

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

© А. С. Озерин¹, А. Е. Михайлюк², Ф. С. Радченко¹, И. А. Новаков¹

¹ Волгоградский государственный технический университет,
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д. 28

² Южный научный центр РАН,
344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, д. 41
E-mail: asozezrin@vstu.ru

Поступила в Редакцию 2 октября 2021 г.

После доработки 10 января 2022 г.

Принята к публикации 30 января 2022 г.

Изучен процесс образования частиц кобальта в присутствии водорастворимых полимеров различной природы. Использование полиэтиленimina позволило получить дисперсию частиц кобальта с узким распределением по размерам. Применение полистиролсульфокислоты и поли-N-винилпирролидона привело к образованию дисперсии частиц кобальта размером 1.8–35.0 нм. В присутствии полиакриловой кислоты образуются частицы размером 3.5–19.5 нм, состоящие из оксида кобальта и металлического кобальта.

Ключевые слова: *полиэтиленimin; полиакриловая кислота; полистиролсульфокислота; поли-N-винилпирролидон; кобальт; сульфат кобальта; наночастицы*

DOI: 10.31857/S0044461822010108

Получению и исследованию свойств композитов на основе полимеров и наноразмерных частиц кобальта уделяется большое внимание в связи с широкими возможностями их применения [1]. Свойства таких композитов во многом определяются размерными характеристиками и химическим составом частиц, входящих в их состав. Одним из способов получения подобных композитов является восстановление ионов Co^{2+} в растворах полимеров. Свойства получаемых частиц металла (в частности, их размер и устойчивость получаемой дисперсии) зависят от состава реакционной смеси, в том числе от выбора полимера-стабилизатора [2].

Цель работы — исследование процесса образования частиц кобальта в присутствии полимеров-стабилизаторов — полиэтиленimina, полиакриловой кислоты, полистиролсульфокислоты и поли-N-винилпирролидона.

Экспериментальная часть

В работе использовали водный раствор 25 мас% полиакриловой кислоты [молекулярная масса

250 000, кат. номер 44669, Alfa Aesar TM Thermo Fisher (Kandel) GmbH], полиэтиленimin (молекулярная масса 25 000, кат. номер 40872-7, Sigma-Aldrich), полистиролсульфокислоту [молекулярная масса 300 000, кат. номер 45049, Alfa Aesar TM Thermo Fisher (Kandel) GmbH], поли-N-винилпирролидон (молекулярная масса 360 000, кат. номер PVP360, Sigma-Aldrich), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, кат. номер C6768, Sigma-Aldrich), NaBH_4 (99%, кат. номер 480886, Sigma-Aldrich).

В качестве растворителя для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, полученную перегонкой кипячением при нормальных условиях с последующим пропусканием через установку для получения особо чистой воды «Водолей» (ООО «НПП Химэлектроника»).

Спектрофотометрическое исследование водных растворов смесей полимеров ($0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и CoSO_4 ($0.002 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) проводили с помощью спектрофотометра Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies, Inc.) и кварцевой кюветы с толщиной поглощающего слоя 1.0 см.

Получение частиц кобальта в присутствии полимеров проводили восстановлением Co^{2+} NaBH_4 , внося

при интенсивном перемешивании свежеприготовленный раствор NaBH_4 ($0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в раствор смеси полимера ($0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и CoSO_4 ($0.002 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). После введения восстановителя перемешивание продолжали до прекращения выделения газа.

Размерные характеристики полученных образцов дисперсий частиц определяли непосредственно после получения с помощью электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA (Carl Zeiss MicroImaging GmbH) при ускоряющем напряжении 100 кВ и с разрешающей способностью 0.2–0.3 нм. Каплю исследуемой дисперсии помещали на подложку из формвара и высушивали при комнатной температуре. Для определения среднего размера частиц и анализа дифрактограмм дисперсий частиц использовали программный комплекс ImageJ,* обрабатывали выборку из 500–600 частиц.

Обсуждение результатов

В зависимости от способности полимера к комплексообразованию с ионами металлов и соотношения концентраций реагентов (концентрация мономерных звеньев к концентрации ионов металла) возможно образование частиц металлов либо во всем объеме реакционного раствора, либо преимущественно внутри макромолекул полимера (получение частиц в «нанореакторах» [3]).

В работах [4–7] были изучены процессы взаимодействия полиэтиленимина, полиакриловой кислоты, полистиролсульфоокислоты и поли-N-винилпирролидона с ионами Co^{2+} в водных растворах. Исследования показали, что полиэтиленимин образует комплексы с ионами Co^{2+} в широком интервале мольных соотношении компонентов, оптимальным условием образования комплекса полиэтиленимина с ионами Co^{2+} является использование реагентов в соотношении [звено полимера]/ $[\text{Co}^{2+}] = 5$ [4]. Полиакриловая кислота, полистиролсульфоокислота и поли-N-винилпирролидон в водных растворах не образуют комплексов с ионами кобальта [5–7]. Таким образом, для получения частиц кобальта в присутствии полимеров в работе использовали смеси с мольным отношением реагентов [звено полимера]/ $[\text{Co}^{2+}] = 5$.

Дисперсия частиц кобальта, полученная с использованием в качестве прекурсора комплекса полиэтиленимина с ионами Co^{2+} , представляет собой совокупность малых частиц размером 2.2–2.5 нм (рис. 1) и характеризуется узким распределением частиц по

размерам. Полученный результат можно объяснить образованием частиц кобальта не в объеме раствора, а в «нанореакторах». Использование полиакриловой кислоты в качестве стабилизатора получаемых частиц привело к формированию частиц кобальта размерами 3.5–19.5 нм (рис. 1). Такой результат может быть объяснен тем, что прекурсором для образования частиц кобальта является комплекс полиакриловой кислоты с частицами $\text{Co}(\text{OH})_2$. Использование в качестве стабилизатора полистиролсульфоокислоты привело к образованию частиц кобальта размерами 1.8–32.0 нм, а в случае поли-N-винилпирролидона — частиц кобальта размерами 2.0–35.0 нм (рис. 1).

На картинах электронной дифракции от дисперсий частиц, полученных в присутствии полиэтиленимина, полистиролсульфоокислоты и поли-N-винилпирролидона (рис. 1), положение дифракционных колец одинаково, может быть отнесено к гексагональной плотноупакованной решетке кобальта. Дифракционные кольца соответствуют межплоскостным расстояниям 1.94 и 1.16 Å, что хорошо согласуется с межплоскостными расстояниями 1.92 и 1.14 Å кристаллической решетки кобальта.**

На дифрактограмме дисперсии частиц, полученных в присутствии полистиролсульфоокислоты, можно выделить дополнительное дифракционное кольцо (рис. 1). Ширина дифракционного кольца не позволяет количественно оценить величину межплоскостного расстояния и может быть объяснена дифракцией от подложки.

На дифрактограмме дисперсии, полученной в присутствии полиакриловой кислоты (рис. 1), определяются два дифракционных кольца. Первое соответствует межплоскостному расстоянию 2.15 Å, а второе — 1.12 Å, что хорошо согласуется со значением межплоскостного расстояния 2.12 Å для CoO^{***} и 1.14 Å для гексагональной плотноупакованной решетки кобальта. Наличие рефлексов CoO на дифрактограмме дисперсии, полученной в присутствии полиакриловой кислоты, согласуется с тем, что в результате взаимодействия полиакриловой кислоты и CoSO_4 образуется комплекс между макромолекулами полиакриловой кислоты и частицами $\text{Co}(\text{OH})_2$.

При добавлении NaBH_4 процесс восстановления начинается на поверхности частиц $\text{Co}(\text{OH})_2$. Можно предположить, что образуются частицы со структу-

** Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. С. 485.

*** Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. С. 488.

* <https://wsr.imagej.net/distros/win/ij153-win-java8.zip>

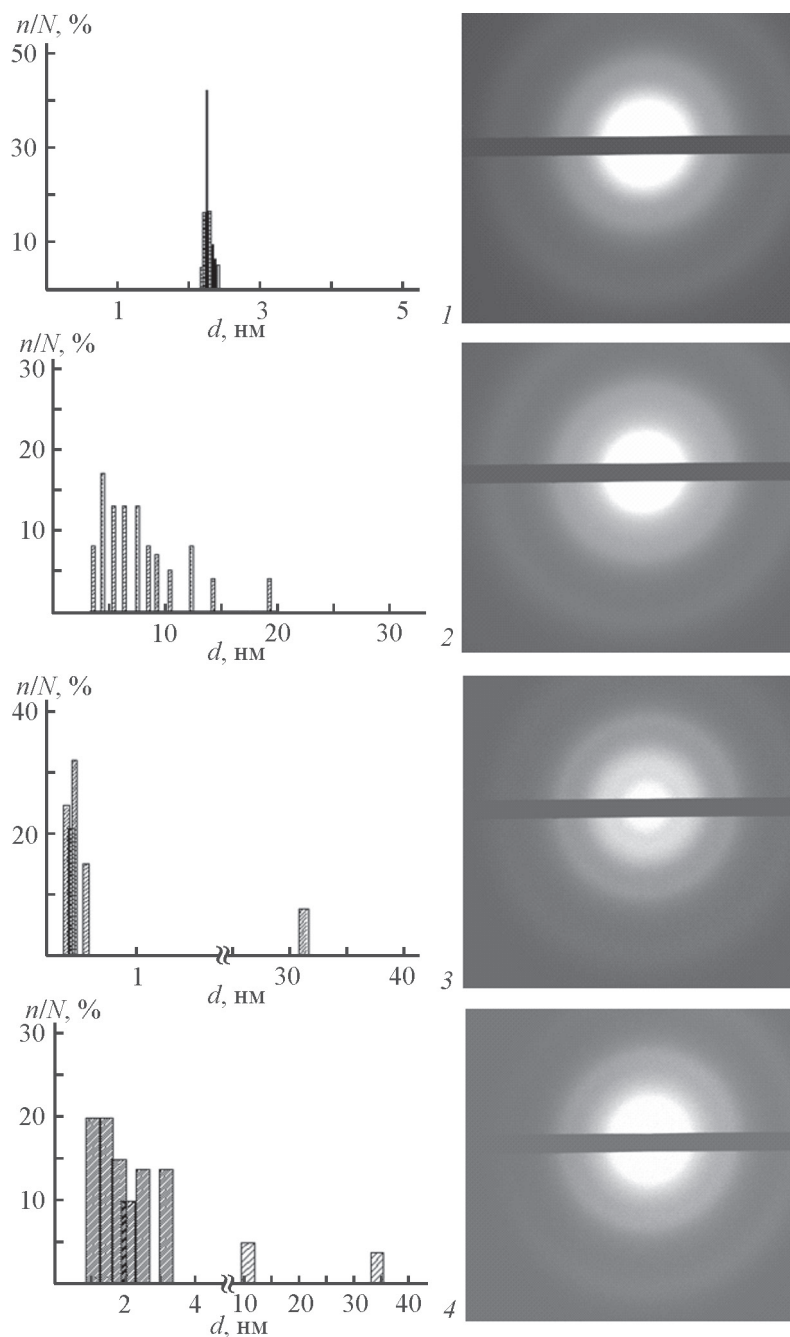


Рис. 1. Численное распределение частиц по размерам и дифрактограммы дисперсий, полученных в смеси 0.02 М CoSO_4 и 0.01 М полимеров: полиэтиленимина (1), полиакриловой кислоты (2), полистиролсульфокислоты (3), поли-N-винилпирролидона (4).

рой ядро–оболочка, где ядро — частица $\text{Co}(\text{OH})_2$, а оболочка — металлический кобальт.

Полученная в присутствии полиэтиленимина дисперсия частиц кобальта была проанализирована на устойчивость к агрегации во времени (рис. 2). Спектр поглощения дисперсии частиц кобальта, полученных в присутствии полиэтиленимина, характеризуется наличием плеча оптической плотности в интервале

длин волн 315–450 нм и максимумом в интервале длин волн 520–600 нм. После выдерживания полученной дисперсии частиц в течение 1 сут в спектре поглощения присутствует только максимум в интервале длин волн 300–350 нм, что характерно для спектров поглощения водных растворов комплексов полиэтиленимина с ионами кобальта. Вероятно, макромолекулы полиэтиленимина, адсорбируясь на

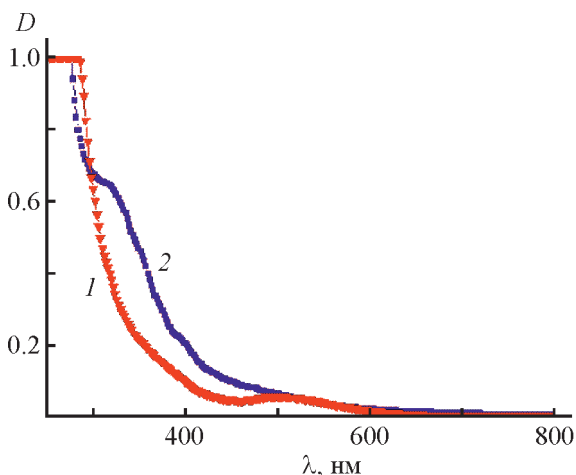


Рис. 2. Спектры поглощения водного раствора смеси 0.01 М полиэтиленимина и 0.002 М CoSO_4 сразу после добавления NaBH_4 (1) и спустя 1 сут (2).

поверхности частиц кобальта размером 2.2 нм, разрушают их.

Частицы, полученные в присутствии полиакриловой кислоты, полистиролсульфонокислоты и поли-N-винилпирролидона, неустойчивы во времени. Уже через 1 ч начинают образовываться агрегаты, которые выпадают в осадок. Наличие соединений кобальта или частиц металлического кобальта в надосадочных жидкостях каждой смеси методом спектрофотометрии зафиксировано не было. Все полученные осадки проявляли магнитные свойства. Это может косвенно свидетельствовать о том, что осадок содержит частицы металлического кобальта.

Выводы

Восстановление ионов кобальта в присутствии полиэтиленимина приводит к последовательному протеканию следующих процессов: образованию дисперсии частиц кобальта с узким распределением по размерам и средним размером частиц кобальта 2.2–2.5 нм, формированию комплекса полимер–частица кобальта, разрушению частиц кобальта и образованию комплекса полимер– Co^{2+} . Использование полиакриловой кислоты приводит к изменению химического состава и размера получаемых частиц. Поли-N-винилпирролидон и полистиролсульфонокислота в своей структуре содержат большие функциональные группы, что, вероятно, способствует получению частиц кобальта размером 1.8–5.0 нм. Взаимодействие этих полимеров с получаемыми частицами кобальта приводит к образованию нерастворимого в воде комплекса полимер–частица кобальта.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Южного научного центра Российской академии наук на 2022 г.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. С. Озерин синтезировал комплекс полиэтиленимина с ионами кобальта и получал частицы кобальта с использованием комплекса; А. Е. Михайлюк получала частицы кобальта в присутствии полиакриловой кислоты и полистиролсульфонокислоты, исследовала растворы смесей полученных частиц и полимеров методом спектрофотометрии; Ф. С. Радченко получал частицы кобальта в присутствии поли-N-винилпирролидона, выполнял анализ дифрактограм дисперсий частиц; И. А. Новаков поставил задачу исследования.

Информация об авторах

Озерин Александр Сергеевич, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7447-5055>

Михайлюк Алла Евгеньевна, к.т.н., РИНЦ AuthorID: 611139

Радченко Филипп Станиславович, д.х.н., доцент, РИНЦ Author ID: 418119

Новаков Иван Александрович, д.х.н., академик РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

Список литературы

- [1] *Khusnuriyalova A. F., Caporali M., Hey-Hawkins E., Sinyashin O. G., Yakhvarov D. G.* Preparation of cobalt nanoparticles // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 30. P. 3023–3047. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100367>
- [2] *Зезин А. А.* Синтез гибридных материалов в матрицах полиэлектролитов: контроль размеров и пространственной организации металлических наноструктур // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С.* 2016. Т. 58. № 1. С. 128–141. <https://doi.org/10.7868/S2308114716010131> [*Zezin A. A.* Synthesis of hybrid materials in polyelectrolyte matrixes: Control over sizes and spatial organization of metallic nanostructures // *Polym. Sci. Ser. C.* 2016. V. 58. N 1. P. 118–130. <https://doi.org/10.1134/S1811238216010136>].
- [3] *Устьякина Д. Р., Чевтаев А. С., Табуницков А. И., Озерин А. С., Радченко Ф. С., Новаков И. А.*

- Комплексы полиэтиленимина с ионами Cu^{2+} в водных растворах в качестве прекурсоров для получения наноразмерных частиц меди // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2019. Т. 61. № 3. С. 179–183.
<https://doi.org/10.1134/S230811391903015X>
[Ustyakina D. R., Chevtaev A. S., Tabunshchikov A. I., Ozerin A. S., Radchenko F. S., Novakov I. A. Polyethyleneimine with Cu^{2+} ions in aqueous solutions as precursors for obtaining copper nanoparticles // Polym. Sci. Ser. B. 2019. V. 61. P 261–265.
<https://doi.org/10.1134/S1560090419030151>].
- [4] Новаков И. А., Радченко Ф. С., Озерин А. С., Чевтаев А. С., Табуничиков А. И., Устякина Д. Р. Закономерности взаимодействия полиэтиленимина с ионами кобальт (II) и никель (II) в водных растворах // Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2019. № 5 (228). С. 74–78.
- [5] Чевтаев А. С., Табуничиков А. И., Озерин А. С., Радченко Ф. С., Новаков И. А. Взаимодействие полиакриловой кислоты с ионами меди, кобальта и никеля в водных растворах // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 5. С. 782–786 [Chevtaev A. S., Tabunshchikov A. I., Ozerin A. S., Radchenko F. S., Novakov I. A. Interaction of polyacrylic acid with copper, cobalt, and nickel ions in aqueous solutions // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 870–873.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220050187>].
- [6] Вишинецкая Д. М., Соколова А. С., Озерин А. С., Михайлюк А. Е., Радченко Ф. С., Новаков И. А. Закономерности взаимодействия полистиролсульфонокислоты с ионами кобальта в водных растворах // Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2021. № 5 (252). С. 61–65.
- [7] Izu N., Matsubara I., Uchida T., Itoh T., Shin W. Synthesis of spherical cobalt oxide nanoparticles by a polyol method // J. Ceram. Soc. Japan. 2017. V. 9. P. 701–704. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.17114>
-