

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В СРЕДЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРОПОЛИОЛА

© 2023 г. М. П. Кутырева^{1*}, А. Е. Бурматова¹, А. А. Ханнанов¹, В. Г. Евтюгин¹

¹ Химический институт имени А. М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: mkutyreva@mail.ru

Поступило в редакцию 30 августа 2022 г.

После доработки 30 августа 2022 г.

Принято к печати 4 октября 2022 г.

Предложена методика полиольного синтеза наночастиц кобальта CoNPs, представляющая собой высокотемпературный синтез полимер-стабилизированных металлических наночастиц в матрице сверхразветвленного полиэфирополиола четвертого поколения, который выполняет роль и восстановителя, и стабилизатора одновременно. Установлено, что восстановление соединения-предшественника CoCl_2 сверхразветвленным полиэфирополиолом происходит при 210°C. Введение в реакционную смесь щелочи NaOH позволяет понизить температуру синтеза на 50°C и приводит к смене механизма созревания CoNPs *in situ* с дигестивного механизма на механизм прямого оставальдовского созревания.

Ключевые слова: сверхразветвленный полиэфирополиол, наночастицы кобальта, полиольный метод

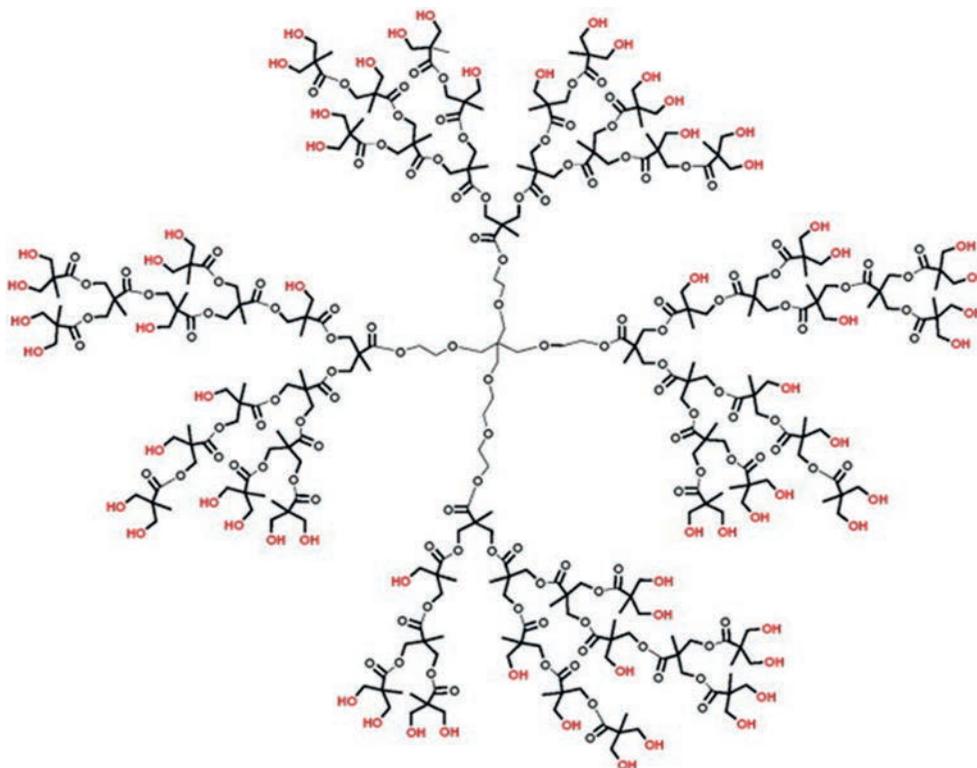
DOI: 10.31857/S0044460X23010171, **EDN:** PACNУK

Полиольный метод синтеза наночастиц представляет собой высокотемпературный синтез, в котором жидкое органическое соединение, полиол, выступает как в роли растворителя твердого предшественника – источника металлической фазы, так и восстанавливающего агента [1]. Традиционно в качестве восстановителей в данном методе синтеза используются линейные низко- и высокомолекулярные многоатомные спирты (этиленгликоль, пропиленгликоль, триметилэтиленгликоль, глицерин, углеводы и т. д.) [2–4]. Полиольный метод синтеза в своей традиционной интерпретации успешно работает для синтеза наночастиц благородных металлов – серебра и золота [5, 6]. Для синтеза наночастиц переходных 3d-металлов, в том числе магнитоактивных наночастиц, таких как железо, кобальт и их оксиды, требуется присутствие совосстановителей [7–10]. Кроме того, в большинстве случаев для успешного формирова-

ния частиц нанофазы требуются дополнительные вещества-стабилизаторы, в качестве которых выступают длинноцепочечные алкиламины, полимеры или простые анионы [11, 12]. Как правило, введение дополнительных компонентов усложняет синтетические процедуры, приводит к протеканию побочных процессов, требует дополнительной очистки продуктов реакции и может изменять магнитные характеристики наноматериалов. Поэтому поиск новых способов проведения полиольного синтеза наночастиц металлов, в том числе с использованием полиолов сложной архитектуры, как основного компонента данного процесса является актуальной фундаментальной и практически значимой задачей.

Одним из решений данной задачи является использование сверхразветвленных дендритоподобных полиэфирополиолов, которые могут стать перспективными восстановителями в полиольном

Схема 1.



методе синтеза наночастиц металлов. Сочетание высокой плотности периферических гидроксильных групп в оболочке с наличием «дендритных окон» в ядре [13] и значимая агрегационная активность полиэфиropолиолов позволяет предположить многофункциональность данного типа полимеров в ходе формирования наноразмерных металлических наночастиц [14]. Кроме того, известно, что сверхразветвленные полиэфиropолиолы различных генераций являются успешными стабилизаторами суперпарамагнитных наночастиц кобальта [15, 16].

Таким образом, целью настоящей работы является разработка методики полиольного синтеза наночастиц кобальта CoNPs с участием сверхразветвленного полиэфиropолиола и как восстановителя, и как стабилизатора одновременно.

Синтез наночастиц CoNPs проводили восстановлением соединения – предшественника, хлорида кобальта CoCl_2 , в среде сверхразветвленного полиэфиropолиола Boltorn H40 (схема 1) при нагревании. Синтез вели в отсутствие для CoNPs-1

и в присутствии NaOH для CoNPs-2. Добавление щелочи может способствовать ускорению реакции за счет увеличения скорости депротонирования полиола [17]. Для снижения вязкости расплава и увеличения скорости диффузионных процессов в качестве дополнительного растворителя добавлялся ДМСО. Процесс восстановления Co(II) сверхразветвленным полиэфиropолиолом H40 проводился при нагревании реакционной системы с шагом 5°C . При увеличении температуры для системы CoNPs-1 зафиксированы следующие цветовые переходы: синий (25°C), сине-зеленый (170°C), темно-зеленый (210°C). Стадия нагревания составила 9 ч, общее время синтеза до стабилизации цвета реакционной смеси – 14 ч. В случае синтеза CoNPs-2 с участием NaOH, введенного непосредственно перед нагреванием, аналогичные цветовые переходы наблюдались при более низких температурах: голубой при 25°C , сине-зеленый при 130°C , темно-зеленый цвет при 140°C . Для образца CoNPs-2 стадия нагревания составила 7 ч, общее время синтеза до стабилизации цвета

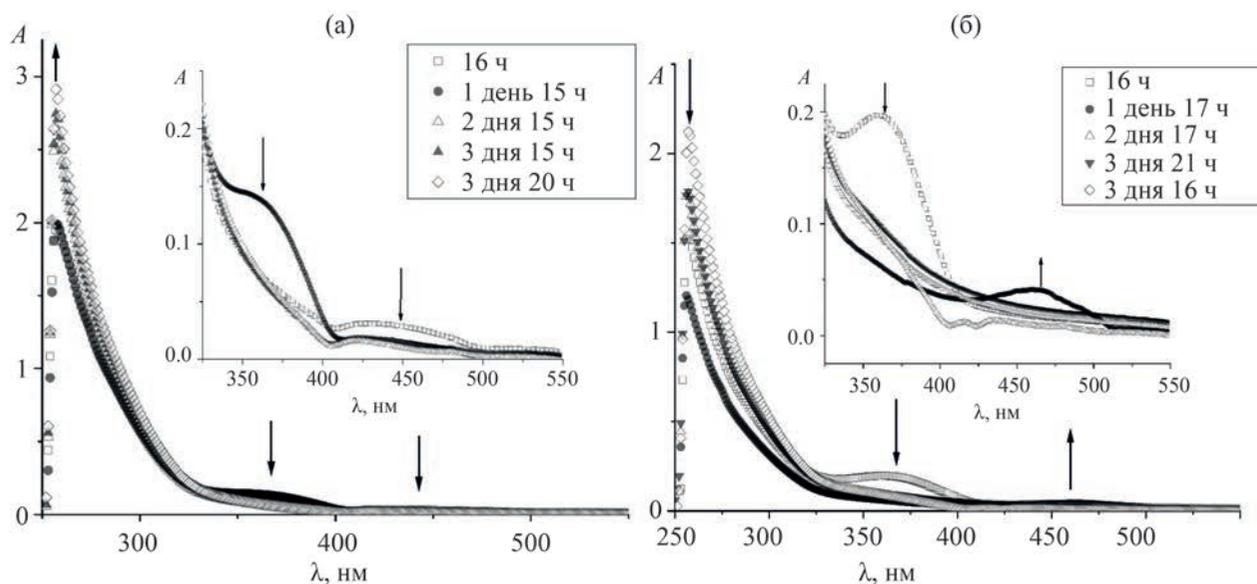


Рис. 1. Эволюция спектров поглощения золей CoNPs-1 (а), CoNPs-2 (б) *in situ*.

реакционной смеси – 14 ч. В общем случае можно предположить, что на первой стадии реакции происходит предорганизация ионов кобальта(II) в матрице полиола с формированием локализованных координационных узлов тетраэдрической геометрии. Связывание ионов Co(II) может осуществляться атомами кислорода периферических сложноэфирных и депротонированных гидроксильных групп полимера. При дальнейшем повышении температуры идет стадия восстановления с образованием полиол-стабилизированных наночастиц кобальта. Оба образца CoNPs являются коллоидно-устойчивыми золями светло- и темно-коричневого цвета для образцов CoNPs-1 и CoNPs-2 соответственно.

Дальнейший процесс созревания наночастиц *in situ* изучен методом УФ спектроскопии (рис. 1). Оптический спектр золей наночастиц кобальта обусловлен межзонными электронными переходами и резонансным поглощением плазмонных. Следует отметить, что полоса плазмонного резонанса в спектрах золей наночастиц кобальта как правило выражена слабо. В спектрах поглощения золей наночастиц CoNPs через 14 ч отсутствуют характеристические полосы поглощения CoCl_2 в ДМСО при 530 нм с плечом при 450 нм.

Наблюдаются два новых максимума при 250 и 403 нм, которые соответствуют полосам плазмонного резонанса (ППР) малоразмерных кластерных интермедиатов металлического кобальта Co^0 [18] и наночастиц оксида Co_3O_4 большего диаметра [19]. Эволюция ППР в золе CoNPs-1 в ДМСО *in situ* характеризуется уменьшением полосы ППР высокоразмерных оксидных наноагрегатов при 403 нм с одновременным увеличением интенсивности ППР малоразмерных кластерных частиц металлического кобальта Co^0 , что может указывать на дигестивный механизм созревания наночастиц кобальта. Эволюция полос плазмонного резонанса в золе CoNPs-2 в ДМСО *in situ* носит обратный характер, что позволяет предположить механизм прямого оствальдовского созревания для данного образца. Общее время стабилизации CoNPs составило 4 сут.

После окончания процесса созревания для дальнейшего исследования наночастицы CoNPs-1 и CoNPs-2 были выделены из реакционной смеси в виде смол светло-коричневого цвета. Анализ электронных спектров поглощения дисперсий в содержащих CoNPs в смеси метанол–вода (1:1) с использованием интерполяции положения полос поглощения по функции распре-

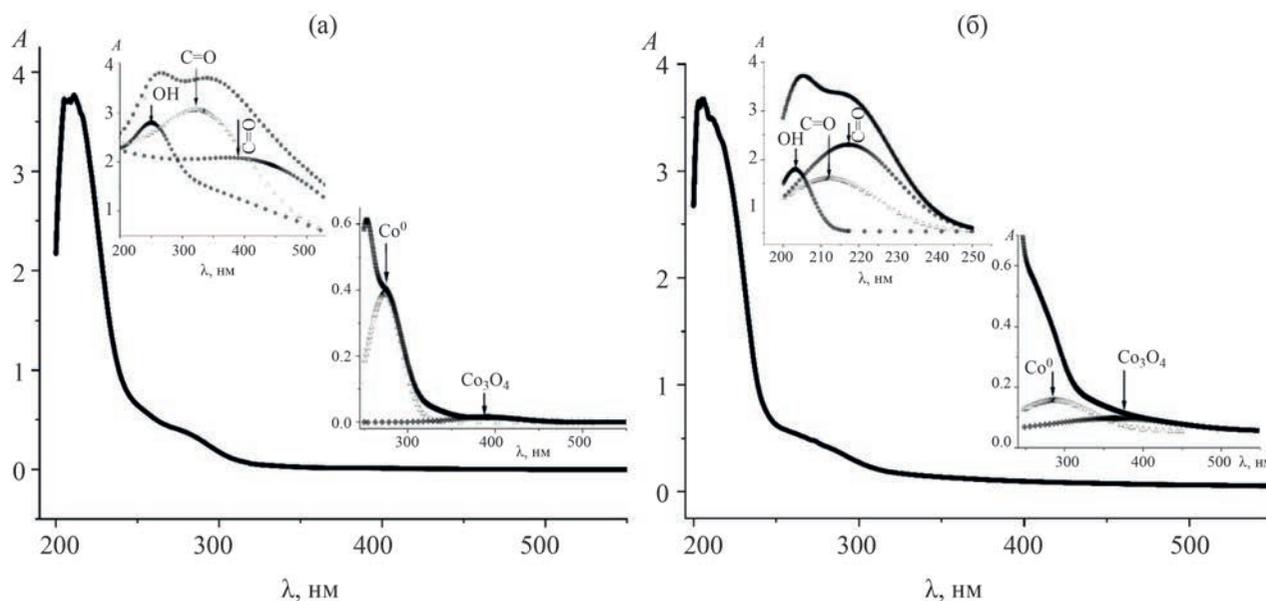


Рис. 2. Электронные спектры поглощения дисперсий индивидуальных полимер-стабилизированных наночастиц CoNPs-1 (а), CoNPs-2 (б) в смеси метанол–вода (1:1) при c_{CoNPs} 0.02 г/мл, пунктирные линии – интерполяция положения полос поглощения по функции распределения Гаусса (R^2 99.9, χ^2 3.97×10^{-5}).

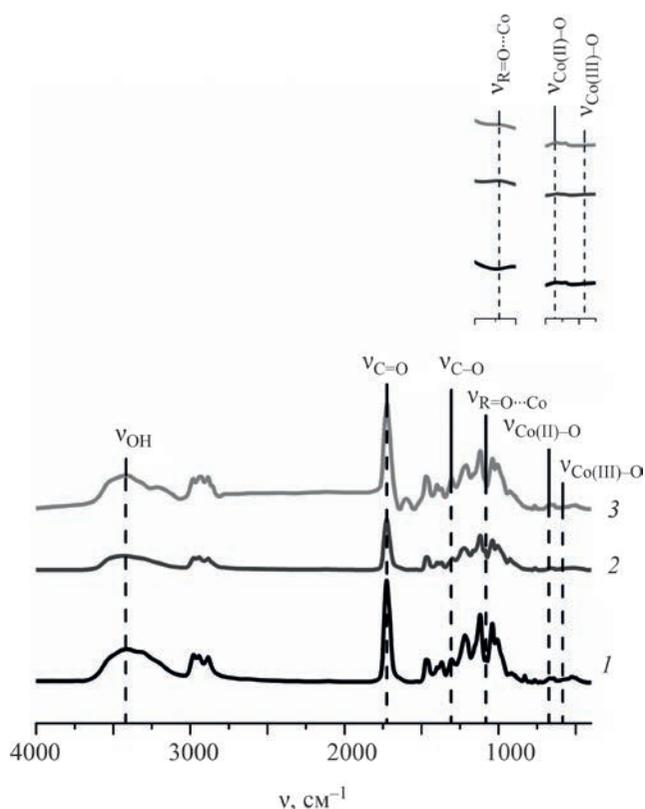


Рис. 3. ИК Фурье-спектры N40 и образцов наночастиц CoNPs-1, CoNPs-2.

деления Гаусса (рис. 2) показал, что частицы CoNPs-1 представлены низкоразмерными кластерными интермедиами ($\lambda_{\text{ППР}}$ 250 нм) и наночастицами металлического кобальта ($\lambda_{\text{ППР}}$ 273 нм) [20], а также оксидной фазой Co_3O_4 ($\lambda_{\text{ППР}}$ 396 нм); частицы CoNPs-2 представлены наночастицами металлического Co^0 ($\lambda_{\text{ППР}}$ 276 нм) и оксидов кобальта ($\lambda_{\text{ППР}}$ 390 нм). Полосы поглощения при 200–230 нм относятся к n - π^* -переходам в характеристических группах полимера-стабилизатора Н40 [21].

Центры стабилизации наночастиц кобальта в полимерной матрице Н40 установлены методом ИК Фурье-спектроскопии (рис. 3). Для обоих образцов CoNPs ИК спектры характеризуются наличием полосы поглощения 668 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями связи Co(II)-O оксида кобальта(II) [22]. Также в данных спектрах присутствует полоса на 579 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи Co(III)-O и свидетельствующая о наличии оксида Co_2O_3 в составе образцов. Полоса при 1090 см^{-1} отвечает валентным колебаниям связи $\text{Co}\cdots\text{O}-\text{H}$, и указывает на стабилизацию наночастиц за счет периферических гидроксильных групп. Данный эффект

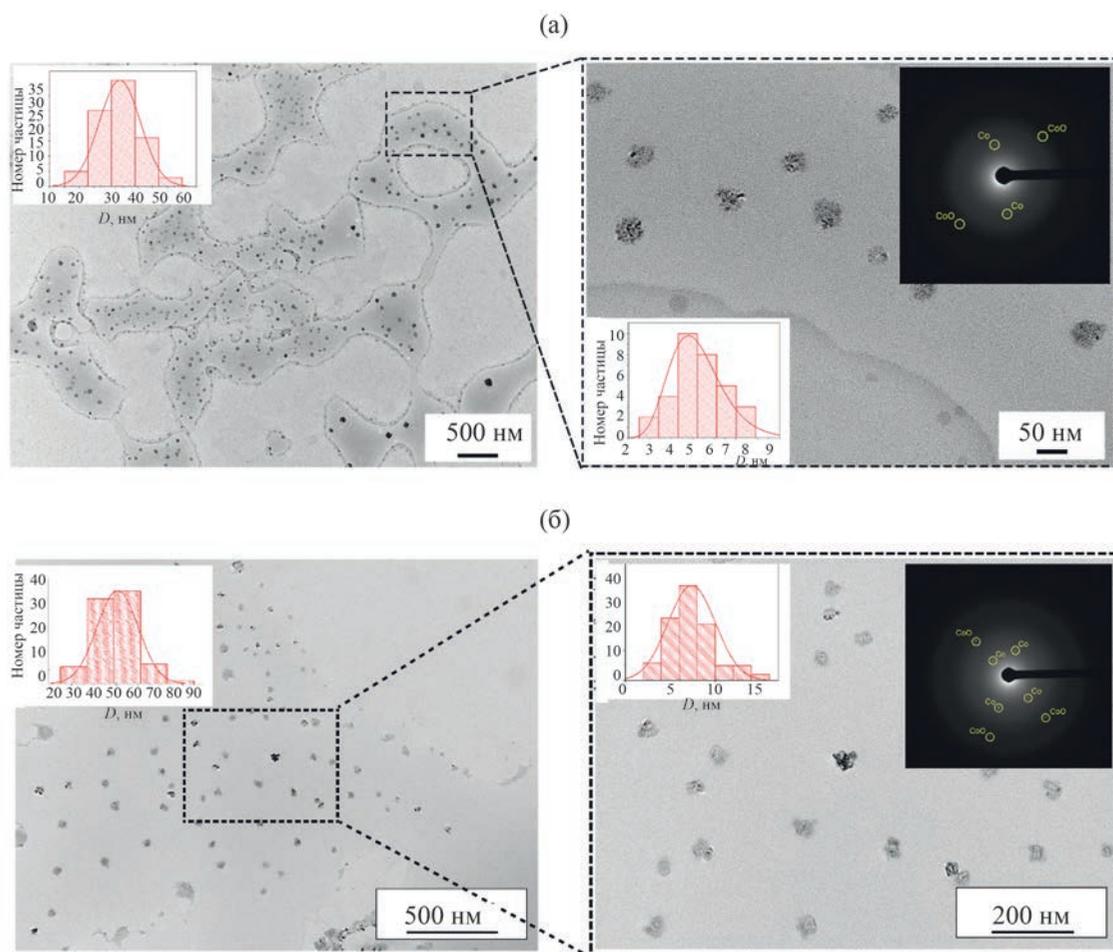


Рис. 4. ПЭМ-Изображения, распределение наночастиц по размеру и электронная дифракция CoNPs-1 (а) и CoNPs-2 (б).

подтверждается уменьшением интенсивности соответствующих полос колебаний ОН-группы полиола Н40 при 1298, 1048, 1008 cm^{-1} . Полоса при 1730 cm^{-1} уменьшается в процессе синтеза, что указывает на дополнительную стабилизацию металлической фазы за счет карбонильных групп сложноэфирного фрагмента Н40.

Морфология синтезированных наночастиц CoNPs оценена методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции (рис. 4). Образец CoNPs-1 представляет собой сфероидные полимер-композитные частицы с диаметром 35 ± 10 нм, содержащие металлические нанокластеры кобальта с диаметром 5 ± 2 нм в матрице полимера. Образец CoNPs-2 имеет идентичную морфологию, диаметр частиц составил

50 ± 10 нм, частицы металлической нанофазы – 7 ± 3 нм. Рассчитанные по данным электронной дифракции параметры межплоскостного расстояния указывают на наличие в обоих образцах металлической фазы Co^0 в ядре и CoO в оболочке ($Fm\bar{3}m$ – гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка).

Таким образом, впервые представлена методика полиольного синтеза наночастиц кобальта CoNPs, заключающаяся в восстановлении хлорида кобальта(II) в среде сверхразветвленного полиэфирополиола Boltorn Н40 при нагревании. Впервые показано, что полиэфирополиол Boltorn Н40 дендрито-подобной архитектуры может выступать и в роли восстановителя, и в роли стабилизатора наночастиц кобальта. Присутствие NaOH в реак-

ционной смеси значительно увеличивает скорость конверсии соединения – предшественника (CoCl_2). Синтезированный композитный наноматериал представляет собой сфероидные частицы, состоящие из металлической фазы со структурой ядро (Co^0)–оболочка (оксидная фаза Co_3O_4) в матрице сверхразветвленного полиэфиropолиола. Разработанная методика открывает перспективы использования полиолов сверхразветвленной архитектуры для синтеза наночастиц металлов, в том числе с потенциальной магнитной активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался дендритоподобный сверхразветвленный полиэфиropолиол Н40 [ядро – пентаэритрит, мономер – 2,2-дигидроксиметилпропановая кислота, 64 гидроксильных групп, $M_{\text{теор}} 7323$ г/моль, гидроксильное число 486 мг(КОН)/г, Sigma-Aldrich]. В качестве соединения-предшественника для синтеза наночастиц кобальта использовали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Alfa Aesar). Применяли органические растворители: ацетон, ДМСО, метанол, петролейный эфир, предварительно обезвоженные и очищенные согласно стандартным методикам [23]. В эксперименте использовалась деионизированная вода (1 класс очистки, ГОСТ 52501-2005, со следующим набором характеристик: $\Omega 18.2$ М $\Omega \times \text{cm}$ при 25°C, $\chi 0.055$ мкС/см, количество частиц размером 0.22 мкм/мл <1).

Методика синтеза CoNPs. Навеску полиэфиropолиола Н40 массой 5.0349 г растворяли в 8 мл ДМСО для получения вязкого раствора. В полученный раствор добавляли 0.0207 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($v_{\text{Co(II)}}/v_{\text{OH polyester polyol}} = 1:500$) и нагревали при 40°C до полного растворения соли. Готовый раствор оставляли на 2 сут для самоорганизации системы. При синтезе CoNPs-2 дополнительно при постоянном перемешивании в реакционную смесь вводили твердый NaOH ($v_{\text{NaOH}}/v_{\text{Co(II)}} = 1:10$). Затем при постоянном перемешивании реакционную смесь нагревали до 240°C с шагом 10°C до изменения цвета раствора. Для выделения CoNPs реакционную смесь последовательно обрабатывали водой и смесью ацетона и петролейного эфира.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda 750 (PerkinElmer) в области длин волн 200–550 нм при

25±0.01°C, толщина поглощающего слоя – 1 см. Использовали термостатирующую систему, включающую термостатируемый держатель кювет, проточный термостат Julabo MB-5A и термостат Пельтье РТР-1. Точность измерения оптической плотности составляла ±1%. ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Spectrum 400 (PerkinElmer) с приставкой НПВО, Алмаз KRS-5 в диапазоне 4000–400 cm^{-1} (разрешение – 1 cm^{-1} , накопление – 16 сканов, диапазон съемки 4000–400 cm^{-1}). Морфологию поверхности синтезированных наночастиц оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии в Междисциплинарном центре «Аналитическая микроскопия» Казанского федерального университета. Изображения ПЭМ регистрировали на аппаратном комплексе просвечивающей электронной микроскопии атомарного разрешения для исследования нано-объектов Hitachi HT7700 Exalens (Hitachi, Япония).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кутырева Марианна Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6674-8685>

Ханнанов Артур Айдарович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5119-8449>

Евтюгин Владимир Геннадьевич ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3859-6124>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (Приоритет-2030).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fievet F., Lagier J., Blin B., Beaudoin B., Figlarz M. // Solid State Ion. 1989. Vol. 32–33. P. 198. doi 10.1016/0167-2738(89)90222-1
2. Mourdikoudis S. Reducing agents in colloidal nanoparticle synthesis. The Royal Society of Chemistry, 2021. 482 p. doi 10.1039/9781839163623

3. Liu Q., Cao X., Wang T., Wang C., Zhang Q., Ma L. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 7. P. 4861. doi 10.1039/c4ra13395a
4. Takahashi K., Yokoyama S., Matsumoto T., Cuya Huaman J.L., Kaneko H., Piquemal J.Y., Miyamura H., Balachandran J. // New J. Chem. 2016. Vol. 40. N 10. P. 8632. doi 10.1039/c6nj01738j
5. Eluri R., Paul B. // Mater. Lett. 2012. Vol. 76. P. 36. doi 10.1016/j.matlet.2012.02.049
6. Silvert P.Y., Herrera-Urbina R., Duvauchelle N., Vijayakrishnan V., Elhissen K.T. // J. Mater. Chem. 1996. Vol. 6. N 4. P. 573. doi 10.1039/JM9960600573
7. Soumare Y., Garcia C., Maurer T., Chaboussant G., Ott F., Fiévet F., Piquemal J.Y., Viau G. // Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 19. N 12. P. 1971. doi 10.1002/adfm.200800822
8. Joseyphus R.J., Shinoda K., Kodama D., Jeyadevan B. // Mater. Chem. Phys. 2010. Vol. 123. N 2–3. P. 487. doi 10.1016/j.matchemphys.2010.05.001
9. Couto G.G., Klein J.J., Schreiner W.H., Mosca D.H., Zarbin A.J.G. // J. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 311. N 2. P. 461. doi 10.1016/j.jcis.2007.03.045
10. Wu S.H., Chen D.H. // J. Colloid Interface Sci. 2003. Vol. 259. N 2. P. 282. doi 10.1016/S0021-9797(02)00135-2
11. Yang H., Shen C., Song N., Wang Y., Yang T., Gao H., Cheng Z. // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. N 37. P. 375602. doi 10.1088/0957-4484/21/37/375602
12. Izu N., Matsubara I., Uchida T., Itoh T., Shin W. // J. Ceram. Soc. Japan. 2017. Vol. 125. N 9. P. 701. doi 10.2109/jcersj2.17114
13. Žagar E., Žigon M. // Prog. Polym. Sci. 2011. Vol. 36. N 1. P. 53. doi 10.1016/j.progpolymsci.2010.08.004
14. Zheng Y., Li S., Weng Z., Gao C. // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. N 12. P. 4091. doi 10.1039/c4cs00528g
15. Khannanov A.A., Rossova A.A., Ignatyeva K.A., Ulakhovich N.A., Gerasimov A.V., Boldyrev A.E., Evtugyn V.G., Rogov A.M., Cherosov M.A., Gilmudtinov I.F., Kuttyreva M.P. // J. Magn. Magn. Mater. 2021. P. 168808. doi 10.1016/j.jmmm.2021.168808
16. Medvedeva O.I., Kambulova S.S., Bondar O.V., Gataulina A.R., Ulakhovich N.A., Gerasimov A.V., Evtugyn V.G., Gilmudtinov I.F., Kuttyreva M.P. // J. Nanotechnol. 2017. Vol. 2017. P. 1. doi 10.1155/2017/7607658
17. Joseyphus R.J., Matsumoto T., Takahashi H., Kodama D., Tohji K., Jeyadevan B. // J. Solid State Chem. 2007. Vol. 180. N 11. P. 3008. doi 10.1016/j.jssc.2007.07.024
18. Aranishi K., Zhu Q.-L., Xu Q. // ChemCatChem. 2014. Vol. 6. N 5. P. 1375. doi 10.1002/cctc.201301006
19. Alrehaily L.M., Joseph J.M., Biesinger M.C., Guzonas D.A., Wren J.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. N 3. P. 1014. doi 10.1039/c2cp43094k
20. Karahan S., Özkar S. // Int. J. Hydrog. Energy 2015. Vol. 40. N 5. P. 2255. doi 10.1016/j.ijhydene.2014.12.028
21. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир; БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. 438 с. doi 10.1007/978-3-662-04201-4
22. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley & Sons, Inc., 2009. doi 10.1002/9780470405840
23. Практикум по органической химии / Под ред. Г. Беккера. М.: Мир, 1979. Т. 1. 454 с.

High-Temperature Synthesis of Cobalt Nanoparticles in Hyperbranched Polyester Polyol Medium

M. P. Kuttyreva^{a,*}, A. E. Burmatova^a, A. A. Khannanov^a, and V. G. Evtugin^a

^a Kazan Federal University, Butlerov Chemistry Institute, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: mkuttyreva@mail.ru

Received August 30, 2022; revised August 30, 2022; accepted October 4, 2022

The synthesis of CoNPs cobalt nanoparticles by the method of polyol- process was proposed, which consists in a high-temperature synthesis of polymer-stabilized metal nanoparticles in a matrix of a fourth-generation hyperbranched polyester polyol. Branched polyester polyol acts as both a reducing agent and a stabilizer at the same time. It has been found that the reduction of the precursor CoCl_2 with a hyperbranched polyester polyol occurs at 210°C. The introduction of NaOH into the reaction mixture makes it possible to lower the synthesis temperature by 50°C and leads to a change in the mechanism of *in situ* ripening CoNPs from the digestive mechanism to direct Ostwald ripening.

Keywords: hyperbranched polyester polyol, cobalt nanoparticles, polyol process