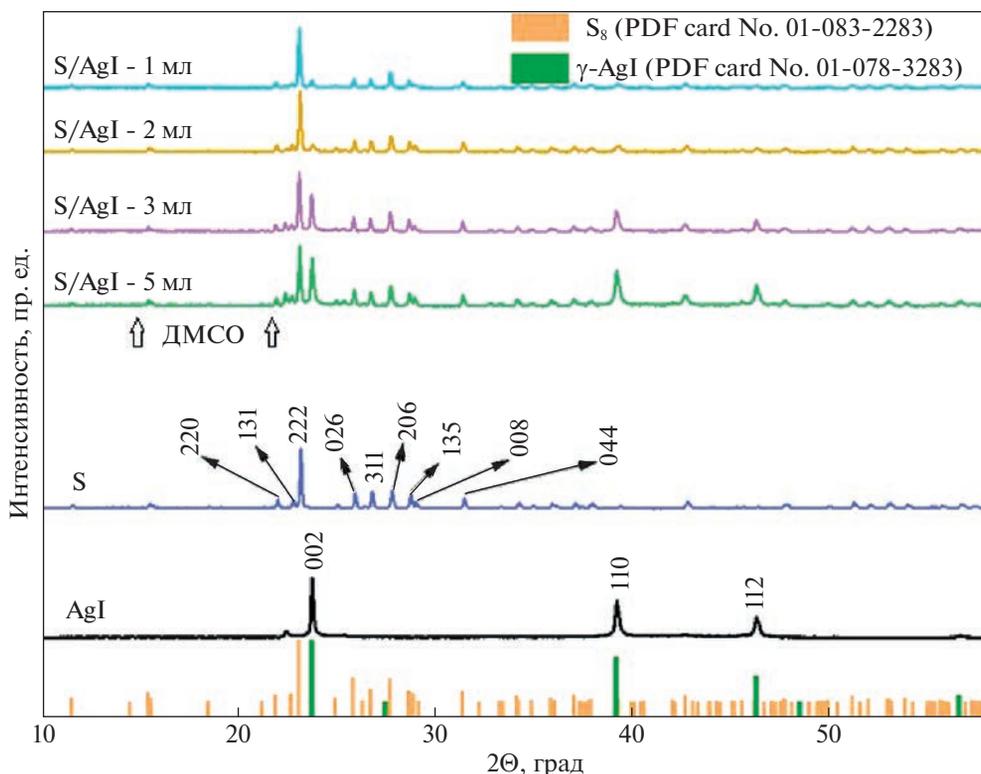


Рис. 2. Результаты РФА образцов нанокompозитов S^*/AgI , полученных на мельнице Пульверизетте 5 с добавками 5, 3, 2 и 1 мл ДМСО.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приготовление наносер и нанокompозитов S^*/AgI

Сначала по реакции (1) (рис. 6а) был проведен процесс механохимической перекристаллизации серы в ДМСО с инертным разбавителем NH_4I для доказательства перехода серы в наноразмерное состояние. ПЭМ-снимки частиц серы показаны на рис. 1. Их размеры находятся в диапазоне 20–160 нм (средний размер ~100 нм) и слабо зависят от количества ДМСО. Аналогично из прекурсоров $AgNO_3$ (~1.7 г), NH_4I (~1.5 г), NH_4NO_3 (разбавитель ~4.5 г), серы (~2.3 г) и ДМСО (1–5 мл) на мельницах Пульверизетте 6 (рис. 7) и Пульверизетте 5 (рис. 2) были получены нанокompозиты S^*/AgI .

Прокомментируем показанные на рис. 7 данные РФА для нанокompозитов AgI/S^* . На рис. 7а зелеными указателями обозначены линии AgI , которые относятся к стабильной гексагональной фазе β - AgI и метастабильной кубической фазе γ - AgI . На рис. 7а преобладают линии β - AgI , а на рис. 7б преобладают линии γ - AgI . Основные линии серы, обозначенные желтыми указателями на рис. 7а, относятся к наиболее стабильной орторомбической α -фазе серы (S_8), как и на рис. 7б.

Обработка данных РФА с применением программы построений Вильямсона–Холла [38–40]

показана на рис. 8. Графические версии этих построений на рис. 8а–г позволяют найти значения размеров кристаллитов D вдоль указанных отрезков оси y , а величины микроискажений решеток ϵ по значениям тангенсов углов наклона прямых. Рассчитанные значения D показывают наличие наноразмерных блоков когерентного рассеяния частиц серы и иодида серебра, а таковые по ϵ также указывают на присутствие значимой дефектной структуры вследствие механического воздействия на кристаллиты. Повторные данные РФА (рис. 2) согласуются и дополняют результаты, показанные на рис. 6 для присутствия фаз в S^*/AgI , и на рис. 8 по $D \sim 20$ нм и $\epsilon \sim 0.2\%$ (значения, близкие к этим, были получены из данных РФА и для $S^*/AgCl$ и $S^*/AgBr$ из рис. 9). Также видно, что количество ДМСО и замена мельницы мало влияют на результаты.

Соотношение компонентов, фазовый и элементный состав нанокompозитов AgI/S^* были также подтверждены данными КР-спектроскопии, показанными на рис. 3. Видно, что существенной разницы в спектрах образцов рис. 3а и рис. 3б нет. Согласно анализу образцы представлены линиями иодида серебра [41]: пик суперпозиции при ~ 75 cm^{-1} и пик с небольшим плечом при волновом числе 105 cm^{-1} ; это хорошо согласу-

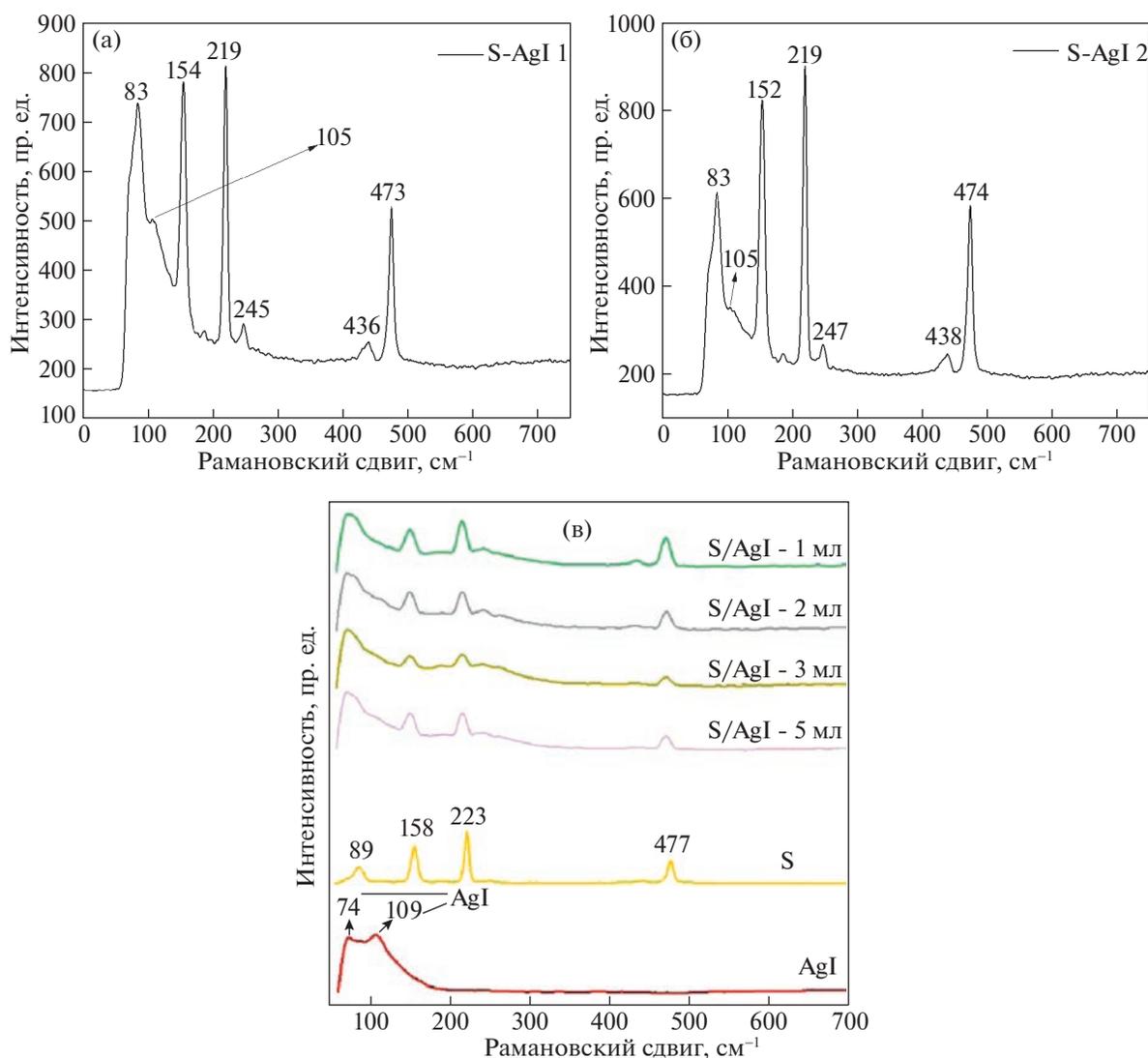


Рис. 3. Данные КР-спектроскопии для наноконпозитов S*/AgI, полученных на мельнице Пульверизетте 6 с добавками ДМСО: 5 мл (а), 1 мл (б); и для Пульверизетте 5(в).

ется с данными для чистого AgI, в которых индексируются два пика при 74 и 109 см⁻¹ (рис. 3в).

Другие волновые числа на рис 3а,б, равные 83, 153, 219 и 474 см⁻¹, соответствуют сере в модификации S₈ [42]. Незначительный, но заметный пик при ≈246 см⁻¹ относят к внутримолекулярным колебания S₈, а пик при ≈437 см⁻¹ относят как к межмолекулярным колебаниям S₈, так и к началу процесса полимеризации S₈ [42]. Четыре четких пика при 89, 158, 223 и 477 см⁻¹ на рис. 3в относятся к механически активированной чистой сере, и по сравнению с рис. 3а,б они смещаются до 83, 153, 219 и 474 см⁻¹ соответственно.

Морфологию и размер частиц S*/AgI измеряли также посредством СЭМ (рис. 4, 5а). Снимок СЭМ на рис. 4 показывает, что композит S*/AgI

составлен из множества форм и размеров частиц. При более детальном и увеличенном рассмотрении этого изображения можно установить, что они представляют собой агломераты более мелких частиц и, кроме того, на их поверхности обнаруживаются отложения наносеры. Элементный состав AgI/S* был измерен с помощью СЭМ-ЭДС (рис. 5б,в), из которых видно, что как интенсивность линии серы (б), так и атомное содержание серы (в) близки к таковым для Ag и I. Подобные СЭМ-изображения также имеются для S*/AgCl и S*/AgBr.

Данные РФА и КР-спектроскопии для наноконпозитов S/AgCl и S*/AgBr*

Выше мы обсуждали результаты исследования синтезированных по реакциям (2) и (3) нанокон-

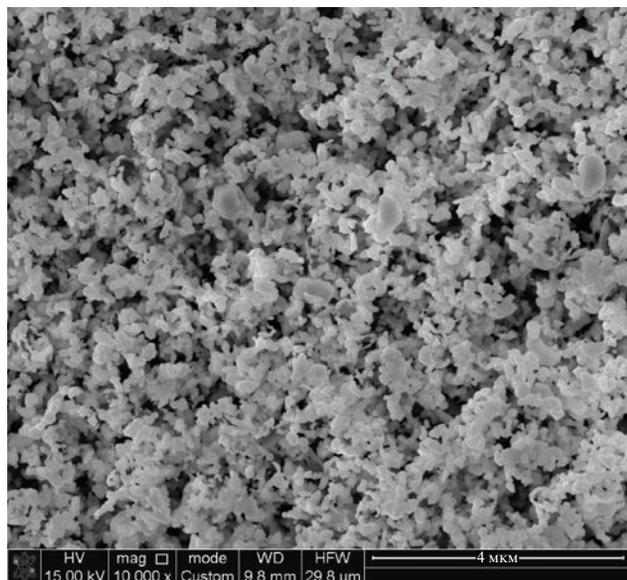


Рис. 4. Снимок СЭМ нанокompозита S*/AgI, полученного с добавлением 1 мл ДМСО.

позитов S*/AgI на мельницах Пульверизетте 6 (WC-фурнитура) и Пульверизетте 5 (Fe-фурнитура). Ниже даны обработанные результаты РФА (рис. 9) и КР-спектроскопии (рис. 10) заявленных на мельнице Пульверизетте 5 синтезов нанокompозитов S*/AgI по реакции (3) и/или рис. 6в.

РФА синтезированных в среде ДМСО (1–5 мл) S*/AgCl и S*/AgBr, а также только серы (α -форма) и соответствующих кубических фаз AgCl и AgBr, представлены на рис. 9а, б, и они дополняют и подтверждают данные рис. 7, 3 и рис. 2.

Отметим, что КР-спектры на рис. 3 и рис. 10 для S*/AgX всегда показывают комбинацию пиков AgX и S с неизменным положением, и имеет место их сильное наложение [28, 29, 31, 41, 42]. По данным спектра для образцов S*/AgCl (рис. 10а) можно выделить три моды при 75, 86 и 240 cm^{-1} для чистого AgCl. Пики при волновых числах 75 и 240 cm^{-1} относятся к AgCl, а пик при 86 cm^{-1} характерен для элементарного Ag, который может образовываться под действием лазера из-за фоточувствительности AgCl и его распада [41]. Спектры КР для чистого AgBr (рис. 10б) представлены тремя характерными пиками примерно при 70, 130 и 180 cm^{-1} . Пики при 70 и 130 cm^{-1} можно отнести к колебаниям решетки Ag. Пик при 180 cm^{-1} обусловлен растяжением связи Ag–Br, что перекликается с результатами для AgCl с учетом разницы в массах атомов.

Предлагаемое нами техническое решение позволяет получать серосодержащие нанокompозиты S*/AgX (X = Cl, Br, I) путем однократной механической активации на шаровых планетарных мельницах прекурсоров AgNO₃, NH₄X, NH₄NO₃ (разбавитель [33]) и коммерческой серы в малых количествах жидкой фазы универсального апротонного растворителя прекурсоров ДМСО [18, 31]. Заранее заданное содержание наносеры в нанокompозитах обеспечивается непрерывным процессом растворения-кристаллизации (перекристаллизации) серы в среде ДМСО в механохимических реакторах [34].

Таким образом, впервые систематически изучен и внедрен в исследовательскую практику метод “механохимической перекристаллизации” в твердофазных системах с небольшими добавками жидкой фазы диметилсульфоксида – растворите-

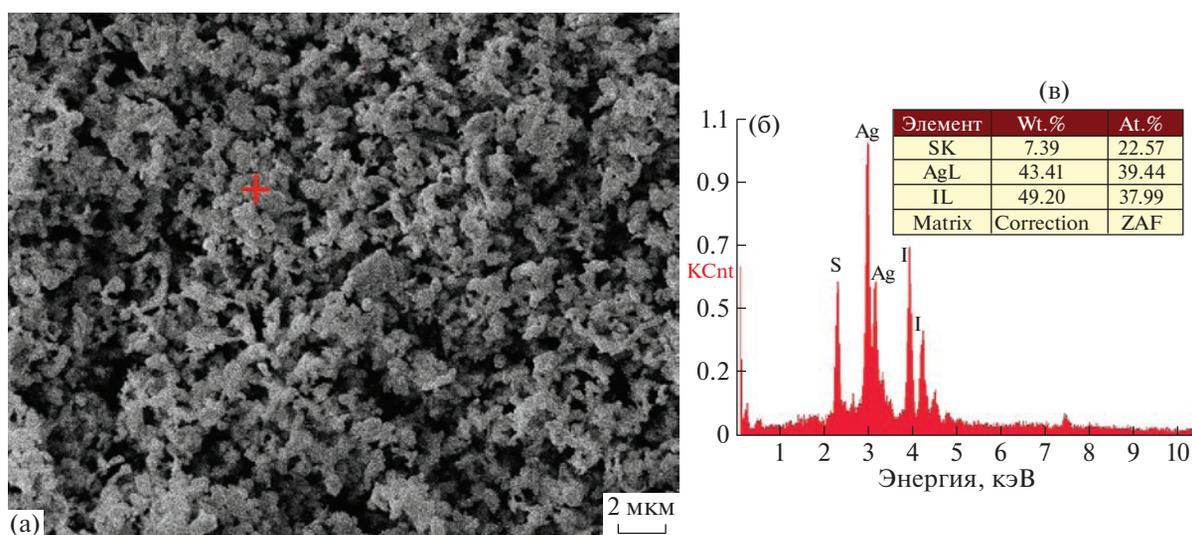


Рис. 5. СЭМ-изображение S*/AgI, полученного с добавлением 5 мл ДМСО: исследуемая область применения ЭДС отмечена крестиком (а); результат определения элементного состава (б), таблица содержания элементов (в).

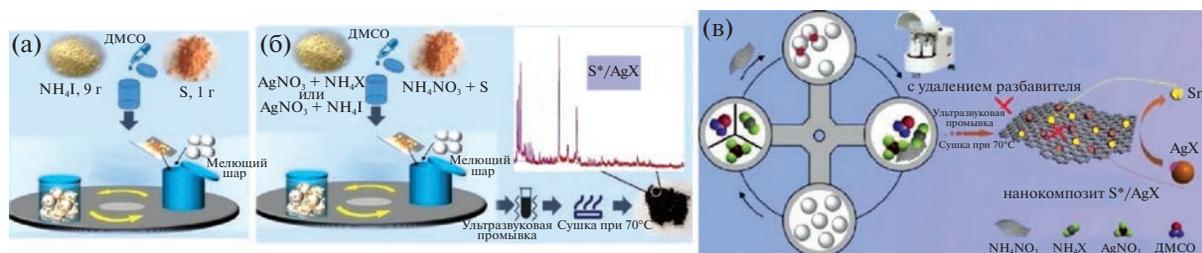


Рис. 6. Техническое обеспечение получения целевых продуктов по реакциям (1)–(3) механохимической перекристаллизацией в ДМСО с применением планетарных мельниц. Пульверизетте 6 – наносера с выбором в качестве разбавителя йодистого аммония (а). Пульверизетте 6 и Пульверизетте 5 – наноконпозиты S*/AgX или S*/AgI при выборе в качестве разбавителя нецелевого продукта реакций (2) и (3) – нитрата аммония (б). Пульверизетте 5 – получение наноконпозитов S*/AgX с обеспечением УЗИ-отмывки водорастворимых продуктов механосинтеза водой и сушки целевого продукта (в).

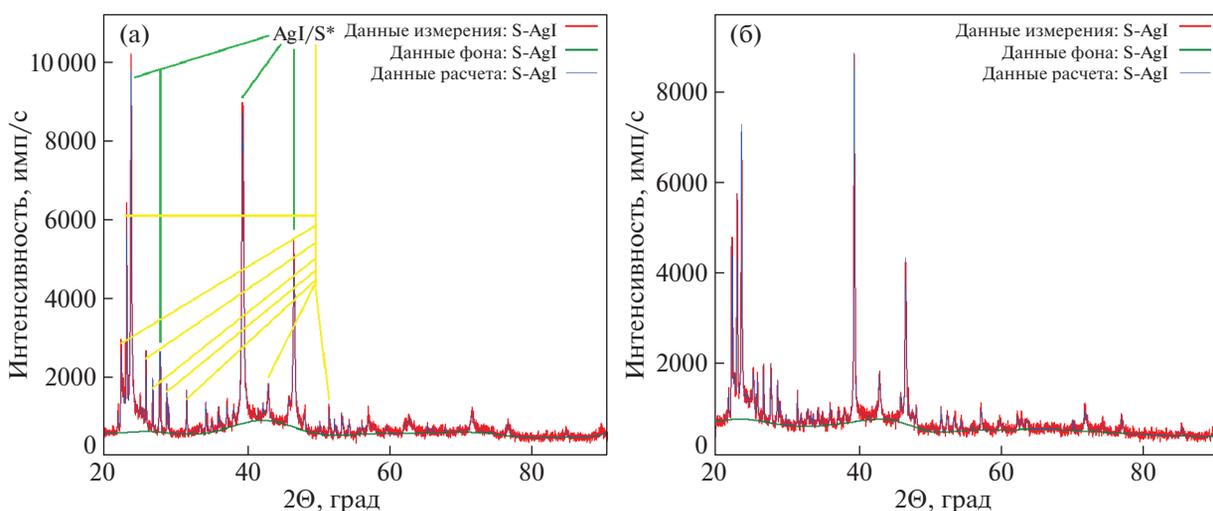


Рис. 7. Результаты РФА образцов, полученных механосинтезом наноконпозитов S*/AgX AgI/S* с добавлением 5 (а) и 1 мл (б) ДМСО в качестве конкретных примеров необработанных дифрактограмм для вставок на рис. 6б.

ля прекурсоров. Сущность этого метода продемонстрирована на примере механической активации системы S–AgNO₃–NH₄I–NH₄NO₃ (разбавитель) с варьируемыми добавками ДМСО, приводящие к механосинтезу наноконпозитов S/AgI с контролируемым содержанием наносеры. Содержание наносеры в наноконпозитах при их механосинтезе было заранее задано на уровне около 50% по массе, что обеспечивается как обычным, так и реакционным процессом растворения-кристаллизации (перекристаллизации) исходных навесок серы и прекурсоров в ДМСО. Предложенный способ позволяет получать по отдельности как наносеру, так и наноконпозиты S/AgX путем одноразовой механической обработки исходной системы S–AgNO₃–NH₄X–NH₄NO₃–ДМСО с применением шаровых планетарных мельниц с различной фурнитурой мельющих тел и условиями активации.

Предложенный метод также включает ультразвуковую отмывку водорастворимых компонентов продукта механосинтеза ультрачистой водой, использование центрифуги и сушку выделенного целевого продукта в течение 24 ч при температуре 70°C.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP08855868) и выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400031-2).

ПРИЛОЖЕНИЕ

К вспомогательной информации относится техническое обеспечение получения целевых продуктов (наносеры и серосодержащих наноконпозитов галогенидов серебра, S/AgX) путем реакционной механохимической перекристаллизации в малых добавках жидкости (ДМСО – растворитель прекурсоров) с использованием плане-

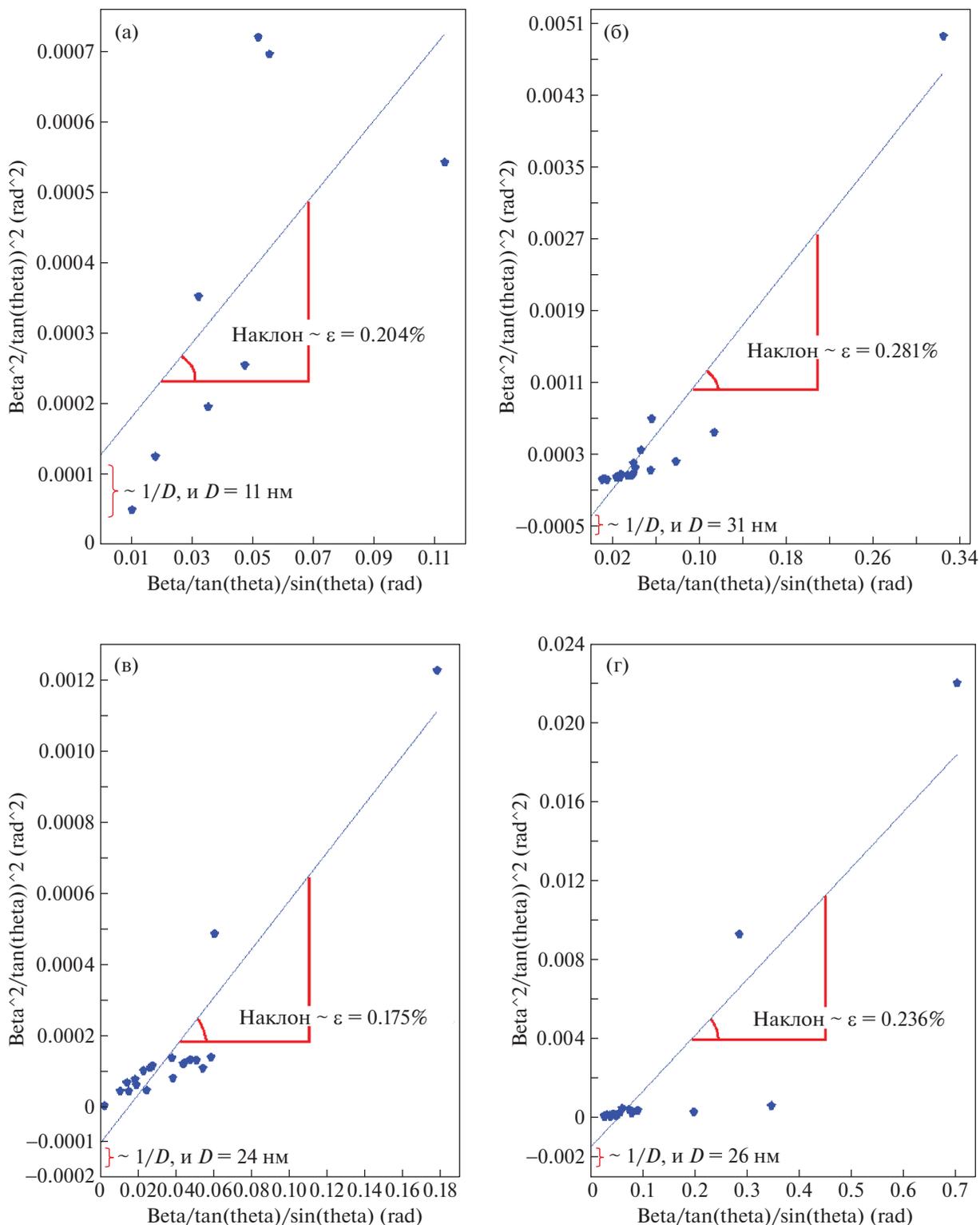


Рис. 8. Графики Вильямсона–Холла, обработка данных РФА по линиям серы (а, б) и иодида серебра (в, г) для нанокомпозитов S*/AgX, полученных механосинтезом с добавлением ДМСО: 5 мл (а, б) – рис. 7а; и 1 мл (в, г) – рис. 7б.

тарных шаровых мельниц. Он также включает дополнительный иллюстративный материал для изучения полученных образцов S/AgX методами

рентгенофазового анализа, включая графики Вильямсона–Холла и спектроскопию комбинационного рассеяния.

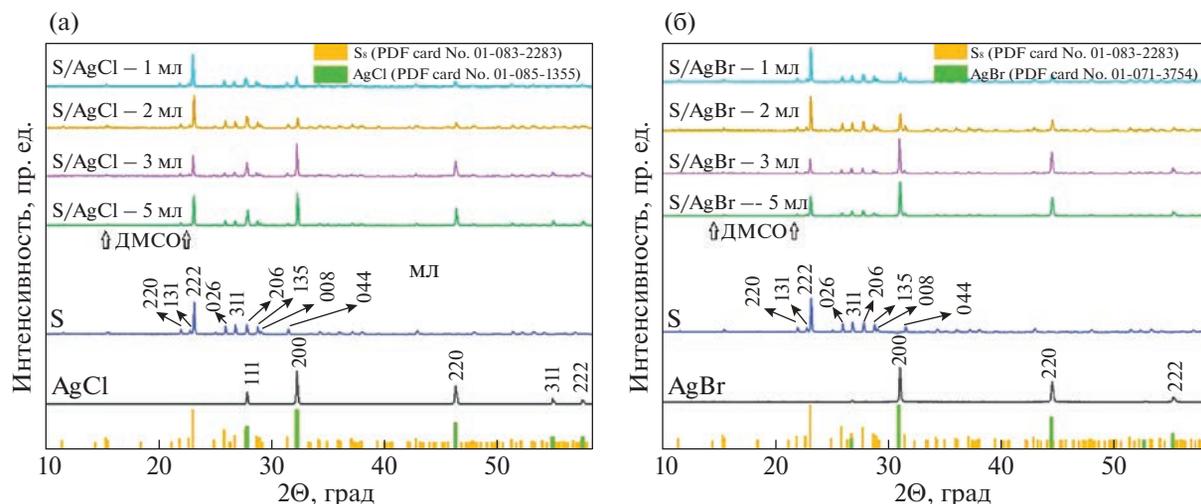


Рис. 9. Результаты РФА образцов нанокomпозитов S*/AgCl (а) и S*/AgBr (б), полученных на мельнице Pulverisette 5 с добавками 5, 3, 2 и 1 мл ДМСО.

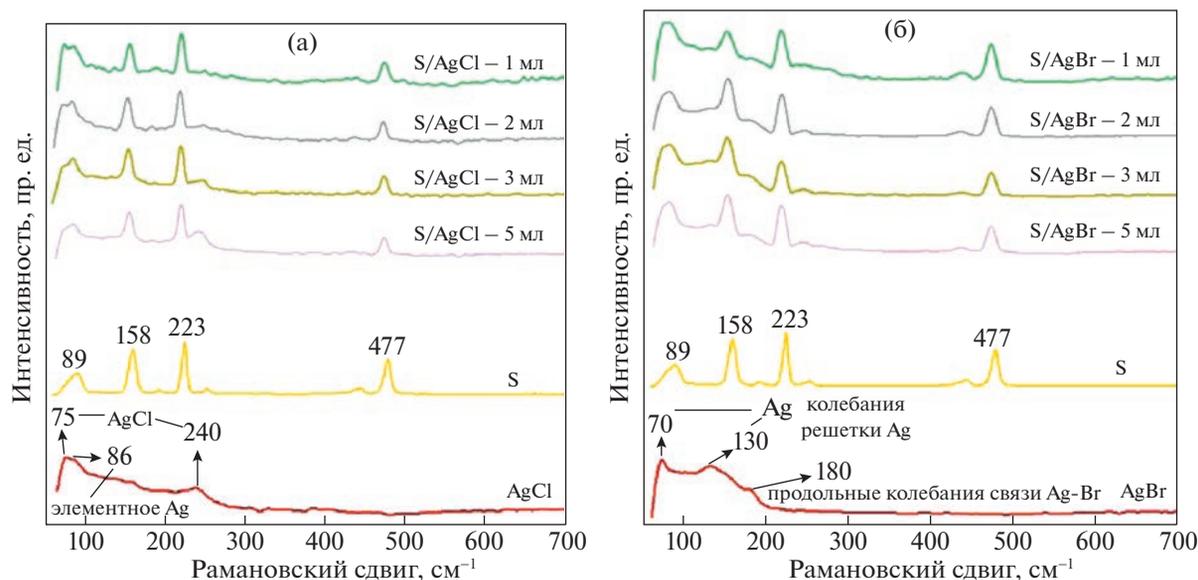


Рис. 10. Результаты КР-спектроскопии образцов нанокomпозитов S*/AgCl (а) и S*/AgBr (б), полученных на мельнице Pulverisette 5 с добавками 5, 3, 2 и 1 мл ДМСО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Friščić T., Childs S.L., Rizvi S.A.A., Jones W. // *CrytEngComm*. 2009. V. 11. № 3. P. 418. <https://doi.org/10.1039/B815174A>
2. Meenatchi B., Renuga V. // *Chem Sci Trans*. 2015. V. 4. № 2. P. 577. <https://doi.org/10.7598/cst2015.1028>
3. Ying P., Yu J., Su W. // *Adv Synth Catal*. 2021. V. 363. № 5. P. 1246. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001245>
4. Zaikin P.A., Dyan O.T., Elanov I.R., Borodkin G.I. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 19. P. 5756. <https://doi.org/10.3390/molecules26195756>
5. Kosimov A., Yusibova G., Aruväli J. et al. // *Green Chem*. 2022. V. 24. № 1. P. 305. <https://doi.org/10.1039/D1GC03433B>
6. Boldyreva E. // *Chem. Soc. Rev*. 2013. V. 42. № 18. P. 7719. <https://doi.org/10.1039/C3CS60052A>
7. Michalchuk A.A., Boldyreva E.V., Belenguer A.M. et al. // *Front. Chem*. 2021. V. 9. № 1. P. 685789. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789>
8. Boldyreva E.V. // *Faraday Discuss*. 2023. V. 241. № 1. P. 9. <https://doi.org/10.1039/D2FD00149G>

9. *Matsuoka M., Danzuka K.* // J. Chem. Eng. Japan. 2009. V. 42. № 6. P. 393.
<https://doi.org/10.1252/jcej.09we068>
10. *Baláz P., Achimovičová M., Baláz M. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7571.
<https://doi.org/10.1039/C3CS35468G>
11. *Katsenis A., Puškarić A., Štrukil V. et al.* // Nat Commun. 2015. V. 6. P. 6662.
<https://doi.org/10.1038/ncomms7662>
12. *Уракаев Ф.Х., Хан Н.В., Татыкаев Б.Б. и др.* // Коллоидн. журн. 2020. Т. 82. № 1. С. 101. DOI: (*Urakaev F.Kh., Khan N.V., Tatykaev B.B. et al.* // Colloid Journal. 2020. V. 82. № 1. P. 76.)
<https://doi.org/10.1134/S1061933X20010160>
<https://doi.org/10.1134/S0023291220010164>
13. *Nieto-Castro D., Garcés-Pineda F.A., Moneo-Corcuera A. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 12. P. 7953.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03284>
14. *Kadja G.T.M., Suprianti T.R., Ilmi M.M. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 47. P. 110550.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110550>
15. *Zyryanov V.V., Petrov S.A., Ulihin A.S.* // Ceram Int. 2021. V. 47. № 20. P. 29499.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.118>
16. *Zyryanov V.V.* // Solid State Ionics. 2022. V. 383. P. 115987.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115987>
17. *Dubadi R., Huang S.D., Jaroniec M.* // Materials. 2023. V. 16. № 4. P. 1460.
<https://doi.org/10.3390/ma16041460>
18. *Burkitbayev M.M., Urakaev F.Kh.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 316. P. 113886.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113886>
19. *Du G.-X., Xue Q., Ding H., Li Z.* // Int. J. Min Process. 2015. V. 141. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.008>
20. *Lu J., Lu Z., Li X. et al.* // J Clean Prod. 2015. V. 92. P. 223.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.093>
21. *Lu J., Cong X., Li Y. et al.* // J. Clean Prod. 2018. V. 172. P. 1978.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.228>
22. *Kurniawan T., Muraza O., Hakeem A.S., Al-Amer A.M.* // Cryst Growth Des. 2017. V. 17. № 6. P. 3313.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00295>
23. *de Oliveira Y.S., Oliveira A.C., Ayala A.P.* // Eur J Pharm Sci. 2018. V. 114 (1March). P. 146.
<https://doi.org/10.1016/j.ejps.2017.11.028>
24. *Yang P., Li X., Li Z. et al.* // ACS Sustain Chem Eng. 2022. V. 10. № 11. P. 3513.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07869>
25. *Уракаев Ф.Х., Булавченко А.И., Уралбеков Б.М. и др.* // Коллоидн. журн. 2016. Т. 78. № 2. С. 193. (*Urakaev F.Kh., Bulavchenko A.I., Uralbekov B.M. et al.* // Colloid Journal. 2016. V. 78. № 2. P. 210.)
<https://doi.org/10.1134/S1061933X16020150>
<https://doi.org/10.7868/S0023291216020154>
26. *Shalabayev Zh., Baláz M., Daneu N. et al.* // ACS Sustain Chem Eng. 2019. V. 7. № 15. P. 12897.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01849>
27. *Шалабаев Ж.С., Уракаев Ф.Х., Балаж М. и др.* Способ получения игольчатых нанокристаллов сульфида меди (II) // Патент РК на полезную модель № 5287. Номер бюллетеня: 32. Дата бюллетеня: 14.08.2020. <https://gosreestr.kazpatent.kz/Utilitymodel/DownloadFilePdf?patentId=326616&lang=ru>
28. *Khan N., Baláz M., Burkitbayev M. et al.* // Appl Surf Sci. 2012. V. 601. P. 154122.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154122>
29. *Khan N.V., Baláz M., Burkitbayev M.M. et al.* // Int. J. Biol. Chem. 2022. V. 15. № 1. P. 79.
<https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i1.09>
30. *Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Уралбеков Б.М., Шалабаев Ж.С.* Способ получения наночастиц серы из растворов в диметилсульфоксиде // Евразийское патентное ведомство, Патент № 033075. Номер бюллетеня – 2019-08, 2019.08.30. <https://www.eapo.org/ru/publications/publicat/view-publ.php?id=033075http://www.eapatis.com/Data/EATXT/eapo2019/PDF/201700540.pdf>
31. *Urakaev F.Kh., Burkitbayev M.M., Khan N.V.* // Int. J. Biol. Chem. 2022. V. 15. № 2. P. 54.
<https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i2.09>
32. *Буркитбаев М.М., Хан Н.В., Мадикасимова М.С. и др.* Способ получения серосодержащих нанокомпозитов // Патент РК на полезную модель № 5241. Номер бюллетеня: 30. 30.07.2020. <https://gosreestr.kazpatent.kz/Utilitymodel/Download-FilePdf?patentId=325175&lang=ru>
33. *Urakaev F.Kh.* // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. № 4. P. 215.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.06.016>
34. *Urakaev F.Kh.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. № 6. P. 546.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.11.030>
35. *LeBel R.G., Goring D.A.I.* // J. Chem. Eng. Data. 1962. V. 7. № 1. P. 100–101.
<https://doi.org/10.1021/je60012a032>
36. *Ellson R., Stearns R., Mutz M. et al.* // Comb Chem High Throughput Screen. 2005. V. 8. № 6. P. 489.
<https://doi.org/10.2174/1386207054867382>
37. *Waybright T.J., Britt J.R., McCloud T.G.* // J. Biomol. Screen. 2009. V. 14. № 6. P. 708.
<https://doi.org/10.1177/1087057109335670>
38. *Rabiei M., Palevicius A., Dashti A. et al.* // Materials (Basel). 2021. V. 14. № 11. P. 2949.
<https://doi.org/10.3390/ma14112949>
39. *Himabindu B., Latha Devi N.S.M.P., Rajini Kanth B.* // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 47. № 14. P. 4891.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.256>
40. *Tirpude M.P., Tayade N.T.* Frustrate Microstructures Composed PbS Cluster's Size Perspective from XRD by Variant Models of Williamson-Hall plot method // Preprint. 2022. 25 April, 36 p.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1586320/v1>
41. *Assis M., Groppo Filho F.C., Pimentel D.S. et al.* // Chemistry Select. 2020. V. 5. № 15. P. 4655.
<https://doi.org/10.1002/slct.202000502>
42. *Nims C., Cron B., Wetherington M. et al.* // Sci Rep-UK. 2019. V. 9. № 1. P. 7971.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-44353-6>