УДК 541.64

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-12-247-130-136

*А. С. Озерин¹, А. Е. Михайлюк², Ф. С. Радченко¹, И. А. Новаков¹***ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ЧАСТИЦ КОБАЛЬТА
ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА
В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА ***¹ Волгоградский государственный технический университет² Южный научный центр Российской академии наук

E-mail: asozerin@vstu.ru

Методами спектрофотометрического анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии исследован процесс восстановления ионов кобальта в водных растворах поли-N-винилпирролидона. Показано, что на начальной стадии восстановления ионов кобальта происходит образования металлических частиц кобальта с размером 2–5 нм. Через сутки образуются агрегаты размером 28–45 нм, которые представляют собой смесь металлического кобальта, его оксида и гидроксида.

Ключевые слова: поли-N-винилпирролидон, ионы кобальта, частицы кобальта.

Синтезу и исследованию свойств частиц кобальта и кобальт-полимерным нанокомпозитам уделяется большое внимание в связи с широкими возможностями их применения в качестве материалов с магнитными свойствами, катализаторах, доставке лекарств, магнитно-резонансной томографии [1–7]. Свойства наноструктурированных композиций зависят от их размерных характеристик.

Необходимым условием контролирования размера наночастиц в процессе синтеза является понимание физико-химических процессов образования конкретного типа частиц и механизма ограничения их размера. Предполагается, что схема восстановления ионов кобальта с образованием частиц выглядит так:

При синтезе частиц кобальта путем восстановления ионов Co^{2+} в водных средах в качестве регуляторов размера образующихся наночастиц металла используют полимеры, которые к тому же способны защищать эти наночастицы от агрегации и окисления [8, 9]. Продукты восстановления ионов кобальта в присутствии полимеров можно рассматривать как нанокомпозиты, представляющие собой комплексы макромолекул полимера с частицами кобальта. Макромолекулы полимера за счет кооперативных взаимодействий с частицами, способны не только предотвращать дальнейший рост частиц, но и влияют на химический состав частиц.

Однако ранее авторами [10–12] были изучены закономерности взаимодействия ионов кобальта с полиэлектролитами различной при-

роды в водных растворах. Было показано, что в зависимости от природы функциональных групп полимера, pH среды и концентрации соли металла ионы кобальта участвуют в различных химических реакциях (окисление, гидролиз). В этих случаях прекурсорами будущих металлических частиц становятся частицы оксидов и гидроксида кобальта, которые влияют на конечный химический состав частиц. Следует также учитывать, что размер металлосодержащих частиц, будет также зависеть от того, что являлось прекурсором этих частиц. Поэтому вопрос о том, что и в каких условиях является прекурсором при формировании частиц кобальта – ионы Co^{2+} или частицы оксидов и гидроксида кобальта, принципиально важен.

В качестве полимерного стабилизатора частиц было предложено использовать поли-N-винилпирролидон (ПВП) – один из наиболее часто используемых полимерных (неионогенных) стабилизаторов при синтезе металлических наночастиц [13–15].

Целью данной работы является изучение процессов формирования частиц кобальта с использованием в качестве прекурсора смеси поли-N-винилпирролидона с сульфатом кобальта в водном растворе.

Экспериментальная часть

В работе использовали поли-N-винилпирролидон (ПВП) молекулярной массы 360000 (Sigma-Aldrich Chemical Co), сульфат кобальта гептагидрат ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), (99 % Sigma-Aldrich Chemical Co), боргидрид натрия (99 % Sigma-Aldrich Chemical Co).

В качестве растворителя для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

Спектрофотометрическое титрование водного раствора ПВП концентрацией 0,01 основно-моль/л объемом 50 мл проводили прибавлением по 0,50 мл водного раствора соли кобальта при постоянном интенсивном перемешивании. Концентрация раствора соли кобальта для титрования была равной 0,05 моль/л. После каждого добавления порции титранта отбирали аликвоту 4,50 мл для снятия спектров поглощения в интервале длин волн от 200 нм до 800 нм с шагом 1,0 нм. После снятия спектра раствор аликвоты возвращали в стакан для титрования. Снятие спектров поглощения проводили с помощью УФ-Вид спектрофотометра (Agilent Technologies, Малазия) и кварцевой кюветы с толщиной поглощающего слоя 1,0 см.

Восстановление ионов кобальта в присутствии ПВП проводили при комнатной температуре, внося 2,5 мл свежеприготовленного раствора боргидрида натрия концентрацией 0,1 моль/л в интенсивно перемешивающийся раствор объемом 25 мл, содержащий 0,01 основно-моль/л ПВП и 0,005 моль/л сульфата кобальта. После введения восстановителя перемешивание продолжали до прекращения выделения водорода.

Определение размеров синтезированных частиц в водном растворе проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA (CarlZeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ и разрешающей способностью 0,2–0,3 нм. Образцы, синтезированные для исследований методом ПЭМ, непосредственно перед измерением. Каплю исследуемого раствора помещали на подложку из формвара и высушивали при комнатной температуре. Для определения среднего размера частиц использовали программный комплекс ImageJ [16], обрабатывая выборку из 500–600 частиц.

Изучение формы, состава и определение размеров частиц кобальта в полимерных пленках проводили с использованием растрового электронного микроскопа Versa 3D DualBeam (FEI, США) в режиме низкого вакуума.

Обсуждение результатов

Из литературы [10, 12] известно, что при создании условий, когда компоненты будущих частиц (прекурсоры) связаны с макромолекулами полимеров в комплекс, появляется возможность контролирования размеров обра-

зующихся частиц на начальной стадии их образования. В этом случае синтез частиц проходит внутри макромолекулярных клубков полимеров, как в «нанореакторе». Если условие образования комплекса, например, функциональных групп макромолекул с ионами металла, не реализуется, то синтез частиц проходит по механизму псевдоматричного синтеза, где макромолекула полимера способна взаимодействовать с образующейся частицей металла только определенного размера.

Макромолекулы поли-N-винилпирролидона способны образовывать комплексы с ионами металлов в водных растворах. В таких комплексах ионы металлов образуют связи с боковыми лактамными группами ПВП, при этом количество связей в комплексах не соответствует основным комплексным числам ионов металлов. Для каждого типа иона металла процесс комплексообразования индивидуален [17, 18]. По этой причине было предложено изучить закономерности взаимодействия макромолекул ПВП с ионами кобальта в водных растворах.

Методом спектрофотометрического анализа были исследованы смеси ПВП с сульфатом кобальта при разном мольном соотношении реагентов ($Z = \text{ПВП}/\text{CoSO}_4$) (рис. 1).

Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов: 1 – CoSO_4 ; смесь ПВП и сульфат кобальта с мольным соотношением 2 – $Z = 0,05$; 3 – $Z = 0,1$ и 4 – $Z = 0,2$

Водный раствор сульфата кобальта характеризуется максимумами при длинах волн 475 и 515 нм, а также плечом оптической плотности в интервале длин волн 285–375 нм [10, 12]. На спектре поглощения раствора ПВП (рис. 1 кривая 1) нет максимумов оптической плотности. При добавлении к раствору ПВП раствора кобальта в спектре появляется максимум в области длин волн 450–550 нм (рис. 1 кривая 2). Дальнейшее увеличение количества добавленного

раствора соли кобальта приводит к возрастанию оптической плотности в этом интервале длин волн и проявляются максимумы оптической плотности при длинах волн 475 и 515 нм, характерные для чистого раствора сульфата кобальта (рис. 1 кривые 3 и 4). Полученные данные позволяют сделать вывод об отсутствии комплексообразования между ионами Co^{2+} и боковыми группами ПВП.

Следует отметить, что в спектре поглощения смеси ПВП с раствором сульфата кобальта отсутствует возрастание оптической плотности в интервале длин волн 350–450 нм, характерное для частиц гидроксида кобальта [19]. Можно сделать предположение, что в присутствии ПВП кобальт находится только в виде катиона Co^{2+} . Таким образом, синтез частиц кобальта в присутствии ПВП будет проходить по псевдоматричному механизму и прекурсором для частиц кобальта будут служить катионы кобальта. Для реализации такого механизма необходимо проводить синтез частиц в избытке полимера. Применение боргидрида натрия в качестве восстановителя ионов Co^{2+} и образования частиц кобальта может привести к прохождению побочных реакций, связанных с изменением pH в процессе разложения боргидрида натрия в воде. В этом случае можно ожидать прохождения двух параллельных процессов, восстановления катионов кобальта до металлического кобальта и образования гидроксида кобальта.

Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов 1 — смеси ПВП и CoSO_4 и смеси ПВП и CoSO_4 при добавлении раствора боргидрида натрия концентрацией 0,1 моль/л, объемом: 2 — 0,5 мл; 3 — 1,0 мл; 4 — смесь реагентов выдержана 1 сутки

Процесс восстановления ионов Co^{2+} боргидридом натрия в присутствии ПВП был изучен с помощью спектрофотометрического метода анализа (рис. 2). В процессе реакции

восстановления раствор смеси меняет окраску с оранжевого на коричневый и далее на черный. Появление черного цвета характерно для растворов, содержащих дисперсию частиц кобальта. Однако спектр поглощения, полученный после добавления порции восстановителя (рис. 2 кривая 2), характеризуется общим увеличением оптической плотности и появлением плеча оптической плотности в интервале длин волн 300–450 нм. Такое изменение спектров исходной смеси ПВП и сульфата кобальта может быть объяснено прохождением не только реакции восстановления катионов кобальта, но и гидролиза соли с образованием гидроксида кобальта.

С увеличением концентрации добавленного восстановителя наблюдается дальнейшее возрастание общей оптической плотности спектра (рис. 2 кривая 3). Появляется плато оптической плотности в интервале длин волн 400–550 нм, что можно объяснить увеличением доли частиц металлического кобальта.

Образец смеси ПВП и сульфата кобальта после добавления избытка восстановителя был выдержан в течение суток. Наблюдали образование осадка черного цвета (металлические частицы кобальта). Осадок проявлял магнитные свойства. При поднесении к постоянному магниту, частицы осадка перемещались в сторону магнита. Надосадочная жидкость светло-желто-оранжевого цвета опалесцировала (наблюдался конус Тиндаля). Спектр поглощения надосадочной жидкости (рис. 2 кривая 4) характерен для смеси гидроксида кобальта и частиц металлического кобальта.

Таким образом, восстановление катионов кобальта в присутствии ПВП проходит с образованием как металлического кобальта, так и гидроксида кобальта.

Методом просвечивающей электронной микроскопии был проведен анализ размера и состав частиц, полученных при восстановлении катионов кобальта в присутствии ПВП в начальный момент их получения (рис. 3).

Дисперсия синтезированных частиц характеризуется наличием малых частиц с размером 2–5 нм и агрегатов 30–35 нм, состоящих из малых частиц. На дифрактограмме видны два рефлекса в виде колец. Расположение рефлексов характерно для металлической решетки кобальта. В начальный момент времени, в избытке восстановителя, образуются металлические частицы кобальта, которые подвержены агрегации.

Рис. 3. Микрофотография (а) частиц полученных восстановлением катионов кобальта в присутствии ПВП и дифрактограмма (б) от дисперсии частиц

Полученная дисперсия наносилась на силиконовую подложку и высушивалась на воздухе при комнатной температуре в течение суток. Образец полученной пленки был исследован с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 4).

На рис. 4 представлена микрофотография образца. На более темном фоне полимерной матрицы присутствуют светлые области, соответствующие кобальтсодержащим наночастицам и их агрегатам, размеры которых составляют 28–45 нм, преимущественно сферической формы. Это согласуется с ранее полученными данными. В работах [20, 21] также показано образование части кобальта шарообразной формы.

Рис. 4. СЭМ-изображение пленки ПВП, содержащей частицы кобальта

Рис. 5. Микрорентгеноспектральный анализ в точке 1 на рис. 4

Элементный микрорентгеноспектральный анализ такого агрегата представлен на рис. 5. В таблице (рис. 5) показаны доли элементов

в точке 1. Следует отметить, что частички полученной пленки проявляют магнитные свойства. При поднесении частиц к постоянному

магниту, частицы пленки перемещались в сторону магнита. Магнитные свойства частиц пленки также показывают на наличие оксидов кобальта и, возможно, металлического кобальта в составе пленок.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что в присутствии поли-N-винилпирролидона возможно синтезировать наноразмерные кобальтсодержащие частицы. При этом прекурсором для синтеза частиц на начальной стадии являются катионы кобальта. При достижении частицами размера 25–40 нм макромолекулы ПВП адсорбируются на поверхности частиц с образованием полимер-коллоидного комплекса. Однако процесс восстановления катионов кобальта проходит одновременно с реакцией гидролиза, что приводит к изменению химического состава и образованию, помимо металлических частиц, наноразмерных частиц оксидов кобальта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zhang L. Flower-like Co_3O_4 microstrips embedded in Co foam as a binder-free electrocatalyst for oxygen evolution reaction / L. Zhang, Q. Liang, P. Yang, Y. Huang, W. Chen, X. Deng, H. Yang, J. Yan, Y. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V.44. – №13. – P. 24209-24217.
2. Saad A. Recent Advances in Nanocasting Cobalt-Based Mesoporous Materials for Energy Storage and Conversion / A.Saad, Z. Cheng, H. Shen, T. Thomas, M. Yang // *Electrocatalysis*. – 2021. – V.11. – №1. – P. 465-484.
3. Araujo J.F.D.F. Novel scanning magnetic microscopy method for the characterization of magnetic nanoparticles / J.F.D.F. Araujo, S. Tahir Arsalani, F.L.Jr. Freire, G. Mariotto, M. Cremona, L.A.F. Mendoza, C. Luz-Lima, Q. Zaman, T. Del Rosso, O. Baffa, A.C. Bruno // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – V.499. – №1. – article number 166300.
4. Blachowicz, T. Varying steps in hysteresis loops of Co square nano-frames / T. Blachowicz, D. Kosmalska, C. Döpke, H. Leiste, L. Hahn, A. Ehrmann // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V.491. – №1. – article number 165619.
5. Tonelli A.M. Novel core-shell nanocomposites based on TiO_2 -covered magnetic Co_3O_4 for biomedical applications / A.M. Tonelli, J. Venturini, S. Arcaro, J.G. Henn, D.J. Moura, A.D.C. Viegas, C.P. Bergmann // *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*. – 2020. – V.108. – №1. – P. 879-1887.
6. Hankiewicz J.H. Nano-sized ferrite particles for magnetic resonance imaging thermometry / J.H. Hankiewicz, J.A. Stoll, J. Stroud, J. Davidson, K.L. Livesey, K. Tvrđy, A. Roshko, S.E. Russek, K. Stupic, P. Bilski, R.E. Camley, Z.J. Celinski // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V.469. – №1. – P.550-557.
7. Mabrouk M.T. Lyophilized, antigen-bound liposomes with reduced MPLA and enhanced thermostability / M.T. Mabrouk, W.-C. Huang, B. Deng, N. Li-Purcell, A. Seffouh, J. Ortega, G. Ekin Atilla-Gokcumen, C.A. Long, K. Miura, J.F. Lovell // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2020. – V.589. – №15. – article number 119843.
8. Naseem K. Synthesis and characterization of poly(N-isopropylmethacrylamide-acrylic acid) smart polymer microgels for adsorptive extraction of copper(II) and cobalt(II) from aqueous medium: kinetic and thermodynamic aspects / K. Naseem, Z.H. Farooqi, R. Begum, M.Z. Ur Rehman, M.Ghufraan, W. Wu, J. Najeeb, A. Irfan // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – V.27. – №1. – P.28169-28182.
9. Hakimi N. Electrochemical Synthesis and Properties of the Composite Material ITO/Polypyrrole-Benzoic: Cobalt for Electronic Storage Applications / N. Hakimi, A. Zouaoui, F.Z. Satour, A. Sahari, A. Zegadi // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2020. – V.30. – №1. – P.330-336.
10. Устякина, Д. Р. Комплексы полиэтиленimina с ионами Cu^{2+} в водных растворах в качестве прекурсоров для получения наноразмерных частиц меди / Д. Р. Устякина, А. С. Чевтаев, А. И. Табунщиков, А. С. Озерин, Ф. С. Радченко, И. А. Новаков // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2019. – Т. 61, № 3. – С. 179–183.
11. Новаков, И. А. Закономерности взаимодействия полиэтиленimina с ионами кобальт (II) и никель (II) в водных растворах / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, А. С. Чевтаев, А. И. Табунщиков, Д. Р. Устякина // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 (228) / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 74–78.
12. Чевтаев, А. С. Взаимодействие полиакриловой кислоты с ионами меди, кобальта и никеля в водных растворах / А. С. Чевтаев, А. И. Табунщиков, А. С. Озерин, Ф. С. Радченко, И. А. Новаков // *Журнал общей химии*. – 2020. – Т. 90, № 5. – С. 782–786.
13. Воробьев, А. Ю. Образование медь-полимерного нанокompозита при электроосаждении меди в присутствии поли-N-винилпирролидона / А. Ю. Воробьев, А. И. Паписова, И. М. Паписов, М. И. Бузин, А. Г. Богданов, И. Ю. Исаева, Г. Ю. Остаева // *Коллоидный журнал*. – 2016. – Т. 78. – № 6. – С. 707–712.
14. Kedia A. Solvent-adaptable poly(vinylpyrrolidone) binding induced anisotropic shape control of gold nanostructures / A. Kedia, P.S. Kumar // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V.116. – №8. – P.23721-23728.
15. Ristig S. Nanostructure of wet-chemically prepared, polymer-stabilized silver-gold nanoalloys (6 nm) over the entire composition range / S. Ristig, O. Prymak, K. Loza, M. Gocyla, W. Meyer-Zaika, M. Heggen, D. Raabe, M. Epple // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2015. – V.3. – №21. – P.4654-4662.
16. Schneider C.A. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis / C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri // *Nature Methods*. – 2012. – V.9. – P.671-675.
17. Сербиновский, М. Ю. О Комплексообразовании в процессах химического меднения из содержащих поливинилпирролидон растворов / М. Ю. Сербиновский, Н. А. Васильева, О. В. Попова // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2017. – Т. 60. – Вып. 2. – С. 26–32.
18. Сафронов, А. П. Энтальпия комплексообразования поливинилового спирта, полиэтиленгликоля и поливинилпирролидона с ионами меди и кадмия в водном растворе / А. П. Сафронов, Ю. М. Габдрафикова, О. Л. Ухалина, А. А. Остроушко // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 867–874.
19. Новаков, И. А. Синтез наноразмерных металлсодержащих частиц методом пептизации в присутствии полиэлектролитов / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, А. С. Чевтаев, А. И. Табунщиков // *Известия ВолгГТУ*.

ГТУ : научный журнал № 12 (235) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 111–115.

20. Пат. 2602129 РФ, МПК C08K 3/04. Способ получения модифицированных металлами наполнителей для резин / И. П. Петрюк, А. Е. Михайлюк, И. А. Новаков, В. Ф. Каблов. – Заявл. 16.07.2015; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 31.

21. Михайлюк, А. Е. Особенности строения высокодисперсных частиц металлов переменной валентности, полученных на наполнителях различной природы / А. Е. Михайлюк, И. А. Новаков, И. П. Петрюк, В. Ф. Каблов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4(183). – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 139–142.

REFERENCES

1. Zhang L. Flower-like Co₃O₄ microstrips embedded in Co foam as a binder-free electrocatalyst for oxygen evolution reaction / L. Zhang, Q. Liang, P. Yang, Y. Huang, W. Chen, X. Deng, H. Yang, J. Yan, Y. Liu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V.44. – №13. – P. 24209-24217.
2. Saad A. Recent Advances in Nanocasting Cobalt-Based Mesoporous Materials for Energy Storage and Conversion / A.Saad, Z. Cheng, H. Shen, T. Thomas, M. Yang // Electrocatalysis. – 2021. – V.11. – №1. – P. 465-484.
3. Araujo J.F.D.F. Novel scanning magnetic microscopy method for the characterization of magnetic nanoparticles / J.F.D.F. Araujo, S Tahir Arsalani, F.L.Jr. Freire, G. Mariotto, M. Cremona, L.A.F. Mendoza, C. Luz-Lima, Q. Zaman, T. Del Rosso, O. Baffa, A.C. Bruno // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V.499. – №1. – article number 166300.
4. Blachowicz, T. Varying steps in hysteresis loops of Co square nano-frames / T. Blachowicz, D. Kosmalska, C. Döpke, H. Leiste, L. Hahn, A. Ehrmann // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V.491. – №1. – article number 165619.
5. Tonelli A.M. Novel core-shell nanocomposites based on TiO₂-covered magnetic Co₃O₄ for biomedical applications / A.M. Tonelli, J. Venturini, S. Arcaro, J.G. Henn, D.J. Moura, A.D.C. Viegas, C.P. Bergmann // Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials. – 2020. – V.108. – №1. – P. 879-1887.
6. Hankiewicz J.H. Nano-sized ferrite particles for magnetic resonance imaging thermometry / J.H. Hankiewicz, J.A. Stoll, J. Stroud, J. Davidson, K.L. Livesey, K. Tvrđy, A. Roshko, S.E. Russek, K. Stupic, P. Bilski, R.E. Camley, Z.J. Celinski // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V.469. – №1. – P.550-557.
7. Mabrouk M.T. Lyophilized, antigen-bound liposomes with reduced MPLA and enhanced thermostability / M.T. Mabrouk, W.-C. Huang, B. Deng, N. Li-Purcell, A. Seffouh, J. Ortega, G. Ekin Atilla-Gokcumen, C.A. Long, K. Miura, J.F. Lovell // International Journal of Pharmaceutics. – 2020. – V.589. – №15. – article number 119843.
8. Naseem K. Synthesis and characterization of poly(N-isopropylmethacrylamide-acrylic acid) smart polymer microgels for adsorptive extraction of copper(II) and cobalt(II) from aqueous medium: kinetic and thermodynamic aspects / K. Naseem, Z.H. Farooqi, R. Begum, M.Z. Ur Rehman, M.Ghufran, W. Wu, J. Najeeb, A. Irfan // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – V.27. – №1. – P.28169-28182.
9. Hakimi N. Electrochemical Synthesis and Properties of the Composite Material ITO/Polypyrrole-Benzoin: Cobalt for Electronic Storage Applications / N. Hakimi, A. Zouaoui,

F.Z. Satour, A. Sahari, A. Zegadi // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2020. – V.30. – №1. – P.330-336.

10. Ustyakina D.R. Complexes of Polyethyleneimine with Cu²⁺ Ions in Aqueous Solutions as Precursors for Obtaining Copper Nanoparticles / D.R. Ustyakina, A.S. Chevtayev and A.I. Tabunshchikov, A.S. Ozerin, F.S. Radchenko, I.A. Novakov // Polymer Science – Series B. – 2019. – V. 61, №3. – P. 261-265.

11. Novakov I.A. Regularities of the interaction of polyethyleneimine with cobalt (II) and nickel (II) ions in aqueous solutions / I.A. Novakov, F.S. Radchenko, A.S. Ozerin, A.S. Chevtayev A.I. Tabunshchikov, D.R. Ustyakina // Bulletin of Volgograd State Technical University. Series Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials. – 2019. – No. 5 (228) – P. 74-78.

12. Chevtayev A.S. Interaction of Polyacrylic Acid with Copper, Cobalt, and Nickel Ions in Aqueous Solutions / A.S. Chevtayev A.I. Tabunshchikov, A.S. Ozerin, F.S. Radchenko, I.A. Novakov // Russian Journal of General Chemistry. – 2020. – V. 90, №5. – P. 870-873.

13. Vorob'ev A.Y. Formation of copper-polymer nanocomposite upon copper electrodeposition in the presence of poly(n-vinylpyrrolidone) / A.Y. Vorob'ev, A.I. Papisova, I.M. Papisov, A.G. Bogdanov, I.Y. Isaeva, G.Y. Ostaeva, M.I. Buzin // Colloid Journal. – 2016. – V.78. – №6. – P. 753-758.

14. Kedia A. Solvent-adaptable poly(vinylpyrrolidone) binding induced anisotropic shape control of gold nanostructures / A. Kedia, P.S. Kumar // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V.116. – №8. – P.23721-23728.

15. Ristig S. Nanostructure of wet-chemically prepared, polymer-stabilized silver-gold nanoalloys (6 nm) over the entire composition range / S. Ristig, O. Prymak, K. Loza, M. Gocyla, W. Meyer-Zaika, M. Heggen, D. Raabe, M. Epple // Journal of Materials Chemistry B. – 2015. – V.3. – №21. – P.4654-4662.

16. Schneider C.A. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis / C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri // Nature Methods. – 2012. – V.9. – P.671-675.

17. Serbinovsky M.Yu. Complexation in the processes of chemical copper plating from solutions containing polyvinylpyrrolidone / M.Yu. Serbinovsky, N.A. Vasilieva, O. V. Popova // Izvestiya vuzov. Chemistry and chemical technology. – 2017. – V.60. – №2. – P.26-32.

18. Safronov A.P. Enthalpy of formation of poly(vinyl alcohol), poly(ethylene glycol), and polyvinylpyrrolidone complexes with copper and cadmium ions in aqueous solutions / A.P. Safronov, Yu.M. Gabdrifkova, O.L. Ukhulina, A.A. Ostroshko // Polymer Science. Series A. – 2004. – V.46. – № 5. P. 541-547.

19. Novakov I.A. Synthesis of nanosized metal-containing particles by peptization in the presence of polyelectrolytes / I.A. Novakov, F.S. Radchenko, A.S. Ozerin, A.S. Chevtayev A.I. Tabunshchikov, D.R. Ustyakina // Bulletin of Volgograd State Technical University. Series Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials. – 2019. – №12 (235). – P.111-115.

20. Пат. 2602129 РФ, IPC C08K 3/04. Method of producing metal-modified filler for rubber / I.P. Petryuk, A.E. Mikhajljuk, I.A. Novakov, V.F. Kablov. – Declared 16.07.2015, publ. 10.11.2016, Bull. № 31.

21. Mikhajljuk A.E. Features structure highly-disperse particles of variable-valency metals obtained in the filler different nature / A.E. Mikhajljuk, I.A. Novakov, I.P. Petryuk, V.F. Kablov // Bulletin of Volgograd State Technical University. Series Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials. – 2016. – №4(183). – P. 139-142.

A. S. Ozerin¹, A. E. Mikhailyuk², F. S. Radchenko¹, I. A. Novakov¹

**REGULARITIES OF SYNTHESIS OF COBALT PARTICLES DURING REDUCTION
OF COBALT IONS IN THE PRESENCE OF POLY-N-VINYLPYRROLIDONE**

¹ **Volgograd State Technical University**

² **Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences**

The reduction of cobalt ions in the presence of poly-N-vinylpyrrolidone in aqueous solutions has been studied by spectrophotometric analysis, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. It was shown that at the initial stage of the reduction of cobalt ions, the formation of metal particles of cobalt with a size of 2–5 nm occurs. A day later, aggregates of 28–45 nm in size are formed, which are a mixture of metallic cobalt, its oxide and hydroxide.

Keywords: poly-N-vinylpyrrolidone, cobalt ions, cobalt particles.