

Электрохимический синтез и кристаллическая структура упорядоченных массивов нанотрубок кобальта

^{1,2}Козловский А.Л.*, ²Мейримова Т.Ю.,
^{1,2}Машенцева А.А., ^{1,2}Здоровец М.В.,
³Канюков Е.Ю., ³Якимчук Д.В.,
³Петров А.В., ²Кадыржанов К.К.

¹Институт ядерной физики Республики Казахстан, г. Алматы, Казахстан

²Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

³НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Республика Беларусь

*E-mail: artem88sddt@mail.ru

В данной работе с использованием методики электрохимического темплейтного синтеза были получены упорядоченные массивы металлических наноструктур на основе кобальта различной размерности (180-380 нм). Диаметр нанотрубок Co задавали размерностью исходной полимерной матрицы, что позволило получить массивы, состоящие из индивидуально стоящих нанотрубок кобальта. Кристаллическая структура полученных образцов исследована методом рентгеновской дифракции, также определены параметры ячейки и размеры кристаллитов. Изменение проводящих свойств Co – нанотрубок может быть объяснено неоднородностью кристаллитов, образовавшихся в процессе синтеза, так как скорость роста наноструктур напрямую влияет на размер кристаллитов, из которых состоят нанотрубки.

Ключевые слова: трековые мембраны; темплейтный синтез; нанотрубки; нанопроволоки.

Электрохимиялық синтез және реттелген кобальт нанотүтіктері алабының кристалдық құрылымы

^{1,2}Козловский А.Л.*, ²Мейримова Т.Ю.,
^{1,2}Машенцева А.А., ^{1,2}Здоровец М.В.,
³Канюков Е.Ю., ³Якимчук Д.В.,
³Петров А.В., ²Кадыржанов К.К.

¹Қазақстан Республикасының Ядролық физика институты, Алматы қ., Қазақстан

²Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана қ., Қазақстан

³Беларусь материалтану ҒПО ҰҒА, Минск қ., Беларусь Республикасы

*E-mail: artem88sddt@mail.ru

Мақалада электрохимиялық темплейттік синтез әдісімен кобальт негізінде түрлі өлшемді (180-380 нм) металдық наноқұрылымдардың реттелген алабтарын алуы қарастырылған. Со нанотүтіктерінің диаметрі бастапқы полимер матрицаның өлшеміне негізделіп, нәтижесінде жеке тұрған кобальт нанотүтіктерінің алабтары алынды. Алынған үлгілердің кристалдық құрылымы рентгендік дифракция әдісімен зерттеліп, ұяшықтардың параметрлері мен кристаллиттердің мөлшері анықталды.

Со нанотүтіктерінің өткізгіш қасиеттерінің өзгеруі синтез кезінде пайда болған кристаллиттердің бір текті еместігімен байланысты, себебі нанотүтіктердің көбею жылдамдығы нанотүтіктердің құрамына кіретін кристаллиттердің мөлшеріне әсер етеді.

Түйін сөздер: тректік мембрана; темплейттік синтез; нанотүтіктер; наносымдар.

Electrochemical synthesis and crystal structure of ordered arrays of Co – nanotubes

^{1,2}Kozlovskiy A.L.*, ^{1,2}Mashentseva A.A.,
²Meyrimova T.Yu., ^{1,2}Zdorovets M.V.,
³Kanyukov V.Yu., ³Yakimchuk D.V.,
³Petrov A.V., ²Kadyrzhanov K.K.

¹Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

²L.N. Gumilyov Eurasian University, Astana, Kazakhstan

³SSPA «Scientific and Practical Material Research Centre of NAS of Belarus»,

Minsk, Republic of Belarus

*E-mail: artem88sddt@mail.ru

In this paper, using the method of electrochemical template synthesis, ordered arrays of metallic nanostructures on the basis of cobalt with various dimensions (180-380 nm) were obtained. The diameter of Co-nanotubes was controlled by original polymer matrix, which provided to prepare arrays consisting of individually standing cobalt nanotubes. The crystal structure of the synthesized samples was studied by X-ray diffraction to determine cell parameters and crystallite size. Decrease of the conductive properties of Co - nanotubes can be explained by inhomogeneity of the crystallites formed during synthesis, because the growth rate of nanostructures directly affects the size of the crystallites.

Keywords: track-etched membranes; template synthesis; nanotubes; nanowires.



Электрохимический синтез и кристаллическая структура упорядоченных массивов нанотрубок кобальта

^{1,2}Козловский А.Л.* , ²Мейримова Т.Ю., ^{1,2}Машенцева А.А.,

^{1,2}Здоровец М.В., ³Канюков Е.Ю., ³Якимчук Д.В.,

³Петров А.В., ²Кадыржанов К.К.

¹Институт ядерной физики Республики Казахстан, г. Алматы, Казахстан

²Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

³ПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Республика Беларусь

*E-mail: artem88sddt@mail.ru

1. Введение

В современном мире огромное внимание уделяется использованию ионных треков для формирования одномерных (с высоким базовым размерным отношением) наноструктур из различных материалов, в частности, из металлов и сплавов в виде нанопроволок и нанотрубок, с помощью темплейтной технологии. С этой целью в качестве пористой матрицы-шаблона рассматривается возможность использования травленных треков в полимерных материалах [1-3]. Полученные с использованием трековых мембран (ТМ) упорядоченные массивы металлических наноструктур (УММНС) широко используются в разработке каталитически активных материалов, в наносенсорике и смартматериаловедении, имеется ряд публикаций по исследованию магнитных и электрических свойств [4-8]. Несмотря на то, что процесс получения, структурные и магнитные свойства Со нанопроволок тщательно изучены [9-12], данные аспекты в нанотрубках до сих пор освещены слабо, хотя они имеют некоторые потенциальные преимущества. В нанотрубках, в отличие от нанопроволок, отсутствует магнитная сердцевина, что приводит к однородным магнитным и электрическим полям, гарантируя воспроизводимость результатов. Из-за низкой плотности они могут плавать в растворах, что делает их пригодными для применения в биотехнологии и биомагнетизме. Спектр использования в био-магнетизме включает в себя разделение клеток, био-зондирование, а также целый ряд других терапевтических применений. Возможность управления физическими свойствами наноструктур через варьирование формой, размерами

и химическим составом [13-15] открывает широкие перспективы для их использования при биокатализе [16], биодетектировании [17,18], биосепарации [19], доставке лекарств [13,14] и генов [15, 16], изучении микро-реологических процессов [18], а также применения в качестве контрастных жидкостей [18,19]. Стоит отметить, что предлагаемые в немногочисленных работах [18-20] методы получения Со нанотрубок не позволяют создавать механически прочные наноструктуры, что ограничивает возможность их практического применения. Использование ТМ на основе полиэтилентерефталата в качестве исходных полимерных матриц позволяет получать механически прочные массивы нанотрубок на основе кобальта с толщиной стенки более 20-30 нм.

В данной работе с использованием методики электрохимического темплейтного синтеза были получены УММНС кобальта различной размерности (180-380 нм). Диаметр нанотрубок Со задавали размерностью исходной полимерной матрицы (ПЭТФ ТМ), контроль процесса электроосаждения осуществляли хроноамперометрически при помощи прецизионного мультиметра Agilent 34401A. Это позволило получить УММНС, состоящие из индивидуально стоящих НТ кобальта. Кристаллическая структура полученных образцов была исследована методом рентгеновской дифракции, определены параметры ячейки и размеры кристаллитов. Изменение проводящих свойств Со – нанотрубок может быть объяснено неоднородностью кристаллитов, образовавшихся в процессе синтеза, так как скорость роста наноструктур напрямую влияет на размер кристаллитов, из которых состоят нанотрубки.

2. Эксперимент

Для получения Co – нанотрубок методом темплейтного синтеза из растворов электролитов использовались трековые мембраны на основе ПЭТФ типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). Облучение ПЭТФ пленки производилось на ускорителе DC-60 ионами криптона с энергией 1,75 МэВ/нуклон. УФ – сенсibilизация облученных трековых мембран проводилась при помощи лампы UV-C с длиной волны 253,7 нм с каждой стороны в течение 30 минут. УФ – излучение приводит к фотоокислению поверхностного слоя полимера и позволяет получать поры в полимере одинакового диаметра. После УФ – сенсibilизации пленка была подвержена двухстороннему химическому травлению в 2М растворе NaOH при температуре $85 \pm 0,1^\circ\text{C}$ и последующей обработке в растворах нейтрализации: 1,0% раствор уксусной кислоты и деионизированной воды.

Темплейтный синтез в треки шаблонной матрицы проводился при разности потенциалов 1,5 В в потенциостатическом режиме. Осуществление контроля в ходе эксперимента проходило при помощи мультиметра Agilent 34410А методом хроноамперометрии.

Исследование структуры и размерности полученных нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi TM3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Рентгенодифрактометрические исследования были проведены на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu – анодом и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов $20\text{--}100^\circ 2\theta$, шаг $0,02^\circ 2\theta$. Съемка велась с накоплением, т.е. время измерения в каждой точке $> 1\text{с}$.

В качестве прибора для измерения вольтамперных характеристик использовался источник тока HP 66312А и амперметр 34401А Agilent.

Перед исследованием структурных особенностей образцы были освобождены от шаблонной матрицы путем ее растворения в горячем 9,0 М растворе гидроксида натрия и в последующем обработаны в течение 10 с в ультразвуковой ванне для отделения остатков полимера.

3. Результаты и обсуждение

Важной особенностью темплейтного синтеза является возможность управления свойствами синтезируемых наноструктур благодаря использованию пор с заданной геометрией. В качестве шаблонной матрицы была применена матрица на основе полиэтилентерефталата с плотностью пор $4,0\text{E}+07$ пор/ см^2 , толщиной 12 мкм. На рисунке 1 представлен график зависимости изменения диаметра пор от времени травления.

Из анализа полученных данных можно сделать следующие выводы: после травления поры в шаблонных матрицах получают цилиндрической формы (разница между диаметрами лицевой и изнаночной сторон составляет не более 5-7%); поры на матрице расположены равномерно, пересекающихся участков практически нет.

Заполнение пор металлом проводилось методом темплейтного синтеза. Для этого на полученные шаблонные матрицы методом магнетронного напыления в вакууме наносился слой золота толщиной 10 нм, который служил рабочим электродом (катодом) при осаждении. Состав электролита Co – нанотрубок, а также условия синтеза представлены в таблице 1.

Темплейтный синтез проводился в потенциостатическом режиме при разности потенциалов $U=1,5$ В. На рисунке 2 представлены хроноамперограммы процесса осаждения.

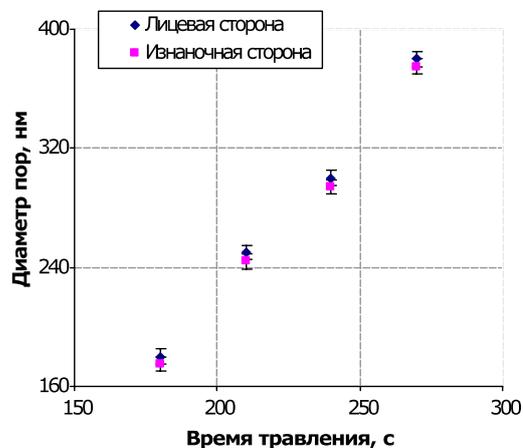


Рисунок 1 – Изменение диаметра пор по данным РЭМ в зависимости от продолжительности травления

Таблица 1 – Условия синтеза наноструктур

№ образца	Шаблонная матрица		Состав электролита	Напряжение, В
	Плотность пор – $4,0\text{E}+07$ Толщина – 12 мкм	Диаметр пор, нм		
Co – 180 нм		180	CoSO ₄ ·7H ₂ O (120 г/л), H ₃ BO ₃ (45 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (1,5 г/л)	1,5
Co – 250 нм		250		
Co – 300 нм		300		
Co – 380 нм	380			

На основании полученных хроноамперограмм были проведены расчеты объемной скорости осаждения. Определение константы скорости осаждения для разности потенциалов позволяет контролировать время заполнения шаблонной матрицы и высоту наноструктур. По результатам расчетов можно сделать следующий вывод: объемная скорость осаждения при одинаковой разности потенциалов постоянна и не зависит от увеличения диаметров. Прослеживается прямая зависимость увеличения времени осаждения от пористости: чем выше пористость шаблонной матрицы, тем больше требуется времени, чтобы заполнить поры, при этом объемная скорость остается постоянной (рисунок 3).

Для исследования структурных особенностей полученных наноструктур был применен метод РЭМ. На рисунке 4 а), в), д), ж) представлены изображения полученных Co – нанотрубок. Путем анализа РЭМ – изображения была определена высота нанотрубок, составившая 12 мкм,

в то время как диаметры полученных нанотрубок соответствовали диаметру пор шаблонных матриц.

Элементный состав Co – наноструктур исследовался методом ЭДА. На рисунке 4 б), г), е), з) представлены ЭДА спектры Co – нанотрубок, осажденных при различной разности потенциалов.

Атомное соотношение Co в нанотрубках составило 97,09%, 2,91% золота в спектре соответствует проводящему слою, который напыляется на шаблонную матрицу. В исследуемых образцах не обнаружено примесей кислорода или оксидных соединений Co, что свидетельствует о том, что в процессе темплейтного синтеза, а также после растворения полимерных матриц образцы не окисляются. Для более детального изучения структурных свойств и кристаллической структуры Co – нанотрубок было проведено рентгенодифрактометрическое исследование. Дифрактограммы снимались в угловом диапазоне $2\theta = 10-70^\circ$ с шагом 0.03° , с накоплением в течение

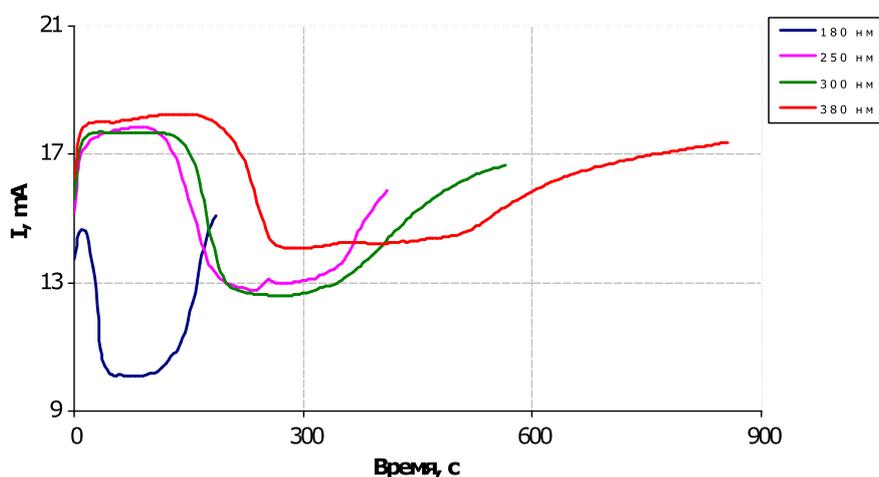


Рисунок 2 – Хроноамперограммы процесса осаждения

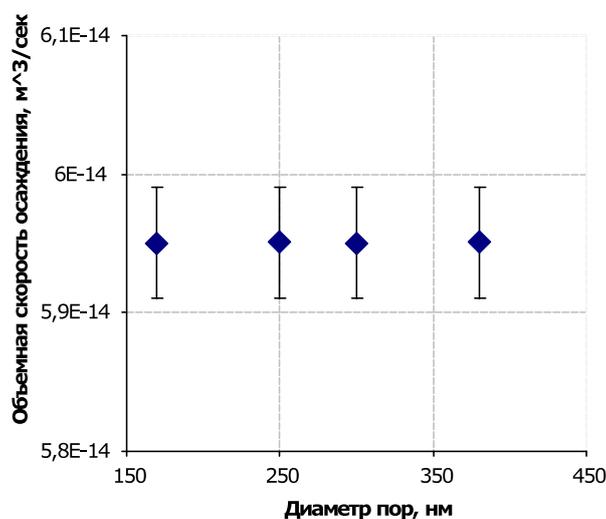


Рисунок 3 – График зависимости изменения объемной скорости от разности потенциалов

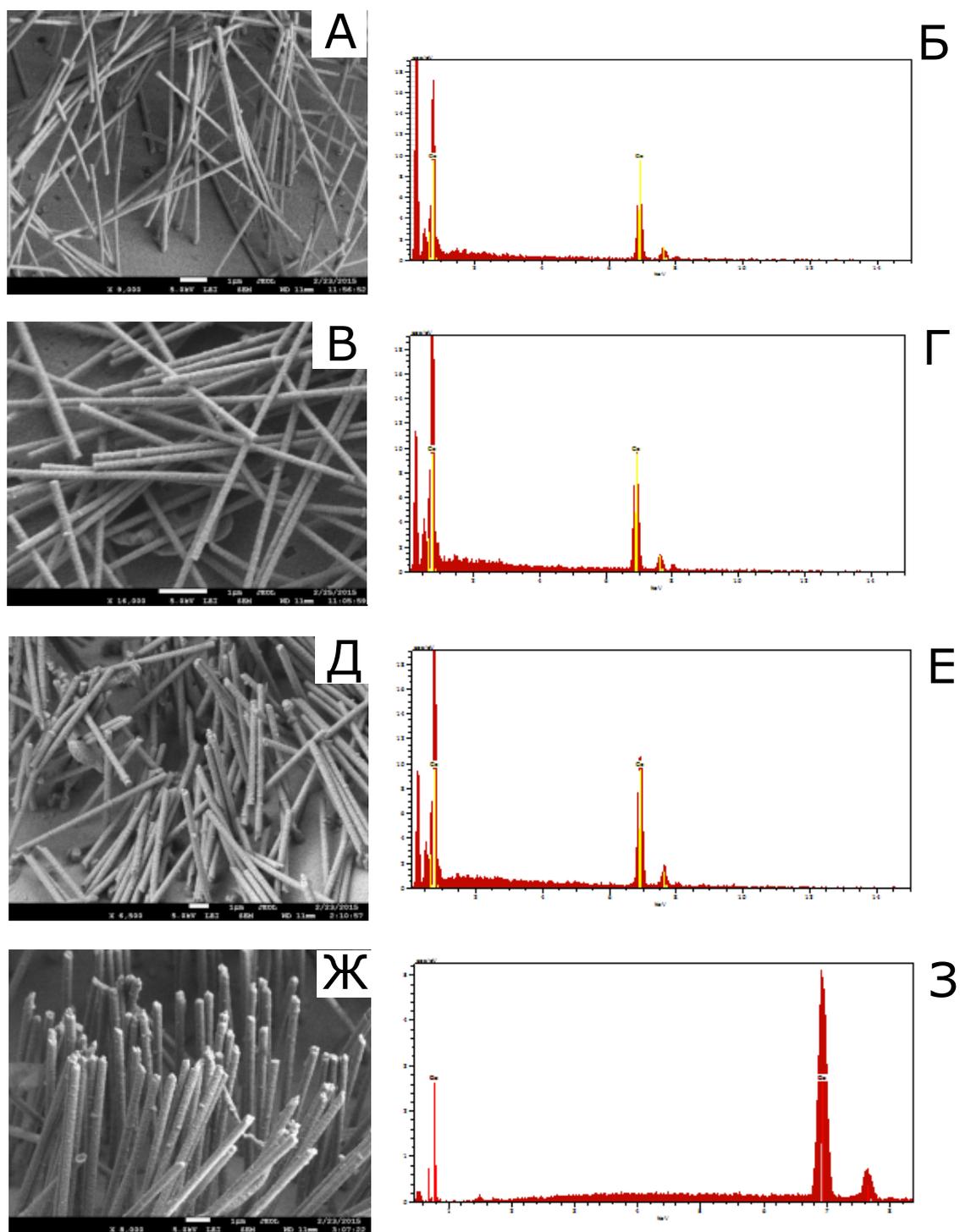


Рисунок 4 – РЭМ – изображения Co-нанотрубок - а, в, д, ж; ЭДС – спектр Co-нанотрубок - б, г, е, з

9 секунд на точку. Рентгенодифрактометрические исследования показали, что полученные образцы двухфазны, обладают ГЦК и ГП структурой с параметрами кристаллической решетки, отличающимися от эталонного значения. На рисунке 5 представлены рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов.

Согласно полученным дифрактограммам (рисунок 5) было выявлено, что с увеличением диаметра нанотрубок и, соответственно, толщины стенок в кристаллической структуре Co – нанотрубок, интенсивность фазы ГП α -Co (002) и (101) (пики при $\approx 44^\circ$ и $\approx 52^\circ$) начинает преобладать над фазой ГЦК β -Co (111). Изменение соотношения фаз

в кристаллической структуре Co – нанотрубок приводит к изменению параметров кристаллической решетки a и c . В таблице 2 приведены рентгенометрические данные исследуемых образцов, параметры кристаллической решетки a и c , а также результаты расчетов средних размеров кристаллитов по уравнению Шерера [21].

Из полученных результатов можно сделать вывод: с увеличением диаметра пор и, соответственно, времени осаждения, размеры кристаллитов, рассчитанные по уравнению Шерера, уменьшаются, для Co – нанотрубок с диаметрами 300 и 380 нм средний размер кристаллитов составляет 16,55 нм.

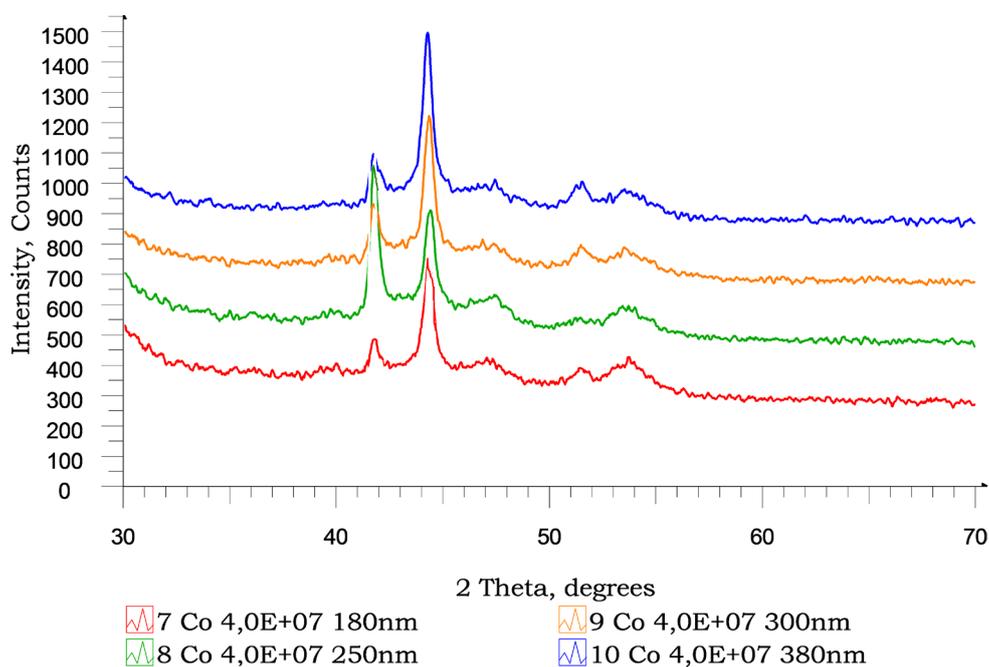


Рисунок 5 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых Co – нанотрубок

Таблица 2 – Данные расчетов средних размеров кристаллитов

Название образца	Параметры ячейки образца	2 Theta, degrees	FWHM	L, nm
Co – 180 нм	Фазы Co: β -Co ГЦК с $a = (3,5431 \pm 0,0009) \text{ \AA}$ + α -Co гексагональная примитивная с $a = (2,5108 \pm 0,0021) \text{ \AA}$ и $c = (4,0907 \pm 0,0043) \text{ \AA}$	41,732	0,400	27,80
		44,306	0,512	22,65
		47,308	0,845	14,48
		51,459	0,674	19,76
		L средн = 21,17 нм		
Co – 250 нм	Фазы Co: β -Co ГЦК с $a = (3,5419 \pm 0,0021) \text{ \AA}$ + α -Co гексагональная примитивная с $a = (2,5009 \pm 0,0028) \text{ \AA}$ и $c = (4,0794 \pm 0,0057) \text{ \AA}$	41,721	0,464	23,96
		44,354	0,580	20,01
		47,368	1,996	6,14
		51,435	0,885	15,04
		L средн = 16,29 нм		

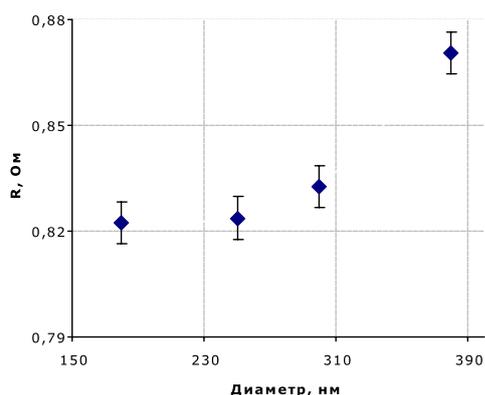


Рисунок 6 – График зависимости изменения сопротивления от диаметра Co – нанотрубок

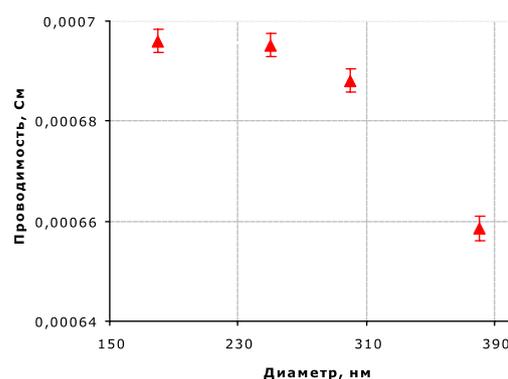


Рисунок 7 – График зависимости изменения проводимости от диаметра Co – нанотрубок

Форма проводящей электрический ток поверхности важна, так как оказывает влияние на свойства дисперсии. Форма проводящих электрический ток частиц может быть, например, игольчатая, цилиндрическая, пластинчатая, трубчатая или шаровидная. Это идеализированные формы частиц, причем фактическая форма, обусловленная изготовлением, более или менее значительно отклоняется от них. В данной работе исследовалась проводящая поверхность в форме массива идентичных полых цилиндров.

Вольтамперные характеристики снимались с массива нанотрубок площадью 1,5 см². Схема установки для измерения вольтамперных характеристик выглядит следующим образом: между двумя медными пластинами помещается образец с осажденными нанотрубками, пластины перекрывают только ту часть, где есть нанотрубки в пленке. Затем пластины подсоединяются к источнику тока с последовательным соединением амперметра. Так как шаблонные матрицы на основе ПЭТФ обладают диэлектрическими свойствами, то во всем измеряемом диапазоне напряжений матрицы не вносят вклад в ВАХ.

На рисунках 6 и 7 представлены графики зависимости изменения сопротивления и проводимости от диаметра Co – нанотрубок.

Проводимость Co – нанотрубок рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \frac{dI}{dU} \frac{l}{A}$$

где l – длина нанотрубок, A – площадь, dI/dU – тангенс угла наклона $I-U$.

Изменение проводящих свойств Co – нанотрубок может быть объяснено неоднородностью кристаллитов, образовавшихся при электрохимическом осаждении. Преобладание ГП фазы в кристаллической структуре Co – нанотрубок увеличивает количество дефектов, которые препятствуют движению электронов по трубке. В свою очередь, скорость роста наноструктур напрямую влияет на размер кристаллитов, из которых состоят трубки.

4. Заключение

В данной работе рассмотрено получение нанотрубок на основе кобальта методом темплетного синтеза. В качестве темплатов использовались трековые мембраны на основе ПЭТФ с плотностью пор 4,0E+07 и толщиной 12 мкм. Для изучения структурных характеристик полученных нанотрубок были использованы методы ЭДС, РЭМ, РСА. Атомное соотношение Co в нанотрубках составило 97,09 %, 2,91 % золота в спектре соответствует проводящему слою, который напыляется на шаблонную матрицу. Рентгенодифрактометрические исследования показали, что полученные образцы двухфазны, обладают ГЦК и ГП структурой с параметрами кристаллической решетки, отличающимися от эталонного значения. Анализ полученных дифрактограмм показал, что с увеличением диаметра нанотрубок и, соответственно, толщины стенок в кристаллической структуре Co – нанотрубок, интенсивность фазы ГП а-Co (002) и (101) (пики при $\approx 44^\circ$ и $\approx 52^\circ$) начинает преобладать над фазой ГЦК β -Co (111). Изменение соотношения фаз в кристаллической структуре Co – нанотрубок приводит к изменению параметров кристаллической решетки a и c . Изменение проводящих свойств Co – нанотрубок может быть объяснено неоднородностью кристаллитов, образовавшихся при электрохимическом осаждении. Преобладание ГП фазы в кристаллической структуре Co – нанотрубок увеличивает количество дефектов, которые препятствуют движению электронов по трубке. Скорость роста напрямую влияет на размер кристаллитов, из которых состоят трубки.

Благодарности

Данная работа была выполнена в рамках программы целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан № 561 от 07.04. 2015 г.

Список литературы

- 1 Deiss E., Holzer F., Hass O. Modeling of an electrically rechargeable alkaline Zn/air battery // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol.47. – P.3995-4010.
- 2 Wang J.G., Tian M.L., Kumar N., Mallouk T.E. Controllable template synthesis of superconducting Zn with different microstructures by electrochemical deposition // *Nano Letters*. – 2005. – Vol.5. – P.1247-1253.
- 3 X.-Z. Li et al. Template electrodeposition to cobalt-based alloys nanotube arrays // *Materials Letters*. – 2009. – Vol.63. – P.578-580.
- 4 Zhu Y.-C., Bando Y. Preparation and photoluminescence of single-crystal zinc selenide nanowires // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Vol.372. – P.640-644.
- 5 Huczko A. Template-based synthesis of nanomaterials // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 2000. – Vol.70. – P.365-376.
- 6 Duan J., Liu J., Cornelius T.W. et al. Magnetic and optical properties of cobalt nanowires fabricated in polycarbonate ion-track templates // *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms*. – 2009. – Vol.267. – P. 2567-2570.
- 7 Sanchez-Barriga J., Lucas M., Rivero G. et al. Magneto-electrolysis of Co nanowire arrays grown in a track-etched polycarbonate membrane // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol.312. – P. 99-106.
- 8 Yavuz H., Kaygili O. The effect of gamma-ray irradiation on the electrical conductivity of Cu₂PbO glasses // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2011. – Vol.166. – P.100-103.
- 9 Vivas L. G., Ivanov Y. P., Trabada D. G., Proenca M. P., Chubykalo-Fesenko O., Vázquez M. Magnetic properties of Co nanopillar arrays prepared from alumina templates // *Nanotechnology*. – 2013. – Vol.24. – #105703.
- 10 Qin J., Nogués J., Mikhaylova M., Roig A., Muñoz J. S., Muhammed M. Differences in the magnetic properties of Co, Fe, and Ni 250-300 nm wide nanowires electrodeposited in amorphous anodized alumina templates // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol.17. – P.1829-1834.
- 11 Zhou D., Wang T., Zhu M. G., Guo Z. H., Li W., Li F. S. Magnetic interaction in FeCo alloy nanotube array // *Journal of Magnetism*. – 2011. – Vol.16. – P.413-416.
- 12 Ohgai T., Hoffer X., Fabian A., Gravier L., Ansermet J. P. Electrochemical synthesis and magnetoresistance properties of Ni, Co and Co/Cu nanowires in a nanoporous anodic oxide layer on metallic aluminium // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – Vol.13. – P.2530-2534.
- 13 Rawtani D., Sajan T.R., Agrawal Y.K. Emerging strategies for synthesis and manipulation of nanowires: a review // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2015. – Vol.40. – P.177-187.
- 14 Sarkar J., Khan G.G., Basumallick A. Nanowires. Properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template // *Bulletin of Materials Science*. – 2007. – Vol.30. – P.271-290.
- 15 Dave S.R., Gao X. Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*. – 2009. – Vol.1. – P.583-609.
- 16 Liao S.-H., Chen K.-L., Wang C.-M., Chieh J.-J., Horng H.-E., Wang L.-M., Wu C., Yang H.-C. Using bio-functionalized magnetic nanoparticles and dynamic nuclear magnetic resonance to characterize the time-dependent spin-spin relaxation time for sensitive bio-detection // *Sensors*. – 2014. – Vol.14. – P.21409-21417.
- 17 Mitchell D.T., Lee S.B., Martin C.R. Smart nanotubes for bio-separations and biocatalysis // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol.124 – P.11864-11865.
- 18 Yen S.K., Padmanabhan P., Selvan S.T. Multifunctional iron oxide nanoparticles for diagnostics, therapy and macromolecule delivery // *Theranostics*. – 2013. – Vol.3. – P.986-1003.
- 19 Kalska-Szostko B., Orzechowska E., Wykowska U. Organophosphorous modifications of multifunctional magnetic nanowires // *Colloids And Surfaces B-Biointerfaces*. – 2013. – Vol.111. – P.509-516.
- 20 Hua Z., Yang S., Huang H., Lv L., Lu M., Gu B., Du Y. Metal nanotubes prepared by a sol-gel method followed by a hydrogen reduction procedure // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol.17. – P.5106-5110.
- 21 Langford J.I., Wilson A.J.C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size // *Journal of Applied Crystallography*. – 1978. – Vol.11. – P.102-113.

References

- 1 Deiss E, Holzer F, Hass O (2002) *Electrochim Acta* 47:3995–4010. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00316-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00316-X)
- 2 Wang JG, Tian ML, Kumar N, Mallouk TE (2005) *Nano Lett* 5:1247-1253. <http://dx.doi.org/10.1021/nl050918u>
- 3 X-Z Li (2009) *Mater Lett* 63:578-580. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.12.002>
- 4 Zhu YC, Bando Y (2003) *Chem Phys Lett* 372:640-644. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01197-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01197-7)

- 5 Huczko A (2000) *Appl Phys A-Mater* 70:365-376. <http://dx.doi.org/10.1007/s003390000440>
- 6 Duan J, Liu J, Cornelius TW et al (2009) *Nucl Instrum Meth B* 267:2567-2570 <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2009.05.015>
- 7 Sanchez-Barriga J, Lucas M, Rivero G et al (2007) *J Magn Magn Mater* 312:99-106 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.09.020>
- 8 Yavuz H, Kaygili O (2011) *Radiat Eff Defect S* 166:100-103. <http://dx.doi.org/10.1080/10420150.2010.507671>
- 9 Vivas LG, Ivanov YP, Trabada DG, Proenca MP, Chubykalo-Fesenko O, Vázquez M (2013) *Nanotechnology* 24:105703. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/10/105703>
- 10 Qin J, Nogués J, Mikhaylova M, Roig A, Muñoz JS, Muhammed (2005) *Chem Mater* 17:1829-1834. <http://dx.doi.org/10.1021/cm047870q>
- 11 Zhou D, Wang T, Zhu MG, Guo ZH, Li W, Li FS (2011) *Journal of Magnetism* 16:413-416. <http://dx.doi.org/10.4283/JMAG.2011.16.4.413>
- 12 Ohgai T, Hoffer X, Fabian A, Gravier L, Ansermet JP (2003) *J Mater Chem* 13:2530-2534. <http://dx.doi.org/10.1039/b306581b>
- 13 Rawtani D, Sajjan TR, Agrawal YK (2015) *Rev Adv Mater Sci* 40:177-187.
- 14 Sarkar J, Khan GG, Basumallick A. (2007) *Bull Mater Sci* 30:271-290. <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-007-0047-0>
- 15 Dave SR, Gao X. (2009) *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology* 1:583-609. <http://dx.doi.org/10.1002/wnan.051>.
- 16 Liao SH, Chen KL, Wang CM, Chieh JJ, Horng HE, Wang LM, Wu C, Yang HC (2014) *Sensors* 14:21409-21417. <http://dx.doi.org/10.3390/s141121409>
- 17 Mitchell DT, Lee SB, Martin CR (2002) *J Am Chem Soc* 124:11864-11865. <http://dx.doi.org/10.1021/ja027247b>
- 18 Yen SK, Padmanabhan P, Selvan ST (2013) *Theranostics* 3:986-1003. <http://dx.doi.org/10.7150/thno.4827>
- 19 Kalska-Szostko B, Orzechowska E, Wykowska U. (2013) *Colloid Surface B* 111:509-516. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.05.033>
- 20 Hua Z, Yang S, Huang H, Lv L, Lu M, Gu B, Du Y (2006) *Nanotechnology* 17:5106-5110. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/17/20/011>
- 21 Langford JJ, Wilson AJC. (1978) *J Appl Cryst* 11:102-113. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889878012844>