

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ  
РЕАГЕНТОВ НА РАЗМЕРНЫЕ И  
СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ  
ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА КОБАЛЬТА**

А.В. Блинов, И.М. Шевченко, М.А. Пирогов, А.А. Гвозденко, А.Б. Голик,  
П.С. Леонтьев

*ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»  
355017, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, 1  
pirogov.m.2002@gmail.com*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.039

**Аннотация:** В рамках данной работы проведено исследование влияния мольного соотношения на размерные и структурные характеристики наночастиц гексацианоферрата кобальта. Синтез проводили химическим методом в водной среде с использованием гексацианоферрата калия и нитрата кобальта. В результате исследования образцов методом динамического рассеяния света получены значения гидродинамического радиуса наночастиц. Установлено, что минимальным размером ( $R = 76$  нм) обладает образец с мольным соотношением  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2 = 4 : 1$ . С помощью растровой электронной микроскопии установлено, что образцы гексацианоферрата кобальта представляют собой агрегаты неправильной формы, состоящие из наночастиц диаметром от 50 до 150 нм. В результате рентгенофазового анализа установлено, что образцы обладают гранцентрированной кубической кристаллической решеткой ( $Fm\bar{3}m$ ). По уравнению Дебая-Шеррера, средний размер кристаллитов в образцах составляет от 17 до 20 нм.

*Ключевые слова:* гексацианоферраты переходных металлов, гексацианоферрат кобальта, нитрат кобальта, сканирующая электронная микроскопия, динамическое рассеяние света, порошковая дифрактометрия, гидродинамический радиус.

## 1. Введение

Гексацианоферраты переходных металлов имеют широкий потенциал применения в различных отраслях науки и промышленности. Гексацианоферраты переходных металлов, в частности, никеля, железа, кобальта, цинка, обладают электронной или ионной проводимостью, ионообменной и окислительно-восстановительной способностью, электролитической активностью и др. [1]. Гексацианоферраты  $d$ -элементов активно используются в качестве сорбентов для очистки сточных вод от различных веществ, например, цезий, медь, серебро, индий, галлий и другие [2-6]. Наибольшее внимание учёных сконцентрировано на разработке различных сенсоров или электродов на основе гексацианоферратов. Ряд исследований направлен на разработку сенсоров для измерения концентрации пероксида водорода на основе гексацианоферратов трёхэлектродного сенсора, модифицированного гексацианоферратом железа [7-11]. Полученные сенсоры позволяют определять концентрацию пероксида водорода в диапазоне от 0,1 до

1 ммоль/л, а также обладают высокой чувствительностью и низкой стоимостью.

Другим направлением использования гексацианоферратов является определение различных органических соединений, таких как углеводы, антиоксиданты, аминокислоты и так далее [12-15]. В работе [16] описан процесс получения электрода, модифицированного гексацианоферратом никеля, а также исследована его каталитическая активность на глюкозу. Показано, что разработанный образец позволяет определять глюкозу в диапазоне концентраций от 0,1 до 10 ммоль/л.

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния мольного соотношения реагентов на размерные и структурные характеристики наночастиц гексацианоферрата кобальта для дальнейших исследований, направленных на разработку сенсоров на его основе.

## 2. Экспериментальная часть

На первом этапе наночастицы гексацианоферрата кобальта получали химическим методом в водной среде. В качестве прекурсоров использовали гексацианоферрат калия и нитрат кобальта.

В мерных колбах на 250 см<sup>3</sup> приготовили 0,05 М раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$  и 0,05 М раствор  $Co(NO_3)_2$ . Далее при комнатной температуре осуществляли смешивание вышеуказанных рабочих растворов в мольных соотношениях, представленных в Таблице 1.

Таблица 1. Синтез образцов гексацианоферрата кобальта.

№	Мольное соотношение	№	Мольное соотношение
1	32 : 1	7	1 : 2
2	16 : 1	8	1 : 4
3	8 : 1	9	1 : 8
4	4 : 1	10	1 : 16
5	2 : 1	11	1 : 32
6	1 : 1		

Определение гидродинамического радиуса образцов проводили методом динамического рассеяния света на приборе «Photocor-Complex» (ООО «Антекс-97», Россия) [17, 18]. Компьютерную обработку результатов проводили с использованием программного обеспечения DynaLS.

На следующем этапе образцы отмывали методом центрифугирования. Образовавшиеся осадки высушивали при  $T = 100^\circ\text{C}$ , в течение 48 часов. Полученные образцы гексацианоферрата кобальта исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на

сканирующем электронном микроскопе «MIRA-LMN» («Tescan», Брно, Чешская Республика) [19, 20]. Образцы исследовали методом порошковой дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре «Empyrean» серии 2 [21]. С помощью порошковой дифрактометрии рассчитывался размер частиц по уравнению Дебая-Шеррера [22]:

$$d = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $d$  – средний размер кристаллов,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах  $2\theta$ ),  $\theta$  – угол дифракции (брэгговский угол).

### 3. Обсуждение результатов

В рамках проведенных исследований получена серия образцов гексацианоферрата кобальта с различным мольным соотношением  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$  (см. рис. 1).

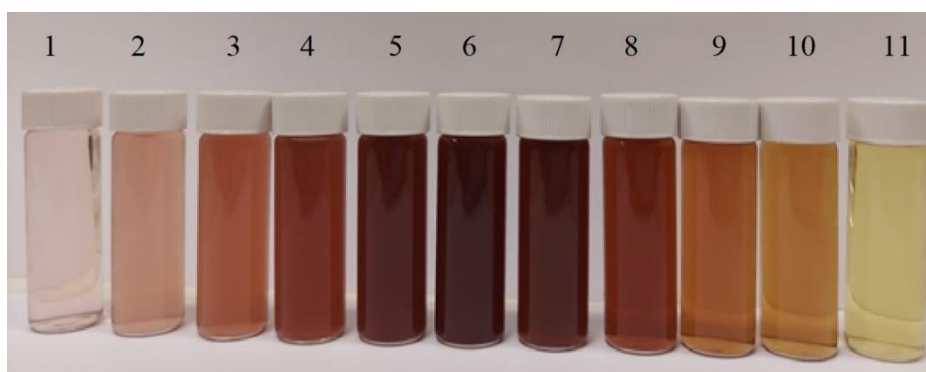


Рис. 1. Образцы гексацианоферрата кобальта с мольным соотношением  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$ : 1 – 1:32, 2 – 1:16, 3 – 1:8, 4 – 1:4, 5 – 1:2, 6 – 1:1, 7 – 2:1, 8 – 4:1, 9 – 8:1, 10 – 16:1, 11 – 32:1.

Анализ полученных фотографий показал, что при изменении мольного соотношения  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$  происходит значительное изменение цвета образцов. Образцы с мольным соотношением  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2 = 1:32$  и  $1:16$  имеют светло-розовый и розовый цвет, соответственно, которые характерны для растворов  $Co(NO_3)_2$ . Образец с мольным соотношением  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2 = 32:1$  имеет светло-желтую окраску, которая характерна для растворов  $K_3[Fe(CN)_6]$ . При других молярных соотношениях цвет образцов не характерен для растворов гексацианоферрата калия и нитрата кобальта, что свидетельствует о формировании гексацианоферрата кобальта. Наиболее интенсивный цвет

растворов наблюдается у образцов с мольными соотношениями  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$  от 4:1 до 1:4.

В результате измерения гидродинамического радиуса методом динамического рассеяния света получены гистограммы распределения гидродинамического радиуса частиц в образцах гексацианоферрата кобальта. Зависимость среднего гидродинамического радиуса частиц от мольного соотношения  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$  и гистограмма распределения гидродинамического радиуса частиц в одном из полученных образцов представлены на рис. 2, 3.

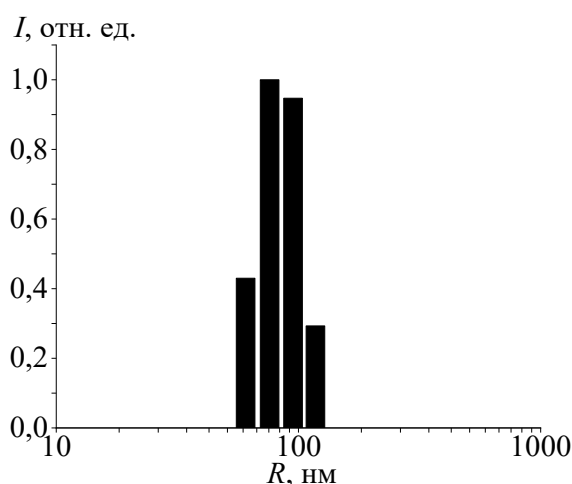


Рис. 2. Гистограмма распределения гидродинамического радиуса частиц в образце с мольным соотношением  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2 = 4:1$ .

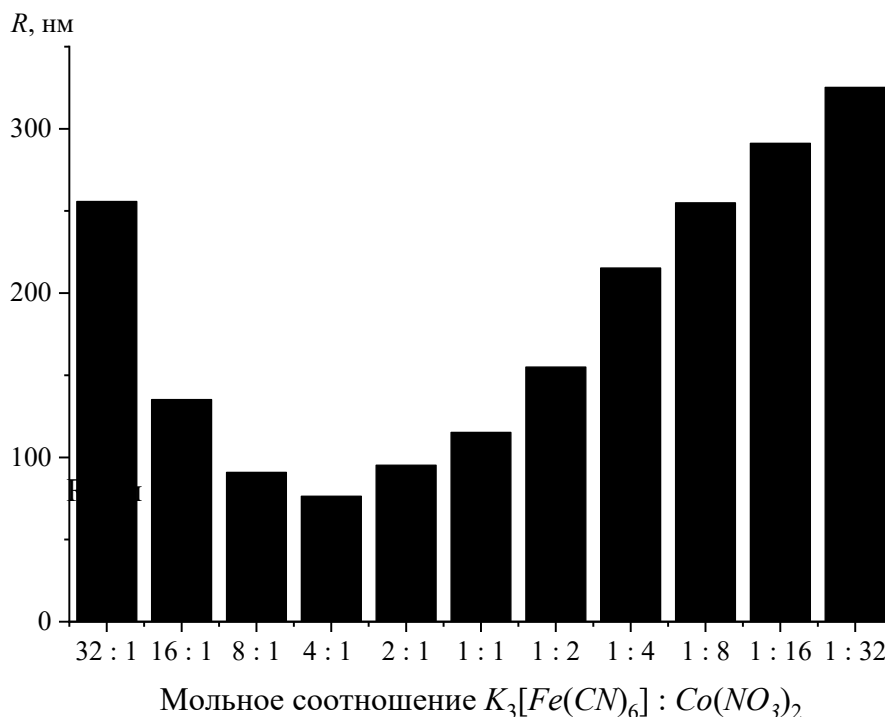


Рис. 3. График зависимости гидродинамического радиуса частицы от мольного соотношения  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$ .

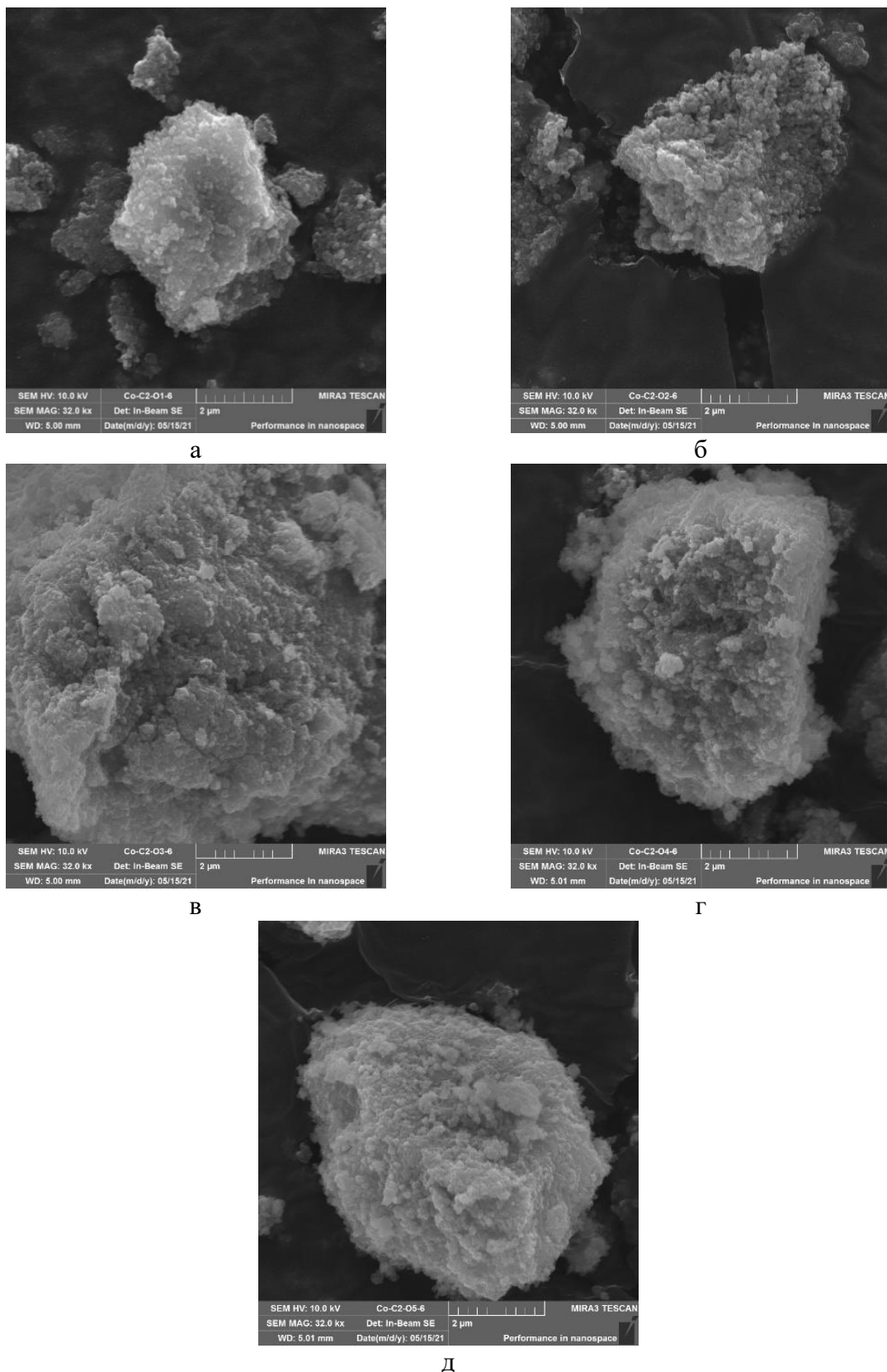


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии образцов гексацианоферрата кобальта с различными мольными соотношениями  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$ : а – 4:1, б – 2:1, в – 1:1, г – 1:2, д – 1:4.

Анализ полученных гистограмм показал, что все образцы имеют мономодальное распределение по размерам. Как видно из рис. 3, зависимость среднего гидродинамического радиуса наночастиц гексацианоферрата кобальта от мольного соотношения  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$  носит нелинейный характер. Минимальный гидродинамический радиус наблюдается в образце с мольным соотношением  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2 = 4:1$  ( $R = 76$  нм), гистограмма распределения гидродинамического радиуса которого представлена на рис. 2. В соответствии с правилом Фаянса-Панета, при данном соотношении происходит насыщение потенциалообразующего слоя, состоящего из ионов  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . В результате частицы, полученные при данном соотношении, обладают меньшим размером и повышенной стабильностью. Согласно правилу Шульца-Гарди, дальнейшее повышение соотношения  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$  и, как следствие, концентрации ионов, появляющихся в результате диссоциации  $K_3[Fe(CN)_6]$ , приводит к агрегации наночастиц.

На следующем этапе образцы с мольными соотношениями  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$  от 4:1 до 1:4 исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. СЭМ-микротографии данных образцов представлены на рис. 4.

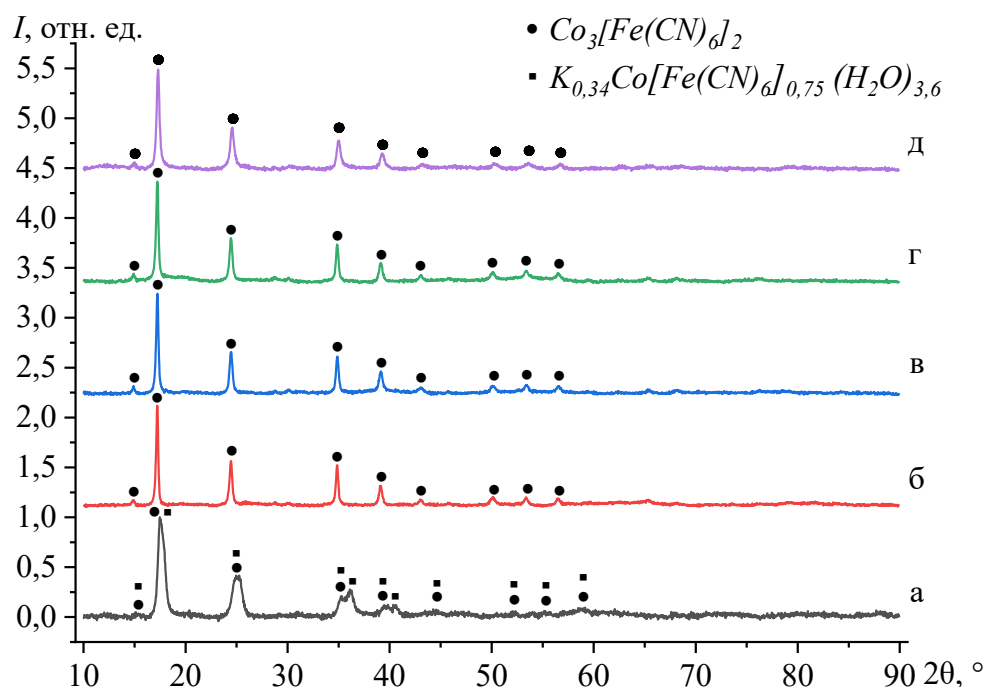


Рис. 5. Дифрактограммы образцов гексацианоферрата кобальта с различными мольными соотношениями  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$ : а – 4:1, б – 2:1, в – 1:1, г – 1:2, д – 1:4.

При анализе полученных СЭМ-микрофотографий, установлено, что поверхность образцов гексацианоферрата кобальта представлена агрегатами неправильной формы размером от 0,5 до 5 мкм, которые состоят из наночастиц диаметром от 50 до 150 нм. Полученные дифрактограммы образцов представлены на рис. 5.

Как видно из рис. 5 дифрактограммы образцов гексацианоферрата кобальта с соотношением  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$  от 4:1 до 1:4 имеют схожий характер и имеют одинаковый набор интенсивных пиков при различных углах  $2\theta$ , которые соответствуют кристаллическому гексацианоферрату кобальта с гранцентрированной кубической решеткой ( $Fm\bar{3}m$ ). Дифрактограммы образцов № 5-8 показывают кристаллическую природу образцов без примесной фазы. Средний размер кристаллитов в образцах был рассчитан с использованием уравнения Дебая-Шеррера и составил – от 17 до 20 нм. Анализ дифрактограммы образца № 4 показывает, что в образце, помимо основной фазы кристаллического гексацианоферрата кобальта с гранцентрированной кубической структурой (57%), присутствует примесная фаза смешанного цианоферрата  $K-Co$  (43%). Средний размер кристаллитов в образце № 4, рассчитанный по уравнению Дебая-Шеррера, составил 17 нм.

#### 4. Заключение

В результате проведённых исследований исследовано влияние мольного соотношения реагентов на размерные и структурные характеристики наночастиц гексацианоферрата кобальта. Получена зависимость гидродинамического радиуса образцов от мольного соотношения  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2$ , имеющая нелинейный характер с экстремумом при соотношении  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2 = 4:1$ . Установлено, что поверхность образцов гексацианоферрата кобальта представлена агрегатами неправильной формы размером от 0,5 до 5 мкм, которые состоят из наночастиц диаметром от 50 до 150 нм. Показано, что образцы с мольными соотношениями от 2:1 до 1:4 состоят из гексацианоферрата кобальта. В образце с мольным соотношением  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2 = 4:1$  помимо основной фазы кристаллического гексацианоферрата кобальта наблюдается примесная фаза смешанного цианоферрата  $K-Co$ . В результате проведенных исследований показано, что оптимальное мольное соотношение  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2 = 2:1$ . В дальнейшем планируется провести исследования, направленные на получение сенсоров на основе гексацианоферрата кобальта для определения различных органических соединений.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям)» (договор № 17164ГУ/2021 от 16.12.2021) и с использованием оборудования ЦКП Северо-Кавказского федерального университета при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF----2296.61321X0029 (соглашение № 075-15-2021-687).*

### **Библиографический список:**

1. Семенищев, В.С. Изучение физико-химических и сорбционных свойств гексацианоферратов никеля и железа по отношению к цезию / В.С. Семенищев, А.А. Пьянков, В.П. Ремез и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2020. – Т. 20. – №. 1. – С. 54-63. DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2380.
2. Nur, T. Rubidium recovery using potassium cobalt hexacyanoferrate sorbent / T. Nur, G. Naidu, P. Loganathan et al. // Desalination and Water Treatment. – 2016. – V. 57. – I. 55. – P. 26577-26585. DOI: 10.1080/19443994.2016.1185383.
3. Kolodyńska, D. Hexacyanoferrate composite sorbent in removal of anionic species from waters and waste waters / D. Kolodyńska, Z. Hubicki, B. Kubica // Separation Science and Technology. – 2012. – V. 47. – I. 9. – P. 1361-1368. DOI: 10.1080/01496395.2012.672525.
4. Vrtoch, E. Sorption of cesium from water solutions on potassium nickel hexacyanoferrate-modified Agaricus bisporus mushroom biomass / E. Vrtoch, M. Pipiška, M. Horník et al. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2011. – V. 287. – I. 3. – P. 853-862. DOI: 10.1007/s10967-010-0837-5.
5. Ильясова, Р.Р. Синтез и изучение сорбционных свойств субмикронного гексацианоферрата (II) железа (III) по отношению к ионам меди (II) и серебра (I) / Р.Р. Ильясова, А.А. Гилимханова, Р.А. Шакирова и др. // Химическая безопасность. – 2022. – Т. 6. – №. 1. – С. 132-147. DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21008.
6. Агатаева, А.А. Влияние нормы гексацианоферрата железа на его сорбционную способность по отношению к катионам серебра, индия и галлия / А.А. Агатаева, У.Ж. Джусипбеков, Р.М. Чернякова и др. // Химический журнал Казахстана. – 2021. – №. 4 (76). – С. 5-14.
7. Пат. 2703316 С1, Российская Федерация МПК C25D 9/04. Способ изготовления высокостабильного покрытия сенсора на пероксид водорода / Е.В. Карпова, А.А. Галушин, Е.Е. Карякина, А.А. Карякин: заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ). – № 2018142226; заявл. 29.11.2018; опубл. 16.10.2019, Бюл. № 29. – 12 с.
8. Yang, S. A novel nonenzymatic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor based on cobalt hexacyanoferrate nanoparticles and graphene composite modified electrode / S. Yang, G. Li, G. Wang et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2015. – V. 208. – P. 593-599. DOI: 10.1016/j.snb.2014.11.055.
9. Золотухина, Е.В. Композитные материалы на основе наночастиц Берлинской лазури и полипиррола для создания высокостабильного сенсора на пероксид водорода / Е.В. Золотухина, М.А. Воротынцева, И.С. Безверхий и др. // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 444. – № 2. – С. 176-179.
10. Lisowska-Oleksiak, A. Organic-inorganic composites consisted of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and Prussian Blue analogues / A. Lisowska-Oleksiak, M. Wilamowska, V. Jasulaitienė // Electrochimica acta. – 2011. – V. 56. – I. 10. – P. 3626-3632. DOI: 10.3390/s7102446.
11. Кондратьева, Е.С. Разработка электрохимической методики определения антиоксидантной активности плазмы крови на стеклоглереде, модифицированном гексацианоферратом кобальта / Е.С. Кондратьева, А.К. Евсеев, Т.Г. Царькова // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – № 9 (114). – С. 43-47.
12. Пат. 2580288 С2, Российская Федерация МПК G01N 33/543, G01N 27/26. Способ изготовления микробиосенсора для определения глюкозы или лактата / А.А. Карякин, Е.Е. Карякина, А.В. Мокрушина, Е.А. Андреев; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «РУСЕНС». – № 2013119716/15; заявл. 29.04.2013; опубл. 10.04.2016, Бюл. № 10. – 8 с.
13. Oglou, R.C. Electrodeposited cobalt hexacyanoferrate electrode as a non-enzymatic glucose sensor under neutral conditions / R.C. Oglou, T.G.U. Ghobadi, E. Ozbay, F. Karadas // Analytica Chimica Acta. – 2021. – V. 1188. – Art. № 339188. – 11 p. DOI: 10.1016/j.aca.2021.339188.
14. Sattarahmady, N. An electrocatalytic transducer for l-cysteine detection based on cobalt hexacyanoferrate nanoparticles with a core-shell structure / N. Sattarahmady, H. Heli // Analytical biochemistry. – 2011. – V. 409. – I. 1. – P. 74-80. DOI: 10.1016/j.ab.2010.09.032.
15. Raouf, J.B. A selective sensor based on a glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes and



ruthenium oxide/hexacyanoferrate film for simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine and uric acid / J.B. Raoof, R. Ojani, M.A. Baghayeri // *Analytical Methods*. – 2011. – V. 3. – I. 10. – P. 2367-2373. DOI: 10.1039/C1AY05305A.

16. **Шайдарова, Л.Г.** Определение глюкозы по электрокаталитическому отклику графитового электрода, модифицированного пленкой гексацианоферрата (II) никеля (III) / Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Е.А. Дружина, Г.К. Будников // *Ученые записки Казанского государственного университета. Серия: Естественные науки*. – 2005. – Т. 147. – № 3. – С. 73-80.

17. **Ясная, М.А.** Определение оптимальных режимов измерения размера коллоидных частиц методами фотонно-корреляционной и акустической спектроскопии / М.А. Ясная, А.В. Блинов, А.А. Блинова и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 232-242. DOI 10.26456/pcascnn/2020.12.232.

18. **Blinov, A.V.** Analysis of the dispersed composition of milk using photon correlation spectroscopy / A.V. Blinov, A.A. Blinova, A.G. Khramtsov et al. // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2022. – V. 108. – Art. № 104414. – 9 p. DOI 10.1016/j.jfca.2022.104414.

19. **Кулешов, Д.С.** Сравнение эффективности различных детекторов сканирующего электронного микроскопа «Mira-LMN» для исследования микроструктуры наноматериалов / Д.С. Кулешов, А.В. Блинов, А.А. Блинова и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 250-262. DOI 10.26456/pcascnn/2021.13.250.

20. **Свердлик, Г.И.** Анализ методов исследования размеров наночастиц / Г.И. Свердлик, А.Ю. Атаева, А.Р. Атаев и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 358-367. DOI 10.26456/pcascnn/2021.13.358.

21. **Ларин, В.С.** Рентгеновские и мёсбауэровские исследования аморфных и кристаллизованных ферромагнитных микропроводов / В.С. Ларин, В.В. Коровушкин, А.Т. Морченко и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2016. – Вып. 8. – С. 214-224.

22. **Blinov, A.V.** Synthesis of nanosized manganese methahydroxide stabilized by cystine / A.V. Blinov, A.A. Gvozdenko, A.A. Kravtsov et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – V. 265. – Art. № 124510. – 10 p. DOI 10.1016/j.matchemphys.2021.124510.

#### References:

1. Semenishchev V.S., Pyankov A.A., Remez V.P. et al. Izuchenie fiziko-khimicheskikh i sorbtionnykh svoystv geksatsianoferratov nikelya i zheleza po otnosheniyu k tseziyu [The study of physicochemical and sorption characteristics of nickel and iron hexacyanoferrates with respect to cesium], *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2020, vol. 20, issue 1, pp. 54-63. DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2380. (In Russian)

2. Nur T., Naidu G., Loganathan P. et al. Rubidium recovery using potassium cobalt hexacyanoferrate sorbent, *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57, issue 55, pp. 26577-26585. DOI: 10.1080/19443994.2016.1185383.

3. Kołodyńska D., Hubicki Z., Kubica B. Hexacyanoferrate composite sorbent in removal of anionic species from waters and waste waters, *Separation Science and Technology*, 2012, vol. 47, issue 9, pp. 1361-1368. DOI: 10.1080/01496395.2012.672525.

4. Vrtoch L., Pipiška M., Horník M. et al. Sorption of cesium from water solutions on potassium nickel hexacyanoferrate-modified *Agaricus bisporus* mushroom biomass, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2011, vol. 287, issue 3, pp. 853-862. DOI: 10.1007/s10967-010-0837-5.

5. Ilyasova R.R., Gilimhanova A.A., Shakirova R.A. et al. Sintez i izuchenie sorbtionnykh svoystv submikronnogo geksatsianoferrata (II) zheleza (III) po otnosheniyu k ionam medi (II) i serebra (I) [Synthesis and study of sorption properties of submicron hexacyanoferrate (II) iron (III) with respect to copper (II) and silver (I) ions], *Khimicheskaya bezopasnost'* [Chemical safety], 2022, vol. 6, issue 1, pp. 132-147. DOI: 10.25514/CHS.2022.1.21008. (In Russian).

6. Agataeva A.A., Jusipbekov U.Zh., Chernyakova R.M. et al. Vliyanie normy geksatsianoferrata zheleza na ego sorbtionnyuyu sposobnost' po otnosheniyu k kationam serebra, indiya i galliya [The effect of the norm of iron hexacyanoferrate on its sorption capacity with respect to silver, indium and gallium cations], *Khimicheskii zhurnal Kazakhstana* [Chemical Journal of Kazakhstan], 2021, no. 4 (76), pp. 5-14. (In Russian).

7. Karpova E.V., Galushin A.A., Karyakina E.E., Karyakin A.A. *Sposob izgotovleniya vysokostabil'nogo pokrytiya sensora na peroksid vodoroda* [Method of manufacturing a highly stable sensor coating on hydrogen peroxide]. Patent RF, no 2703316, 2019. (In Russian).

8. Yang S., Li G., Wang G. et al. A novel nonenzymatic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor based on cobalt hexacyanoferrate nanoparticles and graphene composite modified electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, vol. 208,

pp. 593-599. DOI: 10.1016/j.snb.2014.11.055.

9. Zolotukhina E.V., Vorotyntsev M.A., Bezverkhy I.S. et al. Composite materials based on prussian blue nanoparticles and polypyrrole for design of a highly stable sensor for hydrogen peroxide, *Doklady Physical Chemistry*, 2012, vol. 444, issue 1, pp. 75-78. DOI: 10.1134/S0012501612050016.

10. Lisowska-Oleksiak A., Wilamowska M., Jasulaitienė V. Organic–inorganic composites consisted of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and Prussian Blue analogues, *Electrochimica acta*, 2011, vol. 56, issue 10, pp. 3626-3632. DOI: 10.3390/s7102446.

11. Kondrat'eva E.S., Evseev A.K., Tsarkova T.G. Razrabotka elektrokhimicheskoy metodiki opredeleniya antioksidantnoj aktivnosti plazmy krovi na stekloglgerode, modifitsirovannom gekhsatsianoferratom kobal'ta [Development of an electrochemical technique for determining the antioxidant activity of blood plasma on glass carbon modified with cobalt hexacyanoferrate], *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii [Advances in chemistry and chemical technology]*, 2010, vol. 24, issue 9(114), pp. 43-47. (In Russian).

12. Karyakin A.A., Karyakina E.E., Mokrushina A.V., Andreev E.A. *Sposob izgotovleniya mikrobiosensora dlya opredeleniya glyukozy ili laktata* [Method of manufacturing a microbiosensor for the determination of glucose or lactate]. Patent RF, no 2580288, 2016. (In Russian).

13. Oglou R.C., Ghobadi T.G.U., Ozbay E., Karadas F. Electrodeposited cobalt hexacyanoferrate electrode as a non-enzymatic glucose sensor under neutral conditions, *Analytica Chimica Acta*, 2021, vol. 1188, a rt. no. 339188, 11 p. DOI: 10.1016/j.aca.2021.339188.

14. Sattarahmady N., Heli H. An electrocatalytic transducer for l-cysteine detection based on cobalt hexacyanoferrate nanoparticles with a core–shell structure, *Analytical biochemistry*, 2011, vol. 409, issue 1, pp. 74-80. DOI: 10.1016/j.ab.2010.09.032.

15. Raoof J.B., Ojani R., Baghayeri M.A. A selective sensor based on a glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes and ruthenium oxide/hexacyanoferrate film for simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine and uric acid, *Analytical Methods*, 2011, vol. 3, issue 10, pp. 2367-2373. DOI: 10.1039/C1AY05305A.

16. Shaidarova L.G., Davletshina L.N., Druzhina E.A., Budnikov G.K. Opredelenie glyukozy po elektrokataliticheskomu otkliku grafitovogo elektroda, modifitsirovannogo plenkoj gekhsatsianoferrata (II) nikelya (III) [Glucose determination by electrocatalytic response of graphite electrode modified with nickel (III) hexacyanoferrate (II) film], *Uchenye zapiski Kazanskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki [Scientific notes of Kazan State University. Series: Natural Sciences]*, 2005, vol. 147, issue 3, pp. 73-80. (In Russian).

17. Yasnaya M.A., Blinov A.V., Blinova A.A. et al. Opredelenie optimal'nykh rezhimov izmereniya razmera kolloidnykh chastits metodami fotonno-korrelyatsionnoj i akusticheskoy spektroskopii [Determination of optimal modes for measuring the size of colloidal particles by photon-correlation spectroscopy and acoustic spectroscopy], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 232-242. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.232. (In Russian).

18. Blinov A.V., Blinova A.A., Khramtsov A.G. et al. Analysis of the dispersed composition of milk using photon correlation spectroscopy, *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, vol. 108, art. no. 104414, 9 p. . DOI: 10.1016/j.jfca.2022.104414.

19. Kuleshov D.S., Blinov A.V., Blinova A.A. et al. Sravnenie effektivnosti razlichnykh detektorov skaniruyushchego elektronnogo mikroskopa «Mira-LMH» dlya issledovaniya mikrostrukturny nanomaterialov [Comparison of the efficiency of different detectors of the scanning electronic microscope «Mira-LMH» for studying microstructure of nanomaterials], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 250-262. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.250. (In Russian).

20. Sverdlik G.I., Ataeva A.Yu., Ataev A.R. et al. Analiz metodov issledovaniya razmerov nanochastits [Analysis of methods for studying the size of nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 358-367. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.358. (In Russian).

21. Larin V.S., Korovushkin V.V., Morchenko A.T. et al. Rentgenovskie i myosbauerovskie issledovaniya amorfnykh i kristallizovannykh ferromagnitnykh mikroprovodov [X-ray and Mossbauer studies of amorphous and crystallized ferromagnetic microconductors], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2016, issue 8, pp. 214-224. (In Russian).

22. Blinov A.V., Gvozdenko A.A., Kravtsov A.A. et al. Synthesis of nanosized manganese methahydroxide stabilized by cystine, *Materials Chemistry and Physics*, 2021, vol. 265, art. no. 124510, 10 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124510. (In Russian).

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE MOLAR RATIO OF REAGENTS ON THE  
DIMENSIONAL AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF COBALT  
HEXACYANOFERRATE NANOPARTICLES**

A.V. Blinov, I.M. Shevchenko, M.A. Pirogov, A.A. Gvozdenko, A.B. Golik, P.S. Leontev

*North-Caucasian Federal University, Stavropol, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.039

**Abstract:** In this work the influence of the molar ratio on the dimensional and structural characteristics of cobalt hexacyanoferrate nanoparticles was studied. The synthesis was carried out by chemical method in an aqueous medium using potassium hexacyanoferrate and cobalt nitrate. As a result of the study of samples by the method of dynamic light scattering, the values of the hydrodynamic radius of the samples were obtained. It was found that the minimum size ( $R = 76$  nm) has a sample with a molar ratio  $K_3[Fe(CN)_6] : Co(NO_3)_2 = 4 : 1$ . Scanning electron microscopy revealed that cobalt hexacyanoferrate samples are irregularly shaped aggregates consisting of nanoparticles with a diameter of 50 to 150 nm. As a result of X-ray phase analysis, it was found that the samples have a face-centered cubic crystal structure ( $Fm\bar{3}m$ ). According to the Debye-Scherrer equation, the average size of crystallites in the samples is from 17 to 20 nm.

**Keywords:** *transition metal hexacyanoferrates, cobalt hexacyanoferrate, cobalt nitrate, scanning electron microscopy, dynamic light scattering, powder diffractometry, hydrodynamic radius.*

*Блинов Андрей Владимирович – к.т.н., доцент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»*

*Шевченко Ирина Михайловна – к.т.н., доцент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»*

*Пирогов Максим Александрович – студент 3 курса кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»*

*Гвозденко Алексей Алексеевич – ассистент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»*

*Голдик Алексей Борисович – ассистент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»*

*Леонтьев Павел Сергеевич – студент 2 курса кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»*

*Andrey V. Blinov – Ph. D., Assistant professor, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University*

*Irina M. Shevchenko – Ph. D., Assistant professor, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University*

*Maxim A. Pirogov – 3<sup>rd</sup> year student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University*

*Alexey A. Gvozdenko – Assistant, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University*

*Alexey B. Golik – Assistant, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University*

*Pavel S. Leontev – 2<sup>nd</sup> year student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University*

Поступила в редакцию/received: 15.06.2022; после рецензирования/ revised: 04.08.2022; принята/accepted 10.08.2022.