УДК 541.64

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-5-252-56-60

*А. Е. Михайлюк¹, А. С. Озерин², И. А. Новаков²***ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ОКСИДА КОБАЛЬТА***¹ Южный научный центр Российской академии наук² Волгоградский государственный технический университет

E-mail: lppm2@vstu.ru

Изучено влияние природы водорастворимого полимера на размерные характеристики, морфологию и химический состав кобальтсодержащих частиц, полученных в полимерных пленках. В присутствии полистиролсульфокислоты и полиакриловой кислоты образуются полидисперсные частицы с размером 20–50 нм, образующие агрегаты различной структуры. При использовании поли-N-винилпирролидона получаемые частицы равномерно распределены по поверхности пленки, не образуют агрегатов и имеют средний размер 30–40 нм. Методом микрорентгеноспектрального анализа был определен химический состав получаемых частиц.

Ключевые слова: полиакриловая кислота, полистиролсульфокислоты, поли-N-винилпирролидон, наночастицы.

Полимерным материалам, наполненным наноразмерными частицами кобальта и его оксидов, уделяется большое внимание в связи с широкими возможностями их применения в качестве пленок и покрытий с электрическими, магнитными и каталитическими свойствами [1–3]. Свойства материалов, содержащих частицы кобальта или оксида кобальта, во многом зависят от морфологии и размера самих частиц. Макромолекулы полимеров, в присутствии которых получают частицы кобальта и его оксидов, выступают в роли не только в качестве матрицы-носителя частиц, но и в качестве стабилизатора размера получаемых частиц [4–7]. Большинство способов получения наноразмерных частиц кобальта и оксида кобальта в присутствии полимерных стабилизаторов связано с использованием их растворов или расплавов. Для возможного дальнейшего применения необходимо получение покрытий или пленок.

В этом случае полимерный стабилизатор может влиять не только на размер частиц, но и на их морфологию, химический состав и, как следствие, на конечные свойства полимер-металлической композиции.

Поэтому целью данной работы было изучение влияния природы водорастворимого полимера на процесс получения частиц, содержащих кобальт в полимерных пленках.

В качестве водорастворимых полимеров были выбраны полиакриловая кислота (ПАК), полистиролсульфокислота (ПССК) и поли-N-винилпирролидон (ПВП). Данные полимеры были выбраны как одни из наиболее часто ис-

пользуемых полимерных стабилизаторов при синтезе металлических наночастиц [8–10].

Экспериментальная часть

В работе использовали водный раствор 25 %-ной (по массе) полиакриловой кислоты (ПАК) молекулярной массой 250000 (*Aldrich Chemical Co*), полистиролсульфокислоту (ПССК) молекулярной массой 300000 (*Aldrich Chemical Co*), поли-N-винилпирролидон (ПВП) молекулярной массой 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 применялась дистиллированная вода.

Восстановление ионов кобальта в присутствии полимеров проводили при комнатной температуре, внося свежеприготовленный раствор боргидрида натрия в интенсивно перемешивающийся раствор полимера и сульфата кобальта. После введения восстановителя перемешивание продолжали до прекращения выделения водорода.

Полимерные пленки, наполненные кобальтсодержащими частицами, получали методом налива на силиконовую подложку. Все пленки высушивались на воздухе в течение суток.

Образцы полученных пленок исследовались на растровом электронном микроскопе *Versa 3D DualBeam* (FEI, США) в режиме низкого вакуума. Изучались форма, состав и определились размеры кобальтсодержащих частиц в полимерных пленках.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены микрофотографии образца пленки из полиакриловой кислоты, на которой видны светлые области, соответствующие кобальтсодержащим наночастицам. Частицы имеют форму шара, с диаметром от 30 до 50 нм. Наночастицы собираются в агрегаты вытянутой нитеподобной структуры («волокон»). Сечение волокон 1,0–1,5 мкм, длина до 100 мкм. Подобная структура агрегатов могла

быть получена в результате воздействия магнитного поля якоря магнитной мешалки, так как данный образец лежал на рабочей поверхности магнитной мешалки. Анализ распределения химических элементов состава вдоль линии сканирования в пленке ПАК (рис. 1, б), показал, что большее содержание кобальта в пленке принадлежит к светлым областям на микрофотографии образца («волокон»).

Рис. 1. СЭМ-изображения пленки полиакриловой кислоты, содержащей частицы кобальта (а) и распределение элементов вдоль линии сканирования пленки полиакриловой кислоты (б)

Элементный микрорентгеноспектральный анализ агрегата в точке 1 (рис. 1, а) представлен на рис. 2. Анализ соотношения элементов

в выбранной точке на поверхности пленки показывает наличие избыточного количества кислорода.

Рис. 2. Микрорентгеноспектральный анализ в точке 1 на поверхности пленки полиакриловой кислоты

Такой избыток кислорода объясняется наличием его в структуре полиакриловой кислоты, а также вероятным образованием частиц оксидов кобальта разного состава, а не частиц металлического кобальта.

Частицы, содержащие кобальт в пленке на основе полистиролсульфокислоты, распределены равномерно по поверхности пленки (рис. 3, а). Частицы имеют форму шара с диаметром 20–40 нм и образуют агрегаты фрактальной струк-

туры из 5–10 частиц. Однако также были обнаружены крупные агрегаты частиц размером 50–150 мкм, располагающихся в дефектах поверхности пленки.

На рис. 3, б показано распределение элементов вдоль линии сканирования в пленке. Из кривых видно, что кобальт содержится

практически во всей массе образца, в том числе в однородных зонах и в объемных агрегатах. Это может говорить о содержании помимо больших частиц и агрегатов еще более мелких частиц в образце, распределенных по всему объему полимерной матрицы.

Рис. 3. СЭМ-изображение пленки полистиролсульфокислоты, содержащей частицы кобальта (а) и распределение элементов вдоль линии сканирования пленки полистиролсульфокислоты (б)

Рис. 4. Микрорентгеноспектральный анализ в точке 1 на поверхности пленки полистиролсульфокислоты

Рис. 5. СЭМ-изображения пленки поли-N-винилпирролидона, содержащей частицы кобальта (а) и распределение элементов вдоль линии сканирования пленки полиакриловой кислоты (б)

Анализ элементного состава в выбранной точке (рис. 4) также, как и для пленки на основе ПАК, показывает наличие значительного избытка кислорода. Соотношение доли кислорода к углероду можно отнести к ПССК, остальное количество кислорода может входить в состав оксидов кобальта.

Анализ микрофотографии образца пленки поли-N-винилпирролидона с кобальтсодержащими частицами (рис. 5, а) показал наличие

частиц с размером 30–40 нм равномерно распределенных по поверхности пленки. Агрегатов частиц, как в случае ПАК и ПССК, обнаружено не было. Из кривых распределения элементов по поверхности пленки (рис. 5, б) видно, что содержание кобальта возрастает в областях скопления частиц.

Элементный анализ такой частицы (рис. 5, а точка 1) позволил сделать вывод об образовании частиц оксидов кобальта в полимерной пленке.

Рис. 6. Микрорентгеноспектральный анализ в точке 1 на поверхности пленки поли-N-винилпирролидона

Следует отметить, что частицы, полученные в пленках всех используемых полимеров, проявляют магнитные свойства. При поднесении к постоянному магниту происходит их перемещение в сторону магнита. Магнитные свойства частиц пленки косвенно указывают на наличие частиц оксида кобальта в составе пленок.

В присутствии поликислот образуются агрегаты различной формы. В присутствии полистиролсульфокислоты агрегаты частиц оксида кобальта имеют форму пространственных фракталов, а в присутствии полиакриловой кислоты получены агрегаты частиц нитеподобной структуры. Использование поли-N-винилпирролидона позволило получить индивидуальные магнитные частицы оксида кобальта с узким интервалом размеров 30–40 нм и равномерным распределением частиц по поверхности полимерной пленки. Таким образом, использование поли-N-винилпирролидона может способствовать получению наполненных кобальтсодержащими частицами полимерных композиций, свойства которых будут одинаково проявляться по всему объему конечного материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Poizot P. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries / P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont & J-M. Tarascon // *Nature*. – 2000. V.407. – P.496–499. <https://doi.org/10.1038/35035045>.
2. Wu H.X. Preparation and magnetic properties of cobalt nanoparticles with dendrimers as templates / Hui-Xia Wu, Cui-Xia Zhang, Lei Jin, Hong Yang, Shi-Ping Yang // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. - V.121. - P. 342-348.
3. Dey S. The catalytic activity of cobalt nanoparticles for low-temperature oxidation of carbon monoxide / S. Dey, G.C. Dhal // *Materials Today Chemistry*. 2019. – V.14. – P.100198-100203.
4. 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.
5. 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.
6. Mentbayeva A. Polymer–Metal Complexes in Polyelectrolyte Multilayer Films as Catalysts for Oxidation of Toluene /

A. Mentbayeva, A.Ospanova, Zh. Tashmuhambetova, V. Sokolova, S. Sukhishvili // *Langmuir*. 2012. – V.28. №32. – P.11948-11955.

7. Новаков, И. А. Синтез наночастиц меди в матрице этиленпропиленового сополимера / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Михайлюк, Н. А. Сахарова // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86, В.9. – С. 1480–1485.

8. 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.

9. 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.

10. Chen B.W. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with polystyrene sulfonic acid for biomedical applications / Bo-Wei Chen, Yun-Chi He, Shian-Ying Sung, TrangThi Huynh Le, Chia-Ling Hsieh, Jiann-Yeu Chen, Zung-Hang Wei, Da-Jeng Yao // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2020. – V.21. – P.471-481.

REFERENCES

1. Poizot P. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries / P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont & J.-M. Tarascon // *Nature*. – 2000. V.407. – P.496–499. <https://doi.org/10.1038/35035045>.

2. Wu H.X. Preparation and magnetic properties of cobalt nanoparticles with dendrimers as templates / Hui-Xia Wu, Cui-Xia Zhang, Lei Jin, Hong Yang, Shi-Ping Yang // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. – V.121. – P. 342-348.

3. Dey S. The catalytic activity of cobalt nanoparticles for low-temperature oxidation of carbon monoxide / S. Dey, G.C. Dhal // *Materials Today Chemistry*. 2019. – V.14. – P.100198-100203.

4. 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.

5. 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.

6. Mentbayeva A. Polymer–Metal Complexes in Polyelectrolyte Multilayer Films as Catalysts for Oxidation of Toluene / A. Mentbayeva, A.Ospanova, Zh. Tashmuhambetova, V. Sokolova, S. Sukhishvili // *Langmuir*. 2012. – V.28. №32. – P.11948-11955.

7. Novakov I.A. Synthesis of copper nanoparticles in the matrix of ethylene-propylene copolymer / I.A. Novakov, V.F. Kablov, I.P. Peruk, A.E. Mikhailuk, N.A. Sakharova // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2013. – V.86. №9. – P.1447-1451.

8. 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.

9. 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.

10. Chen B.W. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with polystyrene sulfonic acid for biomedical applications / Bo-Wei Chen, Yun-Chi He, Shian-Ying Sung, TrangThi Huynh Le, Chia-Ling Hsieh, Jiann-Yeu Chen, Zung-Hang Wei, Da-Jeng Yao // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2020. – V.21. – P.471-481.

A. E. Mikhailyuk¹, A. S. Ozerin², I. A. Novakov²

REGULARITIES FOR THE PREPARATION OF POLYMER COMPOSITES WITH NANOSIZED PARTICLES OF COBALT OXIDE

¹ Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences

² Volgograd State Technical University

The influence of the nature of the water-soluble polymer on the dimensional characteristics, morphology and chemical composition of cobalt-containing particles obtained in polymer films has been investigated. In the presence of polystyrene sulfonic acid and polyacrylic acid, polydisperse particles with a size of 20-50 nm are formed, forming aggregates of various structures. In the poly-N-vinylpyrrolidone film, the resulting particles are uniformly distributed over the film surface, do not form aggregates and have an average size of 30-40 nm. The chemical composition of the resulting particles was determined by X-ray microanalysis.

Keywords: polyacrylic acid, polystyrene sulfonic acid, poly-N-vinylpyrrolidone, nanoparticles.