

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Фоменко Аріни Сергіївни

**Закономірності формування наночастинок кобальту в розчинах
полімер-неорганічних гібридів**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Наукові керівники:

д.х.н., доц. Вретік Л.О.

к.х.н., с.н.с. Пермякова Н.М.

д.х.н., проф. Желтоножська Т. Б.

Допустити до захисту:

зав. кафедри, д.х.н., професор
“ ___ ” _____ 2020 р.

Савченко І.О.

Київ 2020

ЗМІСТ	Стр.
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. Огляд літератури	6
1.1. Використання гідрофільних блок-кополімерів та полімер/неорганічних гібридів як нанореакторів для синтезу наночастинок металів	6
1.2. Методи одержання, будова та властивості наночастинок Co	9
1.3. Стабілізація наночастинок Co - метод створення магнітних наноматеріалів	11
1.3.1. Стабілізація наночастинок Co у неорганічних та полімерних матрицях	13
1.4. Боргідридне відновлення наночастинок Co у розчинах гомополімерів, блок- та прищеплених кополімерів, полімер/неорганічних гібридів	18
1.5. Утворення комплексів солей Co із первинними амідами	21
1.6. Взаємодія наночастинок Co із поліакриламідом у водному розчині	24
1.7. Механізм окиснення наночастинок Co; будова та властивості оксидів Co	28
1.8. Особливості утворення та окиснення наночастинок Co у воді при додаванні полімер/неорганічних матриць	34
РОЗДІЛ 2. Експериментальна частина	37
2.1. Вихідні речовини	37
2.2. Методи досліджень	37
2.2.1. Методологія визначення молекулярних параметрів полімер/неорганічних гібридів на основі наночастинок кремнезему та поліакриламідів	37
2.2.1.1. Проведення лужного гідролізу та подальшого діалізу полімер/неорганічних гібридів для виділення прищеплених поліакриламідних ланок	38
2.2.1.2. Визначення молекулярної маси прищеплених поліакриламідних ланцюгів у макромолекулах полімер/неорганічних гібридів методом віскозиметрії	39
2.2.1.3. Розрахунок кількості прищеплених поліакриламідних ланок у макромолекулах полімер/неорганічних гібридів	39
2.2.2. <i>In situ</i> синтез наночастинок Co в розчинах	40

полімер/неорганічних гібридів за методом борогідридного відновлення	
2.2.3. Визначення кінетичних параметрів процесу борогідридного відновлення іонів Со у матрицях полімер/неорганічних гібридів методом електронної спектроскопії	40
2.2.4. Встановлення морфології наночастинок Со в розчинах полімер/неорганічних гібридів методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ)	41
РОЗДІЛ 3. Обговорення експериментальних результатів	42
РОЗДІЛ 4. Висновки	57
РОЗДІЛ 5. Перелік посилань	58

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

АА	- акриламід
БЕТ	- метод вимірювання площі поверхні
ВФХ	- вінілфосфонова кислота
ДСК	- диференційно-скануюча калориметрія
ДТГА	- метод динамічного термогравіметричного аналізу
ІнтерПК	- інтермолекулярний полікомплекс
НМ	- наноматеріал
НЧСо	- наночастинки кобальту
ПАА	- поліакриламід
ПГЕМА	- полі-(2-гідроксіетилметакрилат)
ПКК	- полімер-колоїдний комплекс
ПМАА	- поліметилметакрилат
ППР	- смуга поверхневого плазмонного резонансу
ТЕМ	- трансмісійна електронна мікроскопія
ТОР	-тандемний окислювальний процес
$(V_H)_{max}$	- максимальна густина енергії
DFT	-теорія функціонала густини
DiВАН	- диізобутилалюмінію гідрид
EDS	- розсіювальна спектроскопія енергії
EGDMA	- диметакрилат етилгліколя
EXAFS	-рентгенівська спектроскопія поглинання
H_c	- напруження магнітного поля
K_{eff}	-ефективна магнітнаанізотропія
M_R	- залишкове намагнічення
M_S	- магнітний момент зразку
M_w	- молекулярна маса прищеплених ланцюгів
MX_n	- перехідні сполуки металів
N	-довжина прищепленого ланцюга
PICB	- зшиті полімерні системи каталізаторів (polymer-incarcerated carbon black)
SiO ₂ -g-ПАА	- полімер/неорганічний гібрид на основі кремнезему та Поліакриламід
STEM	- скануюча електронна мікроскопія, що просвічує
WAXS	- ширококутне рентгенівське розсіювання
$w_{ПАА}$	- масова частка ланцюгів ПАА
XAS	- рентгенівська спектроскопія
XRD	-рентгенівська дифракція

ВСТУП

Людство покладає надію на розвиток нанотехнологій – технологій направлено виробництва та використання матеріалів та виробів на основі наночастинок у діапазоні розмірів менше 100 нанометрів, що призведе до покращення та появи нових споживчих якостей та властивостей продукції, які багаторазово перевищать існуючий рівень. Найближчим часом слід очікувати різкого збільшення обсягів виробництва в усьому світі ряду пріоритетних наноматеріалів, зокрема таких як наночастинок оксидів кремнію, титану, цинку, заліза, церію, алюмінію, металеві наночастинок заліза, міді, кобальту, нікелю, алюмінію, срібла, золота, вуглецеві нанотрубки, фулерени, наночастинок біополімерів і рекомбінантних вірусів.

Існує припущення, що використання нанотехнологій змінить техніку обробки ґрунтів за рахунок використання наносенсорів, нанопестицидів і системи децентралізованого очищення води. Нанотехнології уможливають лікування рослин на генному рівні, створять високоврожайні сорти, стійкі до несприятливих екологічних умов.

У рослинництві використання нанопорошків, поєднаних з антибактеріальними компонентами, забезпечить підвищення стійкості рослин до несприятливих погодних умов і урожайності картоплі, зернових, овочевих і плодово-ягідних культур.

Нанохімія магнітних матеріалів в останні роки привертає все більшу увагу дослідників з різних областей хімії, фізики, біології та медицини. Одним з найбільш поширених магнітних наночастинок є наночастинок кобальту та нікелю, створення і дослідження властивостей яких активно розвивається в останнє десятиліття. Питанням синтезу нанорозмірних частинок кобальту та нікелю в реакціях відновлення у водних і неводних середовищах присвячений ряд робіт. Однак властивості одержаних продуктів, вплив умов отримання наночастинок на їх розміри, дисперсню структуру, склад до теперішнього часу вивчені недостатньо. В даній роботі представлено дослідження кінетичних закономірностей та механізму формування наночастинок Co в розчинах гідрофільних матриць - полімер/неорганічних наногібридів, одержаних на основі наночастинок кремнезему і поліакриламиду (SiO_2 -g-ПАА).

РОЗДІЛ 1. Огляд літератури

1.1 Використання гідрофільних блок-кополімерів та полімер/неорганічних гібридів як нанореакторів для синтезу наночастинок металів.

На сьогоднішній день є дуже актуальною тема дослідження синтезу кополімерів блочного типу, які широко використовують у сучасних нанотехнологіях. Даній тематиці присвячена велика кількість монографій та оглядів[1-7]. Це відбувається завдяки відкриттям та розвитку нових механізмів полімеризації, перш за все процесів керованої або «псевдоживої» радикальної полімеризації, також радикальна полімеризація з використанням стабільних радикалів, радикальна полімеризація з перенесенням атома, і не менш важливими є два види радикальної полімеризації зі зворотною реакцією приєднання – фрагментації. Наразі, з літературних даних відомо, що всі перераховані вище процеси разом з відомими процесами «живої» іонної іонно-координаційної полімеризації[8]широко використовують для синтезу блок- і прищеплених кополімерів заданої архітектури, із заздалегідь прогнозованою абсолютною та відносною довжиною різних за природою блоків і невеликим діапазоном молекулярно-масовим розподілом.

Більша частина таких процесів реалізується в органічних розчинниках.Через реактивно здатне середовище, у більшості випадків, є необхідним використання методів захисту активних груп[9].З цього випливає, що можливий прояв у ході синтезу блок- і прищеплених кополімерів з хімічно комплементарними компонентами так званих матричних ефектів, широко відомих у синтезі інтермолекулярних комплексів (ІнтерПК), досить довго повністю ігнорувався. Проте за останні два десятиліття, в тому числі у зв'язку із розвитком «зелених» методів синтезу кополімерів блочного типу у водному середовищі, стали методом інтенсивних досліджень матричних ефектів у процесах блок- і прищепленої кополімеризації. І для подальшого застосування даних методів синтезу

кополімерів блочного типу без використання органічних розчинників є обов'язковою умовою для подальшого застосування міцелярних, а також міцелоподібних структур як носіїв ліків у біомедицині.

Спираючись на монографії із дослідження реакцій блок- та прищепленої “grafting from” радикальної кополімеризації[10], в яких активні центри росту полімерних ланцюгів утворюються внаслідок перебігу окисно-відновної реакції між іонами Ce^{4+} та -ОН-групами, дослідницька група, під керівництвом Желтоножської Т.Б. розробили варіант прямого щеплення ланцюгів поліакриламід(ПАА) до поверхні монодисперсного гідрозолу кремнезему. Проведено цикл досліджень із визначення кінетики цього процесу при зміні співвідношень $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{SiO}_2]$ і $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{AA}]$, від яких залежить відповідно кількість і довжина прищеплених ланцюгів, та в порівнянні з гомополімеризацією акриламід(АА), яку ініціювали окисно-відновними парами Ce^{4+} /етанол, Ce^{4+} /АА і проводили за аналогічних експериментальних умов (за тим же співвідношенням реагентів). При цьому шукали можливі матричні ефекти, врахувавши високу спорідненість ланцюгів ПАА до поверхні SiO_2 внаслідок утворення з її поверхневими силанольними групами у воді системи водневих зв'язків[11].

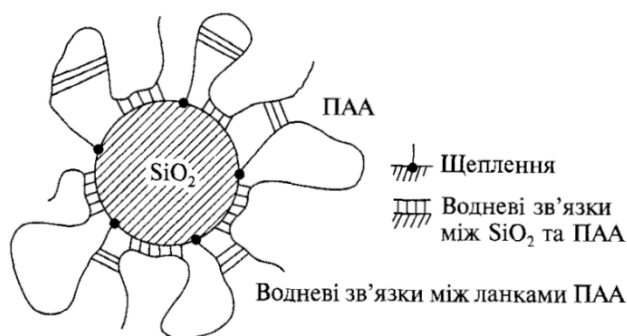


Рис.1 Схематичне зображення міцелоподібної структури SiO_2 -g-ПАА у воді

Синтез полімер-неорганічного гібриду SiO_2 -g-ПАА з різною кількістю та довжиною щеплень проводиться методом радикальної прищепленої кополімеризації ПАА з наночастинками(НЧ) SiO_2 , яка зніціюється за допомогою окисно-відновної реакції між діамонійгексанітратоцератом та

силанольними групами поверхні частинок. Одержані продукти переосаджуються ацетоном, потім розчиняються в дейонізованій воді та ліофільно сушаться[12,13].

Зростання прищеплених ланцюгів ПАА, принаймні на початковій стадії синтезу, відбувається на поверхні наночастинок як матриць, про що свідчить негативний матричний ефект, встановлений в результаті кінетичних досліджень прищепленої кополімеризації порівняно з гомополімеризацією. Спостерігається суттєве зниження швидкості зростання ланцюгів ПАА в процесі прищепленої кополімеризації з SiO_2 і збільшення початкового індукційного періоду.

Для визначення кількості (N) та довжини (молекулярної маси) прищеплених ланцюгів в полімер-неорганічних гібридах, проводиться, перш за все, їх елементний аналіз на С, Н, N, яким встановлюється масова частка ланцюгів ПАА ($w_{\text{ПАА}}$). Метод динамічного термогравіметричного аналізу (ДТГА) використовується, щоб охарактеризувати масову частку вологи ($w_{\text{H}_2\text{O}}$) в гібриді. Радіус первинних частинок золю розраховується з використанням питомої поверхні зразків аеросилу, яку встановлювали методом БЕТ за величиною десорбції азоту, та густини SiO_2 ($\rho=2,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Відокремлення полімерних щеплень від неорганічної складової проводили шляхом розчинення частинок SiO_2 при $\text{pH}>11$ та подальшого діалізу розчинів проти дейонізованої води. Нарешті, середня молекулярна маса (M_v) прищеплених ланцюгів визначається методом капілярної віскозиметрії і розраховували за співвідношенням:

$$[\eta] = 3,73 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}_v^{0,66},$$

де характеристична в'язкість $[\eta]$ визначена в $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$. Використовуючи значення $w_{\text{ПАА}}$, $w_{\text{H}_2\text{O}}$, $M_{v\text{ПАА}}$ та радіус наночастинок SiO_2 , розраховується середня кількість ланцюгів ПАА, прищеплених до однієї частинки (N).

Методи термічного аналізу, динамічної скануючої калориметрії(ДСК) та ДТГА поряд із спектроскопічними та традиційними релаксаційними

методами, вийшли в число основних методів при вивченні полімерів та наповнених полімерних матеріалів. Дослідження SiO_2 -g-ПАА методами термічного аналізу дозволило виявити структурні особливості будови полімер-неорганічних сполук. Зроблено висновок взаємодію ПАА ланцюгів з поверхнею кремнезему шляхом утворення кооперативної системи Н-зв'язків між силанольними групами SiO_2 та амідними групами поліакриламід, тобто утворюється особливий тип полімер-колоїдного комплексу (ПКК), стабілізований системою ковалентних зв'язків. Таким чином, полімер-неорганічна сполука SiO_2 -g-ПАА в твердому стані – це ядро колоїдної частинки, покрите полімерним шаром із щеплених ПАА ланцюгів, які переважно взаємодіють з поверхнею SiO_2 , а не між собою [14].

1.2. Методи одержання, будова та властивості наночастинок металів

Наночастка визначається як квазі-нульмірний наноб'єкт, у якого всі характерні лінійні розміри мають один порядок величини. Як правило, наночастинки мають сфероїдальну форму. Якщо в НЧ спостерігається виражене впорядковане розташування атомів (або іонів), то такі НЧ називають нанокристалітами. Наночастки з вираженою дискретністю (переривчастістю) системи рівнів енергії зазвичай називають «квантовими точками» або «штучними атомами». Найчастіше вони мають склад типових напівпровідникових матеріалів.

Унікальні магнітні властивості НЧ проявляються при розмірах 2-30 нм. Обмеження за розмірами пов'язане з тим, що наночастки, будучи частиною цілого, при досягненні деяких розмірів починають різко відрізнятися від цілого, яке їх породило. Представлені в літературі оцінки [15] показують, що істотні відмінності проявляються, як правило, при менших розмірах частинок, приблизно, 30 нм.

Однією з головних причин зміни фізичних і хімічних властивостей малих частинок із зменшенням їхніх розмірів є зростання відносної частки

«поверхневих» атомів, що знаходяться в інших умовах (наприклад, координаційне число, симетрія локального оточення), ніж атоми всередині об'ємної фази. З енергетичної точки зору, зменшення розмірів частинки призводить до зростання ролі поверхневої енергії. Вищезазначені унікальні фізичні властивості наночастинок, що виникають за рахунок поверхневих або квантово-розмірних ефектів, є об'єктом інтенсивних досліджень.

Згідно з міжнародною конвенцією IUPAC, граничний (максимальний) розмір НЧ відповідає 100 нм, хоча ця величина є чисто умовною і необхідна тільки для формальної класифікації. Розрізняють два типи наночастинок: нанокластери (або нанокристали) і власне наночастинки. До першого типу відносять частинки впорядкованої будови (часто центросиметричні) розміром 1-5 нм, що містять до 1000 атомів, до другого – НЧ розміром 5-100 нм, що складаються з 10³-10⁸ атомів. Ниткоподібні та пластинчасті частинки можуть містити набагато більшу кількість атомів і мати один або навіть два лінійних розміри, що перевищують граничне значення, але їх властивості в певному напрямку залишаються характерними для речовини в нанокристалічному стані. Якщо наночастка має складну форму і будову, то в якості визначальних розглядають не лінійний розмір частинки в цілому, а розмір її структурного елемента. Такі частинки, як правило, називають наноструктурами, причому їх лінійні розміри можуть значно перевищувати 100 нм[15].

Серед багатьох методів синтезу наночастинок металів[16], найбільш вживаним є процес, який ґрунтується на поєднанні випаровування металу в потоці інертного газу з подальшою конденсацією в камері із фіксованою температурою. До фізичних методів синтезу наночастинок металів належать методи, які використовують низькотемпературну плазму, лазерну електродисперсію, катодне розпилення, ударну хвилю, електровибух, надзвукові струмені, механічне диспергування. Для отримання ізольованих наночастинок використовують метод газового синтезу. Такі НЧ отримують випаровуванням речовини при контрольованій температурі в атмосфері

інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари. Це найпростіший спосіб одержання нанокристалічних порошків, з огляду на його високу продуктивність. На відміну від випаровування у вакуумі атоми речовини, випареної у розрідженій інертній атмосфері, швидше витрачають кінетичну енергію через зіткнення з атомами газу і утворюють кластери[17].

1.3 Стабілізація наночастинок Co - метод створення магнітних наноматеріалів

Зведення традиційних магнітних матеріалів, таких як ферити, до нанорозмірів, було запропоновано як перспективний підхід у стабілізації НЧ. Метод спирається на передбачення того, що матеріал, як очікується, досягне свого максимально напруження магнітного поля (H_C), при введенні розміру одного домену. Причому розмір частини має бути незмінним. Розвиток нових постійних магнітів на основі НЧ, вимагає ретельного контролю розміру частинок, щоб правильно збалансувати сталу поведінку домену і термічно керовані ефекти розмагнічування[18].

Одним з найбільш перспективних матеріалів, які будуть досліджені з цією метою є ферити кобальту ($Co_xFe_{3-x}O_4$). Ферит кобальту є шпінельним матеріалом, який має велику кубічну магнітно-кристалічну анізотропію, що відповідає за його велику H_C , достатньо високу стабільність, та легкість виготовлення із використанням відносно дешевих технологій[19,20]. Всі ці властивості, разом з багатьма іншими видатними характеристиками, такими як магнітострикція та великі магнітно-оптичні коефіцієнти, роблять ферит кобальту надзвичайно привабливим для застосування в декількох технологічних областях, включаючи магнітну гіпертермію, молекулярну томографію, електроніку, суперконденсатори та каталіз.

На сьогоднішній день, італійською групою вчених, було розроблено багато різних хімічних підходів для відтворювального синтезу висококристалічного, монодисперсного фериту кобальту з контрольованим розміром НЧ. Серед багатьох інших підходів, був використаний метод

теплого розкладання[21]. Даний метод постає як одна з найбільш перспективних процедур отримання високоструктурних (стехіометричних) і морфологічно контрольованих НЧ з впорядкованою кристалічністю. Ці досягнення викликали новий інтерес до дослідження фізичних властивостей нанорозмірного фериту кобальту для остаточного встановлення кореляції між магнітними властивостями та стехіометрією, розміром частинок, формою частинок або структурними дефектами.

У науковій роботі [21] було вивчено магнітні властивості сімейства нанорозмірного фериту кобальту, що охоплюють широкий діапазон (від 4 до 60 нм), з вузьким розподілом розмірів та контрольованою формою та стехіометрією.

Наукова група встановила, що, НЧ фериту кобальту представляють майже постійні значення магнітного моменту зразку (M_S) і залишкового намагнічення (M_R), у той час як H_c і ефективна магнітна анізотропія (K_{eff}) проявляють немонотонну поведінку з двома різними максимумами при низькій та кімнатній температурах.

Зафіксований ефект пояснюється, як результат сукупності явищ, таких як, магнітно-когерентні / некогерентні обертання та індукований ефект демагнетизації. На їхню думку саме ці ефекти відповідають за максимум при низькій температурі та теплові коливання блокованого моменту через енергетичний бар'єр анізотропії.

Для того, щоб оцінити придатність досліджуваних НЧ феритів кобальту, як постійного магніту, було оцінено максимальну густину енергії зразку ($(B_H)_{max}$). Крім того, спостерігаючи та змінюючи певні параметри, що визначають фізичні властивості речовини при нанорозмірних величинах, можна передбачити подальше вдосконалення $(B_H)_{max}$. Для цього було розглянуто декілька стратегій[21], таких як, збільшення M_S , через контроль ступеня інверсії іонів Co^{2+} в шпінельній решітці або допінг з двома магнітними двовалентними іонами. З іншого боку, НЧ, описані у вищезгаданій роботі, також можуть розглядатися як самостійний

будівельний блок для проектування обмінних з'єднаних систем з підвищеним енергетичним продуктом.

Автори роботи роблять висновок, що НЧ фериту кобальту можуть бути життєздатною альтернативою заміни постійного магніту, заснованого на рідкісно-земельних елементах, принаймні в проміжній області карти енергетичних продуктів, де останні в даний час використовуються просто тому, що стандартні ферити не мають достатньо великих значень $(B_H)_{\max}$ [21].

1.3.1 Стабілізація наночастинок Co у неорганічних та полімерних матрицях

Ліганд-захищені НЧ металів та їх оксиди -область нанохімії, що активно розвивається. Структурна організація таких нанорозмірних частинок є широко досліджуваною проблемою, без вирішення якої важко ідентифікувати і оптимізувати області їх практичного використання.

Формування наноструктур, що полягає в відновленні перехідних сполук металів (MX_n) в полімерних розчинах, оскільки наявність полімерів в системі запобігає агрегації і окисненні наночастинок. Наукова група, під керівництвом Бочек А.М, синтезували хітосанстабілізовані НЧ кобальту і міді при наявності аліфатичних альканолів і дослідили їх біологічно активні властивості відносно деяких фітопатогенів.[22-24]

Метою їхньої роботи є вивчення складу та структури продуктів відновлення Co^{2+} і Cu^{2+} алконолами.

Мікрофотографії та рентгенофазні дифрограми нанопорошків міді вказують на те, що порошок являє собою малодисперсні частинки сферичної форми. Як видно із малюнку 1б, НЧ на мікрофотографіях мають вигляд точок, що світяться, а агрегати – у вигляді кульок різного діаметру. За спектром та елементним аналізом порошку було ідентифіковано, що він містить Cu та O у масовому співвідношенні 77.17:22.83, що відповідає емпіричній формулі CuO. Отримані спектри (рис. 2) та обчислення вказують

на те що, за вибраних умови синтезу, сформовані нестабільні НЧ кобальту і мідь окислюються при наявності атмосферних кисню і утворюють оксидний шар.

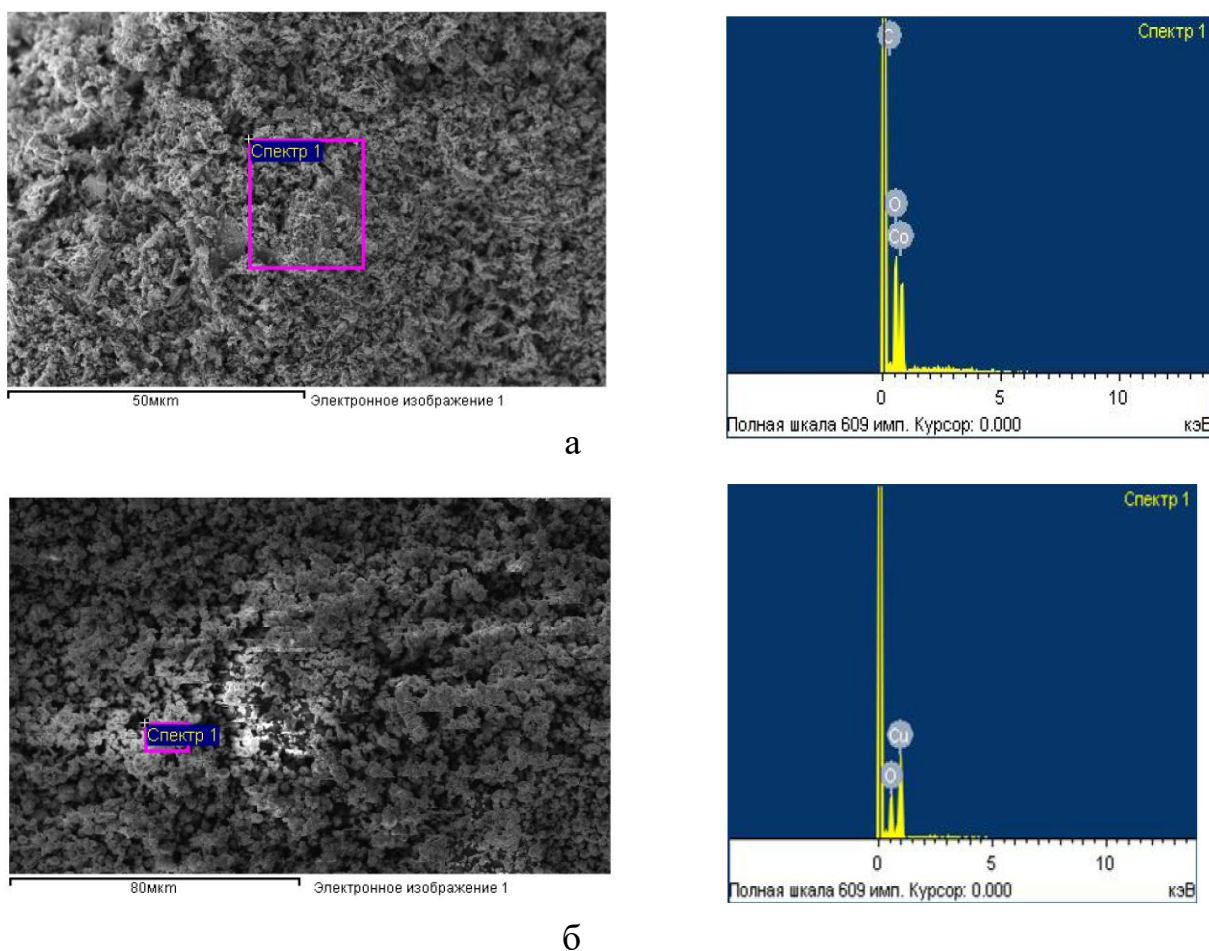


Рис.2. Електронні зображення та спектри наночастинок Co(а) та Cu(б)

Розмір наночастинок, було оцінено за розширенням лінії із використанням рівняння Шерера[25]. Розрахунки свідчать про те, що НЧ практично рівномірно розподілені (середній розмір 2÷4 нм), однак, існують агрегати із розміром до 100 нм.

Як показують отримані данні, за обраних умов синтезу нестабільні металічні НЧокислюються в присутності атмосферного кисню і відбувається агломерація. Таким чином, враховуючи результати досліджень встановлено, що при відновленні іонів металів алканолом утворюються металічні НЧ. Однак, відсутність у системі стабілізатора та висушування зразка за аеробних умов призводить до окиснення та агломерації металічних НЧ кобальту та

купруму. Слід зазначити, що стабілізація металічних наночастинок біополімерами є пріоритетним методом, як з фундаментальної, так і з практичної точки зору.[26]

Хімічний контроль синтезу нанорозмірних матеріалів призводять до важливих явищ, таких як стабілізація нових фаз та зміна електронних та магнітні властивостей, внаслідок сильних поверхневих змін, пов'язаних з координацією лігандів на поверхні НЧ. Ці припущення особливо важливі при розгляді магнітних НЧ, для яких анізотропія та намагніченість залежать від структурних та електронних властивостей. Крім того, в деяких випадках анізотропний ріст НЧ контролюється за допомогою координації лігандів.

Отже, важливо отримати кращі знання про взаємодію поверхня / ліганд.

Група французьких вчених займається синтезом металічних НЧ органометалічним шляхом і, більш конкретно, займається вивченням координації ліганду на поверхні НЧ разом із впливом такої координації на їх структурні та магнітні властивості[27]. Вони дослідили, що платинові НЧ можуть змінювати структуру з кубічної сингонії до ікосаедра, залежно від фосфінового покриття їх поверхні. У своїй науковій роботі, вони показали, що адсорбція монооксиду вуглецю на поверхні НЧ кобальту, вбудованого в полімерну матрицю викликає зникнення їх намагніченості. Однак таке дослідження обмежується дуже малими молекулами, здатними дифундувати через полімерну матрицю. Використання лігандів як стабілізуючих агентів під час синтезу НЧ необхідне для подальшого дослідження взаємозв'язку хімічної природи лігандів та їх впливу на поверхневий магнетизм. Даній науковій групі вдалося засвідчити це явище у випадку з НЧ нікелю, де вони показали, що донорські ліганди, такі як аміни, не впливають на поверхневий магнетизм НЧ, але сприяють формуванню НЧ у результаті контролю форми, тоді як використання оксид триоктилфосфіну призводить до зниження намагніченості.

На рисунку показано синтезовану структуру, та магнітні властивості НЧ кобальту, отримані з двох різних прекурсорів. Для синтезу було використано $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$ та $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, у присутності діізобутил гідрид алюмінію (DiВАН), комерційно доступна на основі алюмінію кислота Льюїса порівняно із НЧ синтезованими в загальноживаній полімерній матриці полі-(вінілпіролідон)(PVP). З'єднання алюмінію було вибрано тут, тому що воно може бути використано, як початкову точку для зростання покриттів з глинозему, які повинні проявляти особливі діелектричні властивості, високу теплопровідність і, можливо, запобігати окисненню повітря.

Коли $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$ та $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, були гідрогенізовані у присутності 1 екв. DiВАН, утворився дуже стабільний чорний колоїдний розчин. Добре дисперговані НЧ розміром $2.5(\pm 0.4)$ нм. спостерігали за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) (рис. 3).

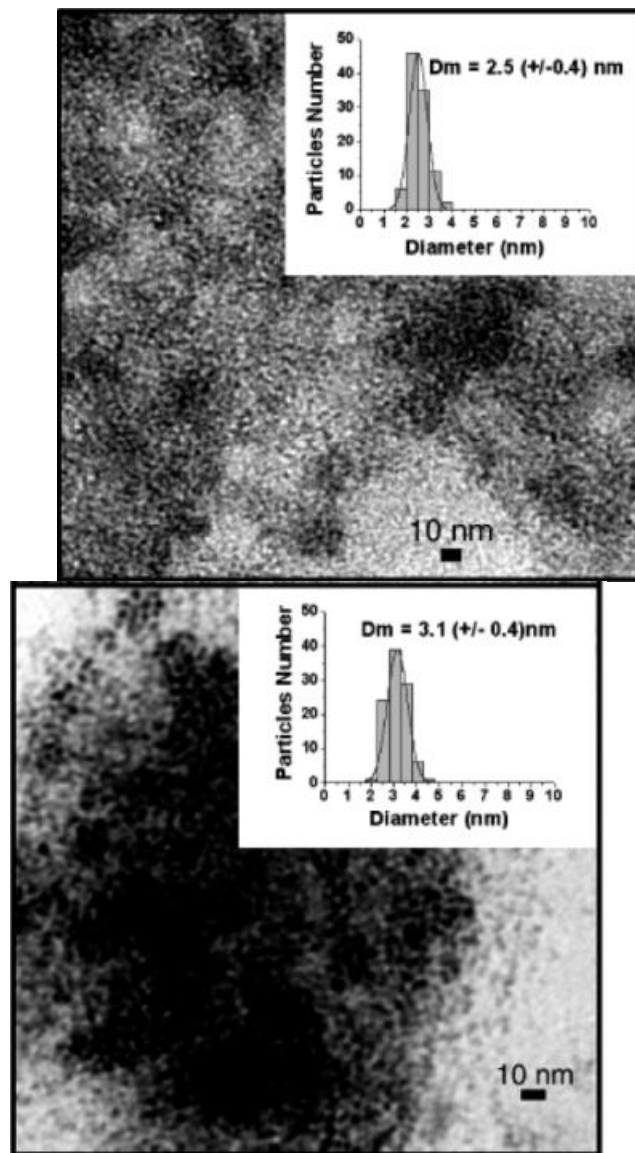


Рис.3 ЕлектрофотографіїТЕМі шкала розмірного розподілуНЧ Co^{2+} отриманих з $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$, зображення 1; $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, зображення 2.

НЧ були відтворені у вигляді чорного липкого матеріалу 1, який додатково характеризувався ширококутним рентгенівським розсіюванням (WAXS), хімічним мікроаналізом та магнітним вимірюванням на SQuID магнітометрі.

Крива намагніченості, записана при 2 К, показує гістерезисну поведінку, при $H_c=1500\text{G}$ (Рис.4) і намагнічення, яке не накопичується навіть на високих полях (5Т). Група дослідників, маючи значення намагніченості при 5Т і вміст кобальту в матеріалі (19%), обчислили середнє значення

магнітного моменту на атомі кобальту: $1.06(\pm 0.05) \mu\text{B}/\text{Co}$. Ці показники дуже низькі, порівняно із очікуваними $1.72 \mu\text{B}/\text{Co}$ і свідчать про втрату 38% намагнічення. Слід зазначити, що для НЧ такого розміру частка атомів на поверхні становить приблизно 50%

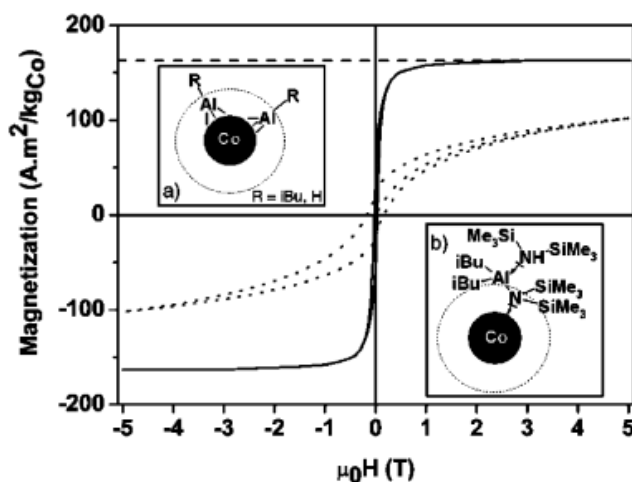


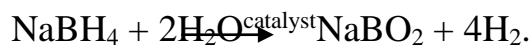
Рис.4 Крива намагніченості, записана при 2К для зразку 1 (пунктирна лінія) та зразку 2 (суцільна лінія).

Втрати намагніченості відповідають частковому загартуванню магнітного внеску поверхні. Дане припущення базується на знанні того, що зменшення намагніченості поверхневого шару не повністю пояснюється частковим покриттям поверхні, проте добре узгоджуючись з об'ємністю лігандів.[27]

1.4. Боргідридне відновлення наночастинок Co у розчинах гомополімерів, блок- та прищеплених кополімерів, полімер/неорганічних гібридів

Хімічні гідриди, а саме боргідрид, на сьогоднішній день досліджуються як варіанти зберігання оскільки вони мають високу енергетичну щільність, вони безпечні, легко виробляються і є досить універсальними. У реакціях гідролізу гідридів, водень виступає єдиною газоподібною речовиною, що виділяється і її можна легко утилізувати. За рахунок того, що реакція є екзотермічною відсутнє виділення тепла, а отже немає потреби у спеціальних

засобах охолодження і може проводитися за кімнатної температури. Реакція має наступний вигляд:



Гідроліз NaBH_4 був досліджений при використанні металевих каталізаторів, таких як родій, платина, рутеній, кобальт та нікель, з метою посилення гідролізу розчину лужного боргідриду натрію. Через високу вартість благородних металів, більшість досліджень зосереджені на розробці та використанні таких металів, як Co , Ni , Cu .

Група дослідників показала, що Co та Ni у вигляді НЧ, що містяться у гідрогелевих гомогенних реакторах не поступається активністю чистим металам[28]. У даному дослідженні використано нову кополімерну систему поліакриламід-ко-вінілфосфоновакислота(полі(АА-ко-ВФК)). Дану систему було синтезовано опроміненням водного розчину у фотореакторі. Після введення іонів Ni (II) и Co (II) у полімерну матрицю, за допомогою NaBH_4 , їх було відновлено до НЧ Ni (0) и Co (0). У науковій роботі[29] було виявлено, що швидкість гідролізу залежить від наступних умов: температури експерименту, концентрації іонів металів у матриці, та концентрації NaBH_4 , що додається.

У роботі було проведено дослідження швидкості гідролізу 50 мл водного розчину NaBH_4 при різній концентрації іонів металу Co (II) ($\text{C}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$) у композиційній системі полі(АА-ко-ВФК)-Со масою 50, 100, 150 и 200 мг (що містили 2.72, 5.44, 8.16 та 10.88 мг Co (0) відповідно). Як видно з рис.5, при однаковій температурі (30°C), всі зразки полі(АА-ко-ВФК)-Со виділили 252 мл. водню за різний проміжок часу. А саме, зразок із концентрацією $\text{C}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}=2.72\text{мг}$ виділив 252мл водню за 68 хвилин, тоді як таку ж кількість водню було отримано за 11.5, 16.5 та 26 хвилин для $\text{C}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} = 5.44, 8.16$ та 10.88 мг відповідно.

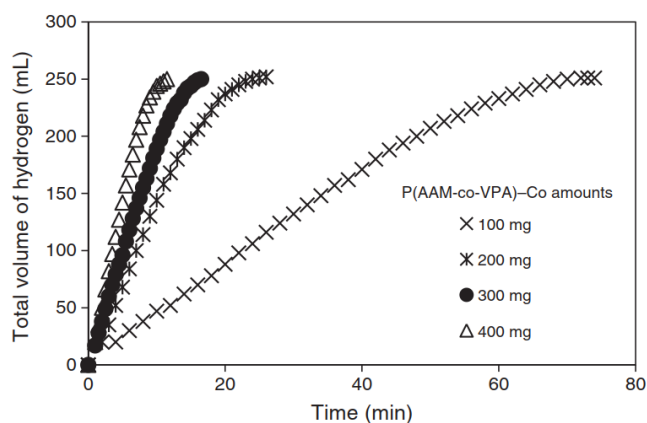


Рис.5 Вплив каталізатора на гідроліз 50 мл водного розчину NaBH_4 , що містить 5 мас.% NaOH при 30°C , 1000 об / хв. полі(АА-ко-ВФК)-Со композитні системи вагою 50, 100, 150, 200 мг, що містять 2.72, 5.44, 8.16, 10,88 мг Со, відповідно.

Для визначення впливу вихідної концентрації NaBH_4 на швидкість гідролізу, що каталізується Со-вмісними гідрогелевими композитами, 0,170 гр полі(АА-ко-ВФК)-Со(0,156ммольСо), композитний гідрогель використовувався в якості каталізатора при чотирьох різних концентраціях (25, 50, 150, 250 мг) 50 мл водного розчину NaBH_4 , при 30°C і з частотою змішування 1000 об / хв. Обсяг виділеного водню по відношенню до часу, для кожної концентрації наведено на рис. 6.

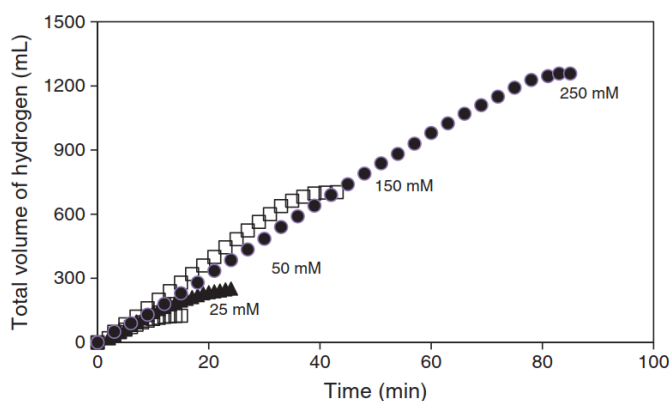


Рис.6 Ефект вихідної концентрації NaBH_4 в реакції гідролізу, що каталізується полі(АА-ко-ВФК)-Со. (0.170 г полі(АА-ко-ВФК)-Со композиту, що містить 0.156 ммоль NaBH_4 ; 50 мг на 50 мл водного розчину NaBH_4 , що містить 5 мас. % NaOH при 30°C , 1000 об / хв).

З графіку залежності можна зробити висновок що, збільшення початкової концентрації доданого NaBH_4 не має істотного впливу на рівень виділення H_2 , оскільки нахил кожної лінії майже однаковий. Отже, реакція гідролізу має нульовий порядок, по відношенню до початкової концентрації NaBH_4 .

Таким чином у роботі турецьких вчених було встановлено, що кількість вінілфосфонової кислоти (ВФК) у кополімерній структурі впливає на основні функціональні групи, які відіграють істотну роль в утриманні іонів НЧ завдяки бічним групам, а також мають вплив на рН-чутливу поведінку гідрогелевих систем. НЧ Co продемонстрували кращі каталітичні властивості в порівнянні з

НЧ Ni , за однакових умов реакції. Енергія активації для гідролізу NaBH_4 системою полі(АА-ко-ВФК)- Co визначено як 23,68 кДж/моль, що набагато менше, ніж відомі літературні дані. Використання кополімерних структур, як реакторів для НЧ розширює поле їх застосування, шляхом введення інших функціональних груп, таких як $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ і т.д., пропонуючи додаткові переваги для каталізування інших реакцій.[29]

1.5. Утворення комплексів солей Co із первинними амідами

У дослідженні японських вчених йдеться про розробку каталізаторів на основі НЧ золота, іммобілізованих на полімерах на основі полістиролу із зшитими фрагментами (polymer-incarcerated), а саме полімерні (carbon black=CB) каталізатори (PI або PICB каталізатори). Дані системи демонструють високу активність для аеробного окислення спиртів до карбонільних з'єднань і амінів до імінів. Ці каталізатори досить ефективні і можуть багаторазово перероблятися, що робить їх одними з найважливіших зелених каталізаторів[30]. Ця наукова група, також дослідила ефект біметалічних комплексів із золотом і іншими благородними металами, такими як паладій або платина, для селективного окиснення спиртів до

альдегідів, карбонових кислот або ефірів, залежно від різних комбінацій НЧ[30;31].

У даній роботі автори повідомляють про перше селективне і загальне амінування з використанням тандемного окиснювального процесу (TOP), починаючи зі спирту і аміну, в еквівалентних кількостях один до одного, у присутності P1CB-Au або нового покоління біметалічних НЧ каталізаторів, що складаються із золота і недорогих металів, таких як залізо, нікель або кобальт. Реакція має проводитися у м'яких умовах, єдиним побічним продуктом є вода.

Щоб підтвердити це спостереження, дослідники провели декілька контрольних експериментів. Результати їхніх досліджень дозволяють припустити, що бензойна кислота і ефір не є проміжними речовинами у реакціях окиснення, і процес безпосередньо протікає за допомогою карбіноламіна. На цьому етапі вчені вважали, що кобальт може стабілізувати карбіноламін та інгібувати процес зневоднення, і що якщо частки кобальту і золота знаходяться у безпосередній близькості один від одного, то реакція протікатиме із кращою селективністю. Далі цими ж вченими було проведено аналіз методом скануючої електронної мікроскопії (STEM), що просвічує, і енергодисперсійної спектроскопії (EDS) для характеристики знову підготовленого біфункціонального композитного каталізатора P1CB-Au/Co (Рис.7).

Лінійний аналіз EDS виявив наступне: одиничний розподіл гауса рентгенівських променів Au по НЧ (5 нм) і незалежні множинні розподіли гауса рентгенівських променів Au і Co. Це спостереження показало випадкове розташування атомів Au і Co без утворення сплавів Au/Co. Більше того, ці результати дозволили припустити, що Co^{2+} не існує усередині НЧ Au, а розсіюється за усім композиційним матеріалом полімеру, і Au і Co лежать у безпосередній близькості один від одного.

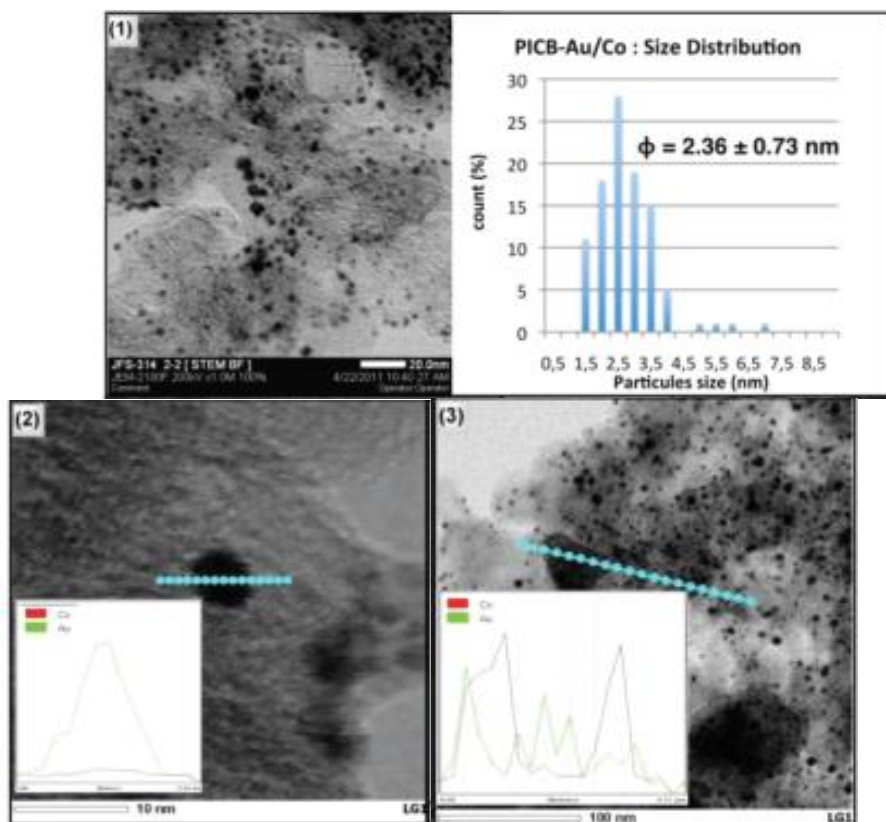


Рис 7. STEM та EDS аналіз каталізатору PICB-Au/Co. (1) Типовий для STEM розподіл зображень і розмірів (2) EDS лінійний аналіз кластеру (зелена: Au; червона: Co). (3) EDS лінійний аналіз декількох кластерів (зелена: Au; червона: Co).

Науковій групі, за наявними даними, не вдалося однозначно пояснити декілька примітних ефектів біметалічного комплексу Au/Co для селективного утворення амідних продуктів і різницю в активності для PICB-Au і PICB-Au/Co, проте вони приводять декілька теорій з цього приводу. Кобальтовий центр може стабілізувати форму карбіноламіну і знижати активність НЧ золота на першій стадії окиснення. Хоча деякі механічні питання ще не вирішені, результати цієї роботи показали, що залежно від системи каталізаторів утворення амідного зв'язку зі спиртів і амінів при використанні молекулярного кисню як кінцевого окисника може проводитися з високою селективністю і з високими виходами при використанні гетерогенних каталізаторів. Ці каталізатори можуть бути повторно використані кілька разів. Метод був узагальнений і протестований на широкому спектрі субстратів (бензилові, алілові і аліфатичні спирти; первинні і вторинні аміни;

анілін; водний аміак; амінокислоти), які показали хорошу активність в цьому з'єднанні. Отримані результати показують, що це один з найзеленіших і загальніших методів формування амідного зв'язку зі спиртів і амінів[32].

1.6. Взаємодія наночастинок Co із поліакриламідом у водному розчині

У нещодавно опублікованій роботі[37], магнітні НЧ кобальту з карбоні льним покриттям були поверхнево функціоналізовані вініловою групою і ковалентно інтегровані в полі-(2-гідроксіетилметакрилат)(ПГЕМА) мережі гідрогелю, зшитій диметакрилатом етилгліколя (EGDA) процесом вільнорадикальної полімеризації [33].

У літературі флюорографи широко використовуються для моніторингу різних процесів і функцій на мікроскопічному рівні[34].Ця методика ґрунтована на інтерпретації зміни анізотропії, спектру або інтенсивності випромінювання і перегляді термінів служби флюорографів для моніторингу зміни їх мікрооточення. В силу своїх особливостей, флуоресцентна спектроскопія є чутливим і потужним методом аналізу багатьох з'єднань. Авторами роботи було досліджено взаємодію іонів Co^{2+} з молекулами піраніна, які використовуються як флюорозонди. Наукова група, у своїх роботах, показала, що іони Co^{2+} і молекули піраніну утворюють стабільні кластери, які можуть бути отримані тільки при полімеризації[35]. У попередніх наукових роботах цих же авторів, були досліджені фотолюмінесцентні властивості магнітного нанокompозиту $CoFe_2O_4-Cr_2O_3-SiO_2$ без додавання будь-якого зовнішнього флуоресцентного маркера. Знімки TEM свідчать про утворення сферичних наночасток фериту кобальту, однорідно розсіяних усередині кремнеземної матриці, діаметром менше 5 нм для температури відпалу $600^\circ C$. Флуоресцентні нанокompозити надалі використовувалися для фарбування культивованих HeLa клітин для детектування флуоресцентного зображення. Підготовлений новий тип

флуоресцентного магнітного нанокompозиту $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, який використовується як фотокаталізатор для деструкції метиленового синього у водному розчині. Крім того, в літературі мало досліджень про спектроскопічні властивості наночасткової системи CoFe_2O_4 . У цих дослідженнях видно п'ять піків резонансного розсіювання на 400, 470, 510, 800 і 940 нм для водних наночасток CoFe_2O_4 . Це нелінійне середовище розсіювання. Крім того, досліджена рухливість мікротрубочок, що містяться НЧ CoFe_2O_4 , в магнітних полях [36]. Ця робота включає *in situ* синтез НЧ CoFe_2O_4 в гелі ПАА і дослідження взаємодій між молекулами фторопласту і НЧ CoFe_2O_4 шляхом виміру флуоресценції і провідності. Крім того, структурні властивості гідрогелів досліджені методами рентгенівської дифрактометрії, скануючої/передавальної електронної мікроскопії і ІЧ-Фур'є спектроскопії. Стійкість гідрогелів перевіряли намагніченням зразків з різними коефіцієнтами набухання.

Фазове дослідження продукту, що кристалізується, проведене методом рентгеноструктурного аналізу (XRD), а дифракційна картина порошку магнітного гідрогеля ПАА- CoFe_2O_4 представлена на Рис.8.

Широка область між $2\Theta=20\text{-}30^\circ$ обумовлена гелем ПАА. Порошкова картина XRD показує, що продукт являється CoFe_2O_4 , а дифракційні списи розширені за рахунок дуже малих розмірів кристалітів. Усі спостережувані дифракційні списи індексуються кубічною структурою CoFe_2O_4 (JCPDS № 22-1086), що свідчить про високу фазову чистоту продукту. Середній розмір кристалітів був оцінений по дифракційній картині за допомогою рівняння Шеррера. Спостережувані сім піків було описано наступними індексами Міллера : (220), (311), (400), (422), (511) і (440). Середній розмір кристаліту, (D) дорівнює 11 нм.

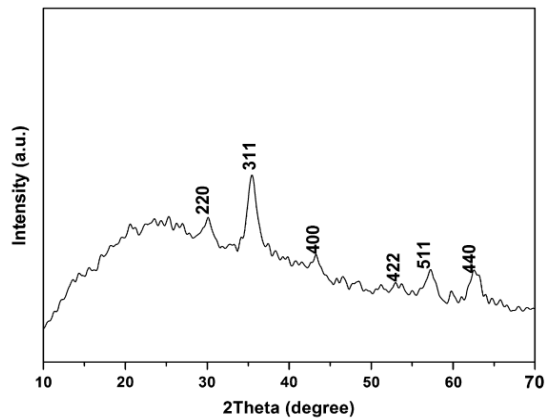


Рис.8 XRD аналіз магнітного гідрогеля ПАА- CoFe_2O_4

Морфологію зразків можна визначити або за допомогою скан (SEM), або за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Морфологія поверхні магнітного гідрогеля ПАА- CoFe_2O_4 показана на Рис.9

На мікрофотографіях SEM спостерігалася випадково агрегована структура по усій мережі гелю (Рис.9а). Мікрофотографії ТЕМ (Рис.9б) яскраво ілюструють утворення певних магнітних структур по всій мережі гідрогелю.

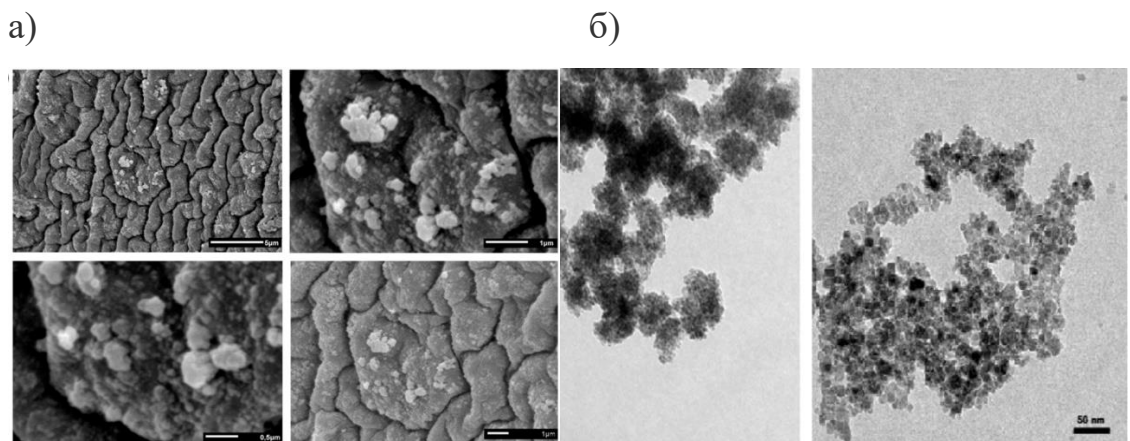


Рис. 9. (а) SEM та (б) ТЕМ мікрофотографії магнітного мікрогелю ПАА- CoFe_2O_4 .

При кімнатній температурі вони не проявляють повторного намагнічення. Крім того, намагніченість часток не досягає насичення навіть при високих зовнішніх полях і є низькою в порівнянні з об'ємним

намагніченням цього матеріалу. Усе це характерно для суперпарамагнітних часток, розміри зерен яких знаходяться в межах однієї області. Для таких часток зворотна намагніченість відбувається за рахунок когерентного обертання спінів. Зниження намагніченості можна пояснити різницею порядку розташування спінів на поверхні часток в порівнянні з масою. Поверхня має незначне намагнічення і поводить себе як відмерлий шар. Поверхневі ефекти домінують над властивостями НЧ, оскільки при зменшенні розміру частки, збільшується відношення спіна поверхні до спіна ядра. Магнітна поведінка суперпарамагнітних часток може бути описана функцією Ланжевена з припущенням, що вони є слабкими або невзаємодіючими частками. Середній розмір часток може бути визначений шляхом підгонки функції Ланжевена до вимірної кривої гістерезису (залежність $M-H$). Таким чином, можна визначити середній магнітний момент (μ) часток. Коли він введений в $\mu = M_S \pi r D^3 / 6$, де ρ - щільність часток магнетиту $\approx 5,3 \text{ г/см}^3$, і середній розмір часток знайдений рівним $16(\pm 1 \text{ нм})$.

У роботі турецьких вчених[37], магнітний гідрогель замочували для набухання в різних співвідношеннях мас, m_s/m_0 , від 1 до 10. Це було зроблено з метою дослідження зміни магнітних властивостей. Набряклі гелі проявляли ж саму намагніченість, що і ненабряклі, як показано на Рис. 10(б). Це свідчить про те, що НЧ CoFe_2O_4 не розсіюються з гелю під час накопичення системою води. Така специфічна властивість цих систем може бути використана у промислових цілях, наприклад, при очищенні стічних вод і витяганні металів із забрудненої води.

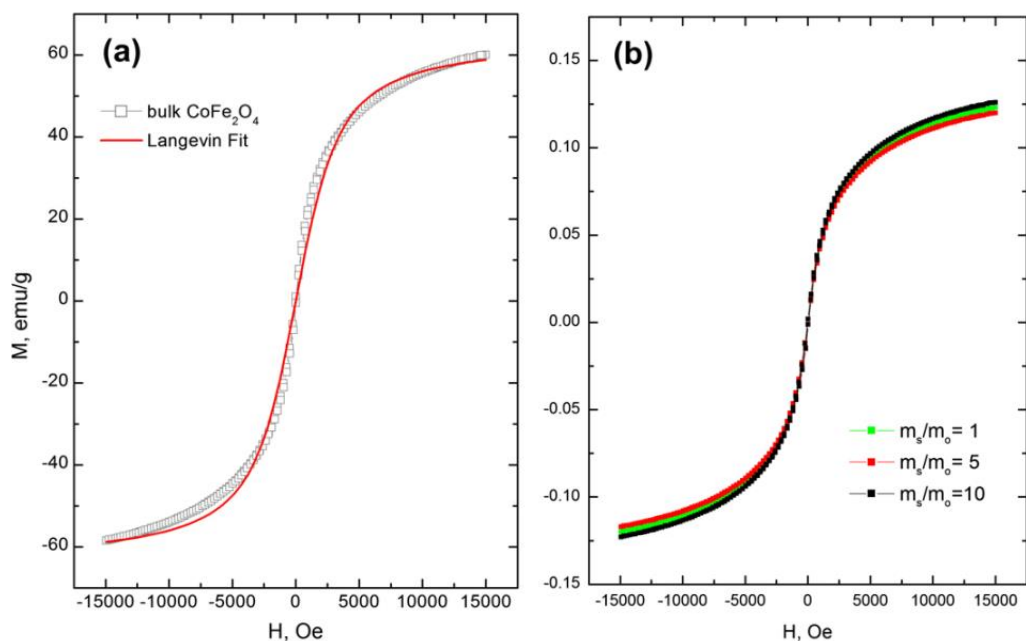


Рис. М–Н криві гістерезису НЧ (а) CoFe_2O_4 , (б) CoFe_2O_4 , що містять гідрогелі ПАА з різними коефіцієнтами набрякання.

Автори вищезгаданної наукової роботи зробили наступні висновки. Електричні і спектроскопічні виміри показують, що синтез наночастинок *in situ* в гелі ПАА призводить до того, що гель стає одноріднішим, так що молекули фторопласту можуть легко дифундувати в об'ємі. Магнітуда постійного струму (140 мА/гр*см) значно збільшується за рахунок присутності НЧ, які дозволяють гелю всмоктувати більше іонних молекул в порівнянні з чистим гелем ПАА (7 мА/гр*см). Крім того, НЧ змінюють поглинання молекул піраніну, дифундуючих в гель, оскільки енергетичний рівень молекул піраніну змінюється під дією наночастинок, що викликає зміщення спектру збудження. Синтезований гель виявився магнітостабільним у міру збільшення набрякання гелю, тобто, намагніченість гелю не змінюється при контакті з водою [37].

1.7. Механізм окиснення наночастинок Со; будова та властивості оксидів Со

Більшість металів легко окиснюються на повітрі, що дає можливість використати цей природний процес для синтезу оксидів металів. Процес окиснення широко поширений і досліджений стосовно оксидів сипких

металів, але він недостатньо добре досліджений з точки зору наноматеріалів. На відміну від сипких матеріалів, наночастки зазвичай показують залежну від розміру і форми кінетику і термодинаміку.

НЧ оксиду кобальту стали об'єктом досліджень завдяки їх винятковій і широкій функціональності. У науковій роботі групи американських вчених, наноматеріали Co_3O_4 розглядаються як перспективні матеріали для застосування, включаючи електрокаталіз, батарей, суперконденсаторів, і газових датчиків. Розуміння процесів і механізмів дифузії окиснення є важливим кроком на шляху до зміни властивостей НЧ Co_3O_4 для використання в різних сферах. Такі реакції окиснення металів в азотовмісних пластмасах призводять до утворення порожнистих структур. Автори цієї роботи пояснюють це явище нанорозмірним ефектом Киркендаля, який виникає через різницю в швидкостях дифузії між аніоном і катіоном [38]. Така порожниста поведінка спостерігається у багатьох наносистемах, включаючи халькогеніди метал-метал і фосфіди металів конверсії.

Декілька дослідницьких проектів зосередилися на розумінні механізму, вивчивши залежні від розміру пустотні утворення [39], визначають реакцію режимів і вивчення впливу поверхневої дифузії.

Рентгенівська спектроскопія абсорбції (XAS) є потужним інструментом для зондування атомної структури матеріалу з коротким радіусом дії, вона широко використовується для характеристики НЧ за допомогою аморфної і складної атомної структури. XAS – це ідеальний метод характеристики для НЧ, які знаходяться у стадії проходження хімічної трансформації, оскільки вони зазвичай містять значну кількість частинок із проміжною або нерегульованою структурою. Таким чином, XAS і рентгенівська дифракція (XRD) можуть доповнювати один одного, ідентифікуючи як ближній, так і дальній порядки відповідно. Крім того, морфологічні і атомні зміни під час перетворення НЧ можна спостерігати при передачі електронної мікроскопії (TEM) і передача з високим розділенням електронної мікроскопії.

Поєднання усіх цих методів дозволяє нам отримати детальніший і повніший опис хімічного перетворення НЧ[39,40].

Ці експериментальні характеристики дають інформацію про структуру, склад, відстані зв'язків і так далі, проте вони не в змозі дати уявлення про термодинаміку, за реакцією в трансформації. Таким чином, поєднання цих методів є дуже корисним для характеристики з певними розрахунками. Ця комбінація дає нам можливість передбачити найбільш вірогідний механізм реакції. Теоретичні розрахунки можуть надати інформацію про атомістичні структури і енергії точкових дефектів, поверхонь і шляхів дифузії. Теорія функціональної щільності (DFT), зокрема, є потужним підходом до опису базових ознак металів, напівпровідників і ізоляторів, і було показано, що забезпечують точні структурні і енергетичні результати. Використовуючи DFT, ми можемо розрахувати енергію утворення дефектів та атомних міграційних бар'єрів, а, отже, й передбачити активацію дифузії. Поєднання цих значень з даними XRD і XAS допомагають нам ідентифікувати дифундуючі види і таким чином, з'ясувати імовірні шляхи реакції НЧ під час їх хімічного перетворення.

Автори дослідження впроваджують простий підхід до перетворення колоїдних CoNC в CoO і Co_3O_4 НЧ за допомогою окиснення на повітрі[41]. Використовуючи методи XAS, XRD, TEM, американські вчені виявили, що на синтезованих НЧ Co наявний первинний оксидний шар, який зростає при нагріванні повітря довкола НЧ і веде до утворення NCsCoO з порожнистою структурою завдяки нанорозмірному Ефекту Киркендаля. Подальший нагрів в повітрі призводить до утворення Co_3O_4 . Теоретичні розрахунки у згаданій науковій статті та експериментальні результати вказують на двоступінчастий механізм дифузії для перетворення від NCsCo до CoO з механізмом непрямого обміну для дифузії кисню в NCsCo . Автори вказують, що вони встановили, що з точки зору структури, CoO і Co_3O_4 НЧ полікристалічні і орієнтація зерен вказує на те, що декілька специфічних площин ґратки переважно розміщені на поверхні НЧ.

Вихідні НЧ кобальту мають сферичну форму та приблизно однаковий розмір (10.8нм). Вихідний зразок кобальту має поверхневу оболонку

(кобальт + кобальт оксид) в результаті взаємодії із киснем повітря. Після п'яти хвилин окиснення ядра чистого Со стає меншим, а товщина оксидної плівки зростає.(рис. 11б). Після 10 хвилин окиснення(рис 11в), у деякої кількості НЧ (~20%) з'являються порожнини і загальна сферична форма стає нерівномірною, порівняно із вихідною структурою. За 30 хвилин окиснення(рис. 11г) порожнини стають дедалі більшими і НЧ змінюються у розмірі (13.7 нм). Така порожниста морфологія зберігається після 90 хвилин загального окиснення(рис. 11д). На даному етапі НЧ Co^{2+} значно збільшилися у розмірі (14.4нм), порівняно із вихідними частинками. Наприкінці окиснення НЧ приблизно на 30% більші ніж початкові та за формою НЧ має вигляд сфери, утвореної навколо пустот.

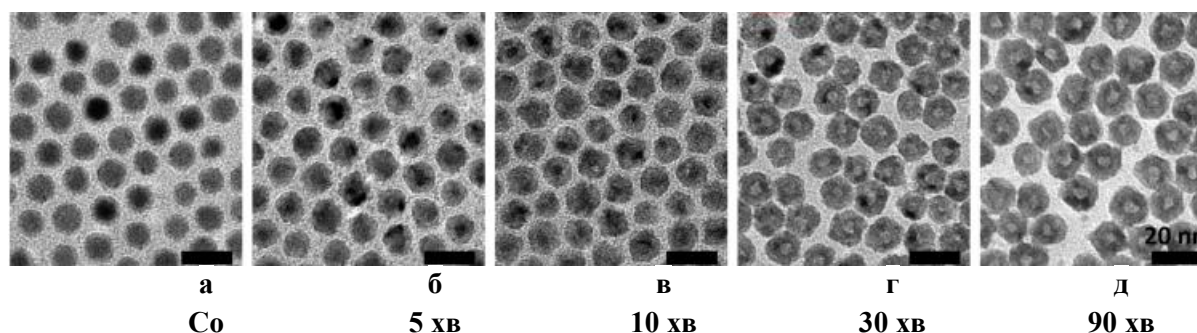


Рис.11. Мікрофотографія (ТЕМ) зміни вигляду НЧ Co^{2+} при окисненні киснем повітря при 200°C (а) вихідні НЧСо. Окиснення зразка на протязі 5(б), 10(в), 30(г) та 90 (д) хвилин з утворенням порожнистої структури з нерегулярною морфологією.

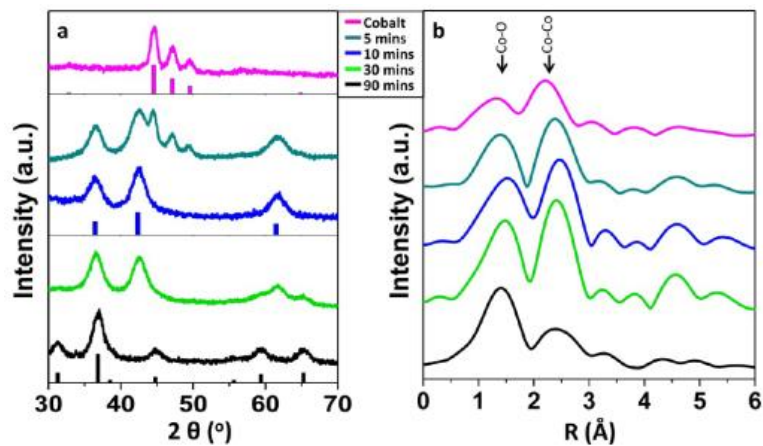


Рис. 12. (а) XRD та (б) EXAFS. Рожеві, бірюзові, сині, ясно-зелені і чорні лінії - окиснення впродовж 5, 10, 30 і 90 хв. відповідно. XRD- структури зразків (ліворуч) під час окиснення показують поступовий перехід з фази Co (рожеві) до фази CoO (сині, JCPDS 48-1719) і Co₃O₄ (чорні, JCPDS 42-1467). Дані EXAFS (праворуч) зразків показують збільшення інтенсивності по шляхах спільного розсіювання ~1.5 Å і пригнічене спільне розсіювання ~2.5 Å через окиснення НЧ Co

Структурні внески фаз для зразків EXAFS зведені у таблицю 2(Табл.2) де прослідковується фазова еволюція в процесі окиснення. У спектрах FT EXAFS перший пік близько 1.45 Å і другий пік близько 2.4 Å в R-зоні, приблизно відповідають першій оболонці Co-O і Co-Co, відповідно. Загальна тенденція процесу окиснення прослідковується за збільшенням інтенсивності піків зі збільшенням часу окиснення в нижніх значеннях напружки(R), де очікуються кобальт-кисневі зв'язки. Рожева лінія на (Рис. 12б) представляє дані EXAFS за зразком кобальт-оксиду НЧ, який ідентифікований як Co від XRD. Проте для відповідності даних моделюванню EXAFS потрібна фаза CoO, що вказує на те, що вибірка містить не лише Co, але і вклад оксиду, схожий на фазу CoO (~19%). Цей шар оксидної оболонки також спостерігається на знімку TEM (Рис. 11а). Зразок тривалістю 5 хв добре поєднується з комбінацією Co (48,2%) та CoO-ази (51,8%), що узгоджується з нашим результатом XRD. На малюнку EXAFS з 10-хвилинної вибірки окиснення все ще видно вклади зв'язків з фази ε-Co (35%) та (~65%) фази CoO, попри те, що фаза CoO є єдиною фазою, виявленою в результаті рентгенівського дослідження. НЧ на 30 хвилині, добре узгоджуються з CoO і невеликою частиною фази Co₃O₄ (~27,5%), що відповідає результатам XRD.

Однак, піки у FTEXAFS спектрі дозволяють припустити, що цей зразок може містити високий відсоток CoO через свою просту кристалічну структуру[42]. Збільшення амплітуд EXAFS, як правило, означає збільшення порядку атомної структури; тому, чим більше впорядкована структура CoO, тим більшими мають бути ці вузькі інтенсивні піки за своєю природою. Спектр EXAFS кінцевого зразка (90 хвилин) добре підходить тільки для фазової шпінелевої структури Co₃O₄. Високе співвідношення інтенсивності першого піку до другої інтенсивності цього зразка (90 хвилин) підтверджує ідею про те, що цей зразок має впорядковану структуру Co–O.

	Co (ϵ -Co)	O (CoO)	Co (CoO)	O (Co ₃ O ₄)	Co (Co ₃ O ₄)
0 min	81.2%	10.17%	8.58%		
5 min	48.2%	25.4%	26.5%		
10 min	34.5%	30.0%	35.5%		
30 min		31.1%	41.3%	13.6%	13.9%
1.5 h				53.2%	46.8%

Табл.2 Структурні внески (атомні%) фаз для зразків EXAFS спектроскопії

Американська група дослідила ряд складних дифузійних процесів за участю Co і O[41], щоб зробити висновок про найбільш вірогідний механізм трансформації від HCo до CoO. Вони виявили складний механізм дифузії для O в Co, який краще всього описується як непрямий механізм обміну, проілюстрований на Рис.13.

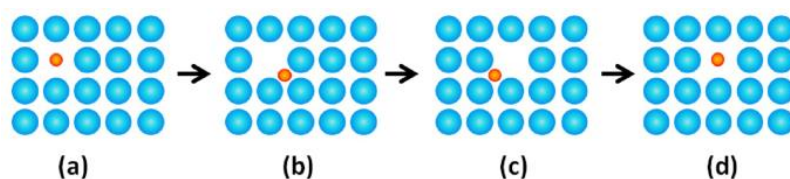


Рис.13. Пропонований механізм непрямого обміну на етапі ϵ -Co здійснюється в три етапи (a) - (d) : (a) - (b) O-атом у вакантному місці I простору дифундує на сусідній інтерстиціальний простір; (b)- (c) сусідній простір типу I атом Co займає місце звільнене O; (c)- (d) O стрибає назад в порожній простір типу I.

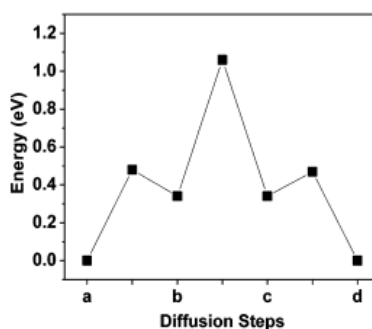


Рис.14 Діаграма міграційної енергії непрямого обміну Механізм. Це показує, що енергетичний бар'єр міграції проходить через кроки, показані на малюнку 6. Найвищою точкою енергетичного бар'єру є точка між східцями (b) і (c), яка складає 1,06 эВ.

Бар'єр міграції для цього тріступінчатого механізму можна оцінити як енергію, необхідну для подолання найвищого енергетичного бар'єру в механізмі, (рис. 14) і вона складає 1,06 еВ. Додавання енергії формування для первинного дефекту - 0.18 еВ до бар'єру міграції дає нам дифузійний бар'єр активації 0.88 эВ. Це значення багатоменше, ніж для дифузії через ділянки типу I (1.23 еВ). Крім того, цей дифузійний механізм не вимагає додаткового руху вакансій Co, що необхідно для простого механізму дифузії O через підгратку I типу. Цей результат свідчить про те, що дифузія в частинках Co відбувається через непрямий механізм обміну атомами Co і O. Цей результат також показує, що дифузія O відбувається швидше, ніж дифузія НЧ Co[43].

1.8. Особливості утворення та окиснення наночастинок Co у воді при додаванні полімер/неорганічних матриць

У літературі є багато відомостей про досягнення різних розмірів НЧ при варіюванні умов синтезу та використанні різних органічних розчинників[44-47]. Однак, досі залишається не дослідженим задання певних розмірів НЧ при використанні води як реакційного середовища. Це питання стало темою дослідження групи вчених університету Ліверпулю 29=48. У рамках їхнього дослідження НЧ Co були безпосередньо синтезовані у водному середовищі. Експериментально було встановлено, що час життя

НЧСо без стабілізаторів становить не більше ніж вісім тижнів за кімнатної температури. Для стабілізації НЧСо у реакційну суміш було додано полімерний ліганд поліметилакриламід (ПМАА).

Для синтезу НЧ у розчин Co^{2+} було спочатку додано NaBH_4 , як відновник, після чого у реакційне середовище додавався ПМАА. Після закінчення синтезу зразок набував вигляду в'язкої речовини із темно-сірим, майже чорним забарвленням. Для дослідження морфології зразку було використано метод електронної мікроскопії ТЕМ.

Автори даної роботи вважають, що при використанні полімерів із більшою молекулярною масою ефективніше захоплюють іони металів та сприяють більш повільній дифузії НЧ, що у свою чергу призводить до агрегації більших кластерів та, відповідно, утворення НЧ більшого розміру. У дослідженні було використано ПМАА із $M_r = 13500$ гр/моль, оскільки за такої молекулярної маси розміри НЧ досягають максимальних розмірів (3.8 нм). (рис. 15)

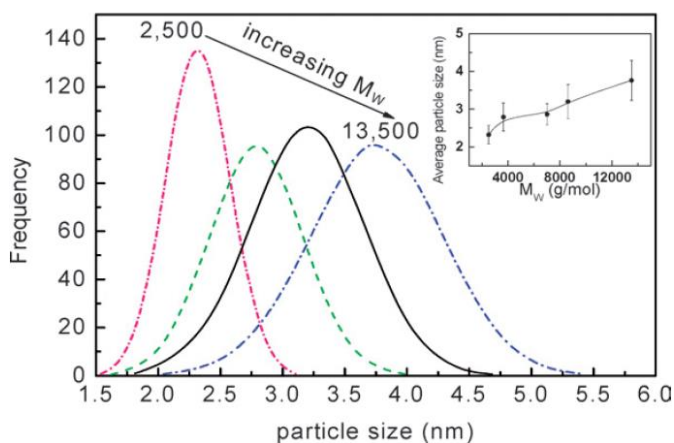


Рис.15. Зміна розміру НЧСо, синтезованих у матриці ПМАА з різною молекулярною масою (2500-13500 гр/моль).

Із отриманих даних, автори роблять висновок, що зміною молекулярної маси полімерного ліганду можна контролювати розмір синтезованих НЧСо.

Полімерний ліганд ПМАА є слабким електролітом і може бути причиною як стеричних, так і електропровідних від відштовхувань НЧСо, що відповідно перешкоджає агрегації частинок у кластери[49]. З іншого боку, оскільки стандартний потенціал відновлення Co^{2+}/Co низький (-0,28 В), іони Со дуже чутливі до окиснення, особливо у стані наночастинок. Утворення окисненого шару кобальту може порушити координаційні з'єднання між частинкою Со і полімерною матрицею, цей ефект у подальшому може завадити стабілізації НЧ. Автори наукової статі спостерігали, за синтезованими НЧСо у водному середовищі напротязі певного часу до моменту повної агрегації частинок. Таким чином вони підтвердили, що час життя та стабільності НЧ можна контролювати візуально. Також вони спостерігали хімічну реакцію(окиснення), що відбувалася в середині кластерів які містили іони Co^{2+} , саме ці реакції призвели до появи в розчині блідо-зеленого кольору.

Завдяки новаторському підходу, вище згаданої наукової групи, до синтезу гомогенних, водорозчинних НЧСо вдалося досягти зменшення кількості $CoCl_2$ у водному середовищі. Ця модернізація призводить до легкого, одно стадійного синтезу НЧСо, що легко розчиняються у воді і можуть бути придатні для подальшого використання у біомедицині. Полімерне покриття ПМАА може утворювати зв'язки безпосередньо із біомолекулами через наявні карбоксильні групи. Формування НЧСо у водному середовищі дає змогу використовувати їх у біомедичних аналізах за рахунок їхніх фізичних властивостей (магнітні реакції, дипольні взаємодії, тощо), з урахуванням того, що згадані властивості залежать від анізотропних форм НЧ[50;51].

РОЗДІЛ 2. Експериментальна частина

2.1. Вихідні речовини

При виконанні досліджень у цій роботі було використано наступні хімічні речовини:

- Полімер-неорганічний гібрид на основі кремнезему та поліакриламід (SiO₂-g-ПАА), синтезований за методологією [14]
- Нітрат кобальту II гексагідрат Co(NO₃)₂·6H₂O;
- Боргідриднатрію (NaBH₄);

2.2. Методи досліджень

2.2.1. Методологія визначення молекулярних параметрів полімер/неорганічних гібридів на основі наночастинок кремнезему та поліакриламід

Зразок SiO₂-g-ПАА було синтезовано за допомогою радикальної прищепленої полімеризації поліакриламід (ПАА) від поверхні наночастинок гідрозолу кремнезему (SiO₂), методика якої детально обговорена в роботі [52]. Пряме ініціювання реакції радикальної прищепленої полімеризації здійснювали за допомогою ініціатора, яким була сіль Ce^{IV}, за схемою, приведеною на рис. 2.1, використовуючи рухомі протони поверхневих силанольних груп.

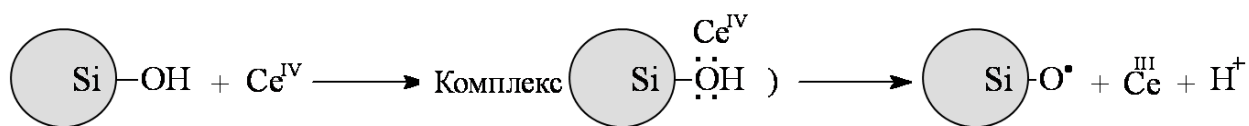


Рисунок 2.1. – Схема процесу ініціювання прищепленої полімеризації ланцюгів ПАА від поверхні наночастинок SiO₂.

Для синтезу гібриду використовували Аеросил А-175 від “Орісил” (Україна) з питомою поверхнею 1.82·10⁵ м²·кг⁻¹, діамонійгексанітратоцера

від “Aldrich” (США) та акриламід (АА) від “Merck” (Німеччина), який перекристалізували з хлороформу. В синтезі SiO₂-g-ПАА використовували наступні вагові співвідношення реагентів: [Ce^{IV}]/[SiO₂]=0.4 та [Ce^{IV}]/[АА]=7.72·10⁻³. Перше з двох співвідношень визначає кількість прищеплених ланцюгів ПАА на одну частинку SiO₂, а друге – довжину щеплень.

Визначення кількості та довжини щеплень в полімер/неорганічних гібридах у разі їх створення за методом “graftingfrom” складає значну проблему. Для знаходження цих найважливіших структурних параметрів користувались раніше розробленою методологією [53], яка полягала в: 1) проведенні елементного аналізу зразку гібриду на С, N, H, 2) визначенні в ньому загального вмісту іммобілізованої та адсорбованої води методом ДТГА, 3) відокремлення щеплень від неорганічних наночастинок за допомогою лужного гідролізу 4) відділенні низькомолекулярних продуктів хімічної деструкції основного ланцюга шляхом тривалого діалізу розчину проти деіонізованої води, 5) знаходженні молекулярної маси відокремлених і частково гідролізованих ланцюгів ПАА методом віскозиметрії.

2.2.1.1. Проведення лужного гідролізу та подальшого діалізу полімер/неорганічних гібридів для виділення прищеплених поліакриламідних ланок

Для проведення хімічної деструкції неорганічних наночастинок у розчин SiO₂-g-ПАА додавали 0,2 н розчин NaOH до рН ~ 11,5 і витримували реакційну суміш за таких умов протягом тижня. Відомо, що за рН > 11 активно руйнуються Si-O-Si-зв'язки і розчиняються частинки кремнезему. Після деструкції наночастинок у розчинах залишаються відщеплені частково гідролізовані ланцюги ПАА. Для визначення їх молекулярної маси реакційну

сумішпересаджували ацетоном. Для повного видалення продуктів деструкції проводили тривалий діаліз отриманих розчинів проти води.

2.2.1.2. Визначення молекулярної маси прищеплених поліакриламідних ланцюгів у макромолекулах полімер/неорганічного гібриду методом віскозиметрії

Середньов'язкісну молекулярну масу (M_v) ПАА визначали методом віскозиметрії. Дослідження проводили за $T = 30$ °C у капілярному віскозиметрі типу Оствальда у воді, додаючи до розчинів низькомолекулярний електроліт (NaNO_3) з $C=1$ М. Використовували формулу (1):

$$[\eta] = 3.73 \cdot 10^{-2} \cdot M_{vPAAm}^{0.66},$$

В якій $[\eta]$ – характеристична в'язкість розчинів була виражена в $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

2.2.1.3. Розрахунок кількості прищеплених поліакриламідних ланок у макромолекулах полімер/неорганічного гібриду

При розрахунку кількості прищеплених поліакриламідних ланок виявилось, що кількість ланок на одну наночастинку практично незмінна. Виходячи із цього можна зробити припущення, що на поверхні частинок SiO_2 зазначеного розміру не існує можливості подальшого збільшення кількості зростаючих ланцюгів ПАА, це означає, що була досягнута максимальна довжина щеплень. Середню кількість щеплень N визначали за масовою часткою ПАА у гібридах та M_{vPAAm} , що припадає на одну наночастинку. Для цього використовували виведену раніше формулу (2):

$$N = \frac{4\pi \cdot R_{avSiO2}^3 \cdot \rho \cdot w_{PAAm} \cdot N_A}{3 \cdot w_{SiO2} \cdot M_{vPAAm}},$$

в якій $R_{avSiO2}=7.7$ нм – середній радіус наночастинок кремнезему, $\rho=2.1$

$\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ – щільність наночастинок, $\frac{4}{3}\pi\cdot R_{\text{avSiO}_2}^3\cdot\rho$ – маса однієї наночастинки, N_A – число Авогадро.

2.2.2. *In situ* синтез наночастинок Co в розчині

полімер/неорганічного гібриду за методом борогідридного відновлення

Формування наночастинок кобальту (CoНЧ) проводили у водному розчині SiO₂-g-ПАА у дві стадії. На першій стадії в розчин гібридної матриці у деіонізованій воді додавали сіль металу Co(NO₃)₂·6H₂O необхідної концентрації, а на другій відновлювач – борогідрид натрію (NaBH₄) у двадцятикратному надлишку для забезпечення повноти відновлення. В експериментах ми варіювали концентрацію матриць ($C_m=0.5-2.0 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) та концентрацію солі кобальту ($C_{\text{Co(NO}_3)_2}=0.98-3.92\cdot 10^{-2} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) і, відповідно, NaBH₄. Метою цього було встановлення реальної ємності матриць SiO₂-g-ПАА по відношенню до CoНЧ, при якій ще зберігається стабільність наночастинок до агрегації в часі. Для визначення особливостей утворення CoНЧ у випадку відсутності полімерної матриці нами було проведено відновлення іонів Co²⁺ борогідридом натрію із розчину його солі в деіонізованій воді в аналогічних експериментальних умовах.

Процес утворення наночастинок контролювали методами електронної спектроскопії і фотозйомки. Спектри екстинкції сумішей вимірювали при $T=18-22 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 90 хв з інтервалом 2 хв на спектрофотометрі Cary 50 Scan фірми “Varian” (США), використовуючи кварцову комірку з $l=1 \text{ см}$.

2.2.3. Визначення кінетичних параметрів процесу борогідридного відновлення йонів Co у матрицях полімер/неорганічних гібридів методом електронної спектроскопії

Формування CoНЧу гібридних розчинах спостерігали за змінами мутності(τ) його дисперсій у часі. Для визначення мутності у певний час знаходили величину екстинкції (оптичної густини D) зі спектрів реакційних сумішей при $\lambda=500 \text{ нм}$ і використовували відому формулу (3):

$$\tau(t)=2.303 \cdot D(t)/l$$

в якій l – довжина кварцової комірки, що дорівнювала 1 см.

Кінетичні параметри формування СоНЧ в розчинах SiO₂-g-ПАА, такі як індукційний період (τ_0) або період нуклеації та швидкість (V) накопичення наночастинок розраховували з кінетичних кривих залежності мутності дисперсій наночастинок кобальту від часу. Останню величину знаходили як тангенс кута нахилу початкового найбільш різкого зростання мутності системи у часі.

2.2.4. Встановлення морфології наночастинок Со в розчинах полімер/неорганічного гібриду методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ)

Важливою частиною цього комплексу досліджень було підтвердження факту утворення СоНЧ в розчинах гібриду і виявлення їх морфології. Для цього використовували трансмісійну електронну мікроскопію. Морфологію композицій СоНЧ/SiO₂-g-ПААу воді вивчали після видалення побічних продуктів відновлення на електронному мікроскопі JEM-1230 фірми “JEOL” (Японія) при напрузі 90 кВ. У випадку відсутності полімерної матриці морфологію СоНЧу воді вивчали без додаткового видалення побічних продуктів відновлення. Малі краплинки ($1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$) композиції наносили на мідні сіточки, вкриті формваром та вуглецем, і далі висушували впродовж ~0.5-1 хв на повітрі, а потім у вакуум-ексикаторі.

РОЗДІЛ 3. Обговорення експериментальних результатів

Полімер-неорганічні гібриди SiO_2 -g-ПАА було синтезовано на кафедрі хімії високомолекулярних сполук в попередніх роботах. Характеристику хімічного складу та молекулярних параметрів синтезованого гібриду, який було використано в наших експериментах, здійснювали за приведеною в експериментальній частині методологією. Таким чином було встановлено: 1) масову частку прищеплених ланцюгів ($w_{\text{ПАА}}$) в синтезованому гібриді за допомогою елементного аналізу, 2) визначено загальний вміст іммобілізованої та адсорбованої води в зразку гібриду методом ДТГА, 3) за допомогою проведення лужного гідролізу для відокремлення ПАА щеплень від неорганічних наночастинок SiO_2 та подальшого використання методу віскозиметрії визначено середньов'язкісну молекулярну масу прищеплених ланцюгів ПАА, 4) розраховано середню кількість прищеплених ланцюгів ПАА на частинку SiO_2 .

Вміст елементів C, N, H і Si в складі синтезованого гібриду показано в табл. 1

Таблиця 1 – Дані елементного аналізу для синтезованого полімер-неорганічного гібриду

Гібрид	Вміст елементів ¹⁾ , мас %			
	N	C	H	Si
SiO_2 -g- ПАА	17.12	42.68	7.88	0.93

1) Результати є середніми з трьох паралельних аналізів.

Відносну кількість органічної складової (прищеплених ланцюгів ПАА) в гібридах характеризують аналізи на азот і вуглець. З даних аналізів на C і N розраховували масову частку прищеплених ланцюгів ($w_{\text{ПАА}}$) в гібридах. За допомогою методу ДТГА визначали загальну кількість води ($w_{\text{H}_2\text{O}}$) в зразку

гібриду і встановлювали масову частку неорганічних частинок (w_{SiO_2}). Поточну масову частку SiO_2 (w_{SiO_2}) розраховували як різницю:

$$w_{SiO_2} = 1 - w_{ПАА} - w_{H_2O}.$$

Для визначення в зразку полімер/неорганічного гібриду вмісту вологи (w_{H_2O}) та дослідження його поведінки в процесах термоокиснювальної деструкції використовували метод ДТГА. Термогравіметричний аналіз проводили на повітрі з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D системи F.Paulik, J.Paulik та L.Erdey в області температур $T=20-800$ °C. Вага зразків дорівнювала 50 мг. Результати цих досліджень представлені на рис. 3.1.

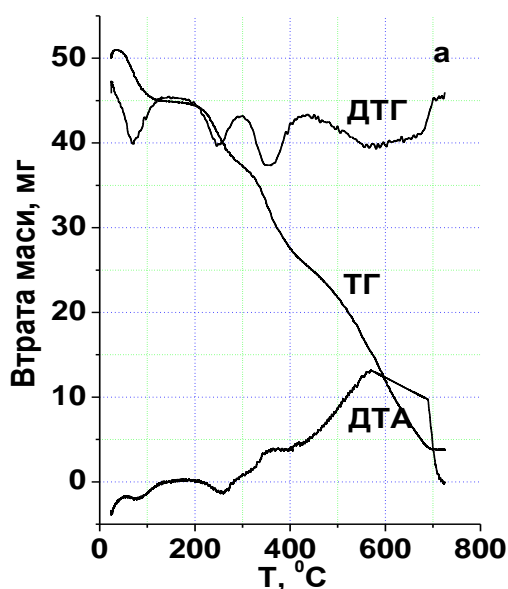


Рисунок 3.1 – Криві ТГ, ДТГ і ДТА, одержані за даними досліджень термоокиснювальної деструкції для зразку SiO_2 -g-ПАА. Швидкість нагрівання – 10 град·хв⁻¹.

На рис. 3.1 представлені крива втрати маси (криві ТГ), крива швидкості втрати маси (крива ДТГ) та крива ДТА, які вказують на характер теплового ефекту (endo чи exo) на тій чи іншій стадії термодеструкції. Для гідрофільних полімерів перша сходинка втрати маси на кривих ТГ (до початку деструкції) відповідає, як відомо, процесу випаровування води [54]. За цими кривими знайдений в зразку гібриду загальний вміст вологи складає 11.0 мас % , а

кількістю іммобілізованої (до 120 °С) та адсорбованої (найбільш сильно зв'язаної) води відповідно 9.9 та 1.1 мас %.

Для визначення кількості та молекулярної маси прищеплених ланцюгів ПАА ми розчиняли частинки SiO₂ в гібриді у водному розчині та витримували впродовж тижня при рН=11.5 і кімнатній температурі. В таких умовах відбувалась деструкція (розчинення) НЧ [55] і невеликий гідроліз ПАА ланцюгів [55]. Далі реакційну суміш переосаджували ацетоном і знов розчиняли у воді. Для повного видалення продуктів деструкції проводили тривалий діаліз отриманих розчинів проти води, а потім визначали середньов'язкісну молекулярну масу (M_v) ПАА методом віскозиметрії при 30 °С, додаючи до розчинів низькомолекулярний електроліт (NaNO₃) з С=1 М і використовуючи відоме рівняння(1) [55].

Маючи тепер всі три необхідні параметри: w_{ПАА}, w_{SiO₂} і M_{vПАА}, розраховували середню кількість прищеплених ланцюгів ПАА, що приходяться на 1 частинку SiO₂ за формулою (2). Основні молекулярні характеристики гібриду наведені в Таблиці 2:

Таблиця 2. Склад і молекулярні параметри SiO₂-g-ПАА

Гібрид	w _П AA, ¹⁾	w _Н 2O, ²⁾	w _С iO ₂ , ³⁾	R _{avS} iO ₂ , ⁴⁾	M _{vП} AA, ⁵⁾	6)
	w %	w %	w %	нм	kDa	
SiO ₂ -g- ПАА	86 .1	4. 2	9. 7	7.7	282 4	

¹⁾ Масова частка SiO₂ у гібриді: w_{SiO₂} = 1-w_{ПАА}-w_{H₂O}.

²⁾ Середній радіус наночастинок кремнезему, виявлений статичним розсіюванням світла.

³⁾ Масова частка ПАА у зразку, обчислена за допомогою елементного аналізу.

⁴⁾ Середньов'язкісна молекулярна маса прищеплених ланцюгів ПАА.

⁵⁾ Загальний вміст води у зразку, визначений ДТГА.

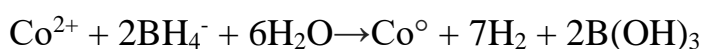
⁶⁾ Середня кількість прищеплених ланцюгів ПАА на частинку SiO₂.

Для отримання СоНЧ ми проводили “*in situ*” відновлення нітрату кобальту боргідридом натрію в гібридних водних розчинах при кімнатній

температурі. В даному експерименті використовували синтезований зразок SiO₂-g-ПАА, молекулярні характеристики якого приведено в табл. 2.

Формування СоНЧ у водних розчинах гібриду проходило у дві стадії. На першій стадії, сіль кобальту визначеної концентрації додавали до водного розчину гібриду у деіонізованій воді. Після чого суміш Со²⁺/гібрид витримувалась у темному місці протягом 1 години. На другій стадії, до реакційної суміші додавали двадцятикратний надлишок NaBH₄ для відновлення іонів Со²⁺ до нуль-валентного стану. Для порівняння процесів відновлення іонів Со²⁺ в присутності та у відсутності стабілізуючої дії гібридної матриці нами було проведено відновлення іонів Со²⁺ борогідридом натрію із водних розчинів йогосолі в аналогічних експериментальних умовах.

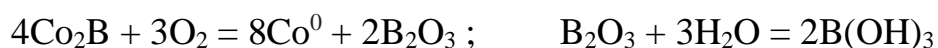
Відновлення іонів металів за допомогою борогідриду широко застосовується для утворення металевих частинок, при цьому утворюються метали з нуль-валентним станом або частинки боридів металів. Загальну реакційну схему процесу борогідридного відновлення іонів Со²⁺ у водному середовищі можна представити наступним чином:



Повне відновлення йонів Со²⁺ за допомогою цієї методики вимагає значного надлишку борогідриду [56]. Взаємодія іонів кобальту з борогідридом в інертній атмосфері призводить до утворення бориду металу:



Однак у повітрі Со₂В перетворюється на СоНЧ завдяки його взаємодії з киснем відповідно до наступних реакцій [56]:



Розглянемо спочатку процес відновлення іонів кобальту в гібридній матриці. На першій стадії нашого синтезу відбувалися проникнення іонів Со²⁺ в частинки гібриду і їх взаємодія з первинними амідними групами прищепленого шару гібриду завдяки іонно-дипольним зв'язкам і, можливо, взаємодія через електростатичні зв'язки з частково

негативно зарядженою поверхнею частинок SiO_2 . Відомо, що первинні амідні групи пропонують два потенційні місця для комплексоутворення з іонами металів. У координації з іонами Co^{2+} зазвичай беруть участь як O-, так і N-донори амідних груп [57]. Таким чином, на першій стадії синтезу іони Co^{2+} знаходились у зв'язаному стані з частинками гібриду. Раніше було показано, що в аналогічному “*insitu*” синтезі наночастинок срібла (AgНЧ) утворення AgНЧ відбувається в прищепленому поліакриламідному шарі на поверхні наночастинок SiO_2 [57].

На другій стадії синтезу після додавання відновника (через ~ 10 хв) в усіх безбарвних сумішах $\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2$ -g-ПАА з'являлось сіро-чорне забарвлення, яке зростало з підвищенням концентрації солі, а потім поступово набувало спочатку брудно-жовтого, а потім, приблизно через 1 год, жовтого кольору. Слід зауважити, що наночастинки Co більш виражено, ніж масивні метали, проявляють відновлювальні властивості. Зокрема, вони легко окиснюються киснем і пероксидом водню. Побічним процесом є утворення оксиду CoO на поверхні наночастинок [58]). На рис. 3.2 видно, що вихід наночастинок у гібридній матриці збільшується із зростанням концентрації солі (і відновника) при сталій концентрації матриці.

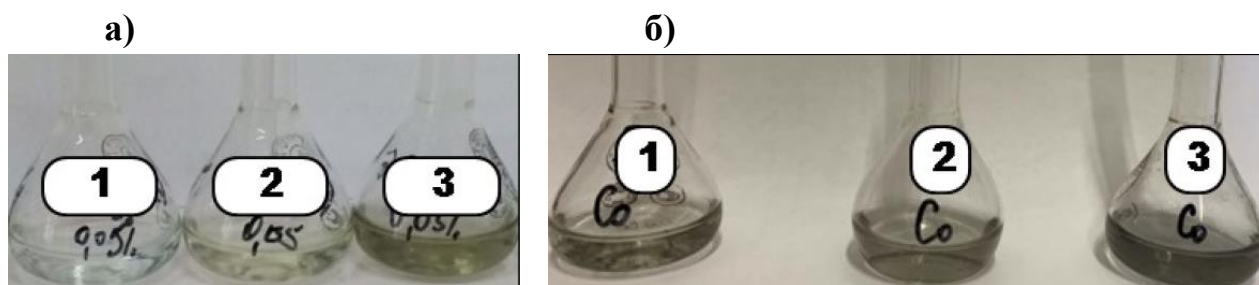


Рисунок 3.2. Фото розчину солі Co (а) у суміші з гібридною матрицею (б) у деіонізованій воді в порядку зростання концентрації солі через (а) 45 хвилин та (б) 10 хвилин після додавання NaBH_4 . $C_M=0.5 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$; $C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}=0.98\cdot 10^{-2}$ –1, $1.96\cdot 10^{-2}$ –2 та $3.92\cdot 10^{-2} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ –3; $T=20^\circ\text{C}$.

Контроль утворення CoНЧ в розчинах гібриду та у деіонізованій воді після додавання відновника здійснювали шляхом моніторингу змін в спектрах екстинкції реакційних сумішей $\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2$ -g-ПАА/ NaBH_4 та

Co²⁺/NaBH₄ з часом. Спектри екстинкції водних сумішей гібриду SiO₂-g-ПАА з трьома концентраціями Co(NO₃)₂ після додавання NaBH₄ приведені на рис. 3.3.

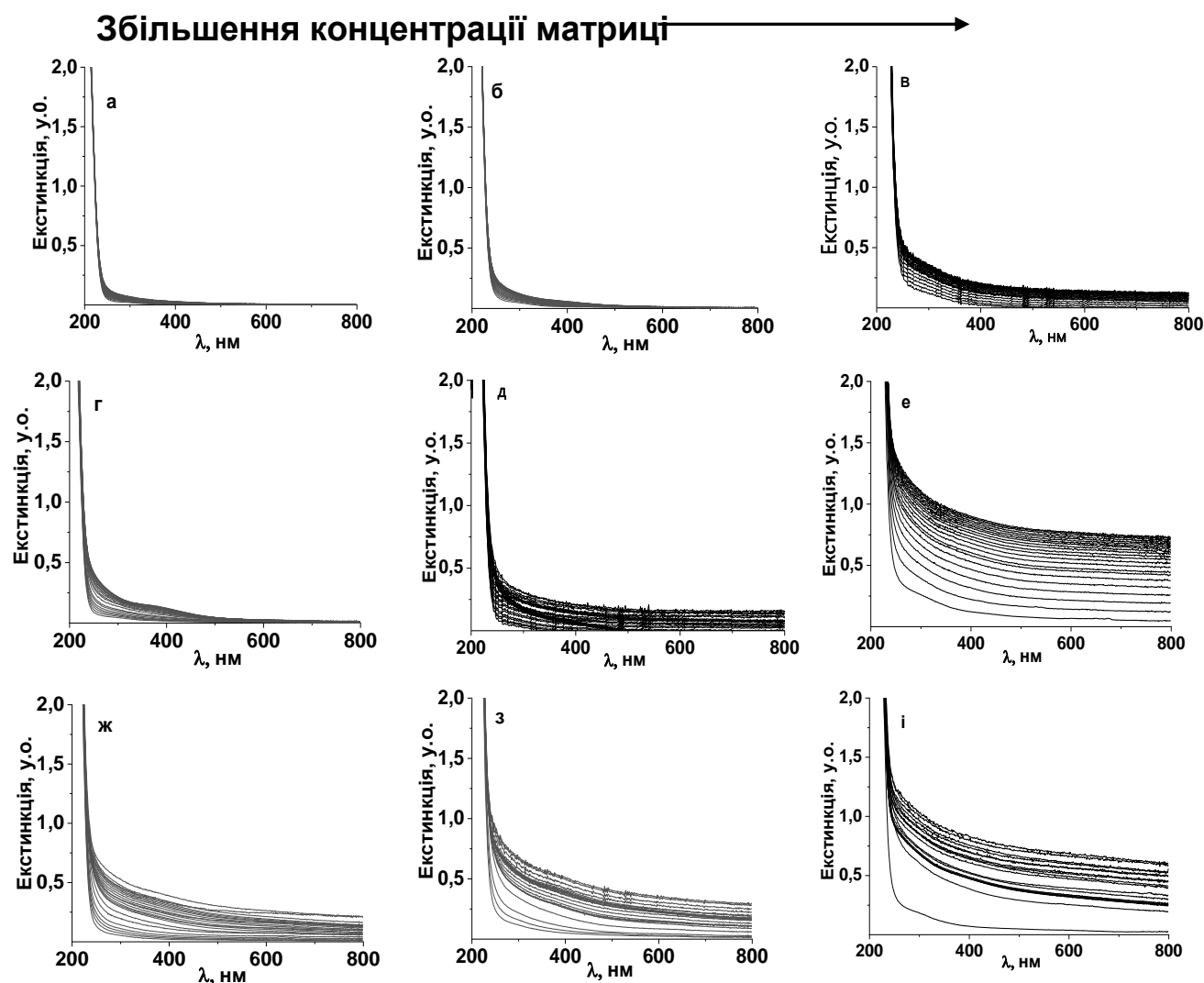


Рисунок 3.3– Еволюція впродовж 90 хв спектрів екстинкції водних сумішей Co²⁺/SiO₂-g-ПАА після додавання NaBH₄. Спектри представлені з інтервалом у 4 хв. C_{Co(NO₃)₂}=0.98·10⁻² (а, б, в), 1.96·10⁻² (г, д, е) та 3.92·10⁻² кг·м⁻³ (ж, з, і); C_M=0.5 (а, г, ж), 1.0 (б, д, з) та 2.0 кг·м⁻³ (в, е, і); T=18-22°C.

Величина екстинкції на цих спектрах монотонно спадає в довгохвильову область від смуги при ~200 нм з коефіцієнтом екстинкції $\varepsilon=1.3 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹ [59]. Зауважимо, що амідні та силанольні групи гібриду, що містять кисень, також мають смуги поглинання поблизу 200 нм. Відомо,

що утворення наночастинок благородних металів, таких як срібло та золото, в різних середовищах можна легко контролювати за допомогою УФ-спектроскопії за рахунок появи інтенсивної смуги поверхневого плазмонного резонансу (ППР) біля $\lambda_{\max} \sim 400$ нм та ~ 520 нм, відповідно [60]. На відміну від цього, смуга ППР для СоНЧ у водних дисперсіях виражено слабо, що пояснюється менш вільним станом поверхневих електронів [60]. В нашому експерименті у всіх спектрах екстинкції водних сумішей $\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2\text{-g-ПAA}$ після додавання NaBH_4 чіткої смуги поверхневого плазмонного резонансу для СоНЧ не спостерігалось. Всі рисунки 3.2 демонструють зсув спектрів екстинкції впродовж 90 хв вгору (порівняно з початковим спектром), тим самим вказуючи на збільшення мутності систем у часі, що обумовлюється розсіюванням світла утвореними СоНЧ. Чим вище концентрації реагентів, тим більша кількість (або розмір) утворених наночастинок і тим більший цей зсув.

Факт утворення СоНЧ у водних розчинах гібриду підтвердила також відсутність змін у спектрах суміші $\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2\text{-g-ПAA}$ без відновника (рис. 3.4).

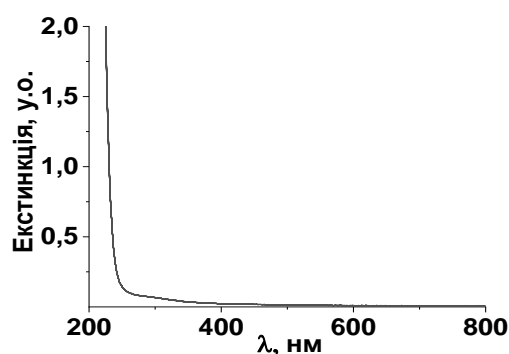


Рисунок 3.4—Еволюція впродовж 90хв спектрів сумішей $\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2\text{-g-ПAA}$. $C_m=2\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}=3.92\cdot 10^{-2}\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$.

Як було відмічено вище, для визначення особливостей утворення СоНЧ без стабілізуючої дії полімер/неорганічної матриці нам було потрібно проведення аналогічного відновлення іонів Co^{2+} в тих самих експериментальних умовах деіонізованої води. У цьому експерименті до водних розчинів солі кобальту з різними концентраціями додавали

двадцятикратний надлишок NaBH_4 і одразу знімали спектри екстинкції реакційних сумішей. У випадку відновлення іонів Co^{2+} з водних сольових розчинів ми спостерігали швидку появу сіро-чорного забарвлення розчинів з подальшим його поступовим переходом у жовтий колір (рис. 3.2б). При збільшенні концентрації солі інтенсивність забарвлення також зростала. Моніторинг процесу утворення наночастинок у воді здійснювали, як і раніше, шляхом запису спектрів екстинкції розчинів в області 200-800 нм через кожні 2 хв впродовж 90 хв. Одержані спектри розчинів $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ різних концентрацій після додавання NaBH_4 приведені на рис. 3.5.

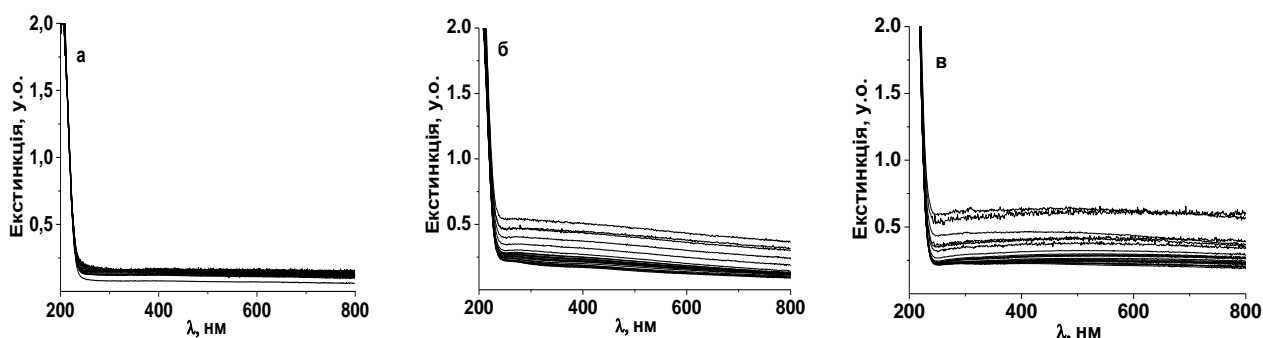


Рисунок 3.5 – Еволюція впродовж 90 хв спектрів екстинкції водних розчинів $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ після додавання NaBH_4 . Спектри показані з інтервалом у 4 хв. $C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} = 0.98 \cdot 10^{-2}$ (а), $1.96 \cdot 10^{-2}$ (б) та $3.92 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (в); $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Утворення дисперсій CoHЧ у водних розчинах $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ відбувається з великою швидкістю і супроводжується закономірним зміщенням вгору спектрів екстинкції за рахунок зростання світлорозсіювання в системі. Це особливо помітно при відновленні солі Co з концентраціями $1,96 \cdot 10^{-2}$ та $3,92 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

У цьому дослідженні, отримуючи CoHЧ шляхом відновлення боргідриду солі Co в чистій воді та водних розчинах SiO_2/PAA (у вибраному діапазоні концентрацій реагентів), ми не спостерігали появи смуги ППР в

електронних спектрах (рис. 3.4). Ось чому ми шукали інший спосіб охарактеризувати кінетику та ефективність процесу відновлення. Для вирішення цієї проблеми ми обрали такий параметр, як помутніння реакційної суміші при $\lambda = 500$ нм. При цій довжині хвилі як індивідуальні розчини солі Со, так і суміші Со-сіль/гібрид не мали смуг поглинання в спектрах:

Відомо, що мутність колоїдних дисперсій, що характеризує розсіювання ними світла, може бути виражена для малих ($\ll \lambda/20$ падаючого світла) сферичних частинок за співвідношенням:

$$\tau = -\frac{1}{l} \ln \left(\frac{I_t}{I_0} \right) = 2.303 \frac{D}{l} = \left(\frac{N}{V} \right) \frac{128 \cdot \pi^5 \cdot a^6}{3 \cdot \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$$

в якому I_0 і I_t - інтенсивності падаючого і пропущеного світла,

N/V - кількість частинок на одиницю об'єму дисперсії,

a - радіус сферичних частинок,

$n = n_1/n_2$ - відносний показник заломлення або співвідношення показників заломлення частинок і середовища.

Таким чином, мутність дисперсії визначається розміром і кількістю частинок розсіювання; отже, його зміна може характеризувати швидкість та ефективність процесу відновлення. Враховуючи утворення дуже малих сферичних СоНЧ в усіх наших процесах відновлення, цей параметр використовувався нами для контролю утворювання наночастинок Со в реакційних сумішах.

Кінетичні криві зміни мутності τ у часі для реакційних сумішей $\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2\text{-g-ПAA}/\text{NaBH}_4$, розраховані за даними рис. 3.3 представлено на рис. 3.6.

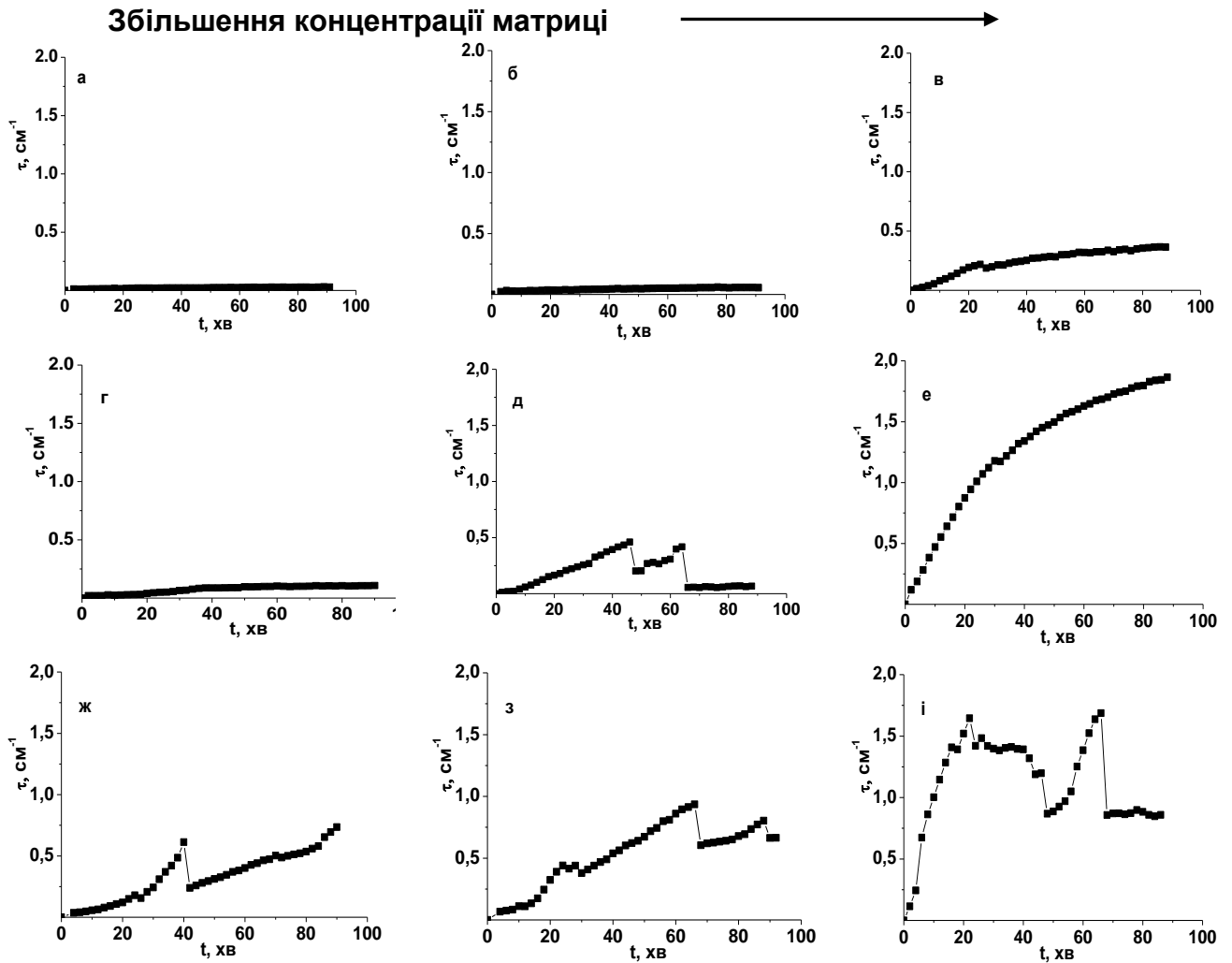


Рисунок 3.6 – Зміна у часі мутності сумішей $\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2\text{-g-ПAA}$ після додавання відновника. $C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} = 0.98 \cdot 10^{-2}$ (а, б, в), $1.96 \cdot 10^{-2}$ (г, д, е) та $3.92 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (ж, з, і); $C_m = 0.5$ (а, г, ж), 1.0 (б, д, з) та $2.0 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (в, е, і); $T = 18\text{-}22^\circ\text{C}$.

На відміну від спектрів екстинкції реакційних сумішей (рис. 3.3) приведені залежності мутності утворених дисперсій в часі показали немонотонний характер згасання у всіх реакційних сумішах (рис. 3.6). Більш складні залежності $\tau=f(t)$ в деяких випадках можна пояснити наявністю динамічних процесів агрегації/деагрегації та часткового осадження в кюветі зростаючих СоНЧ. Насправді ці залежності відображають реальні

стохастичні процеси, що розвивалися в реакційних сумішах під час утворення СоНЧ. Дані кінетичні криві $\tau=f(t)$ вже кількісно підтвердили попередні висновки, що вихід СоНЧ в гібридних розчинах при постійній концентрації матриці збільшується зі збільшенням концентрації солі (рис. 3.6а, б, в; г, д, е; ж, з, і), і при постійній концентрації солі - зі збільшенням концентрації гібриду (рис. 3.6а, б, в; г, д, е; ж, з, і). Аналіз експериментальних даних (рис. 3.6) дозволяє порівняти утворення СоНЧ в різних умовах (як збільшення τ через певні постійні проміжки часу) та визначити оптимальні концентрації гібридної матриці та солі, при яких досягається найвищий вихід і стабільність наночастинок у розчині. Відповідно до рис. 3.6 (е), оптимальні концентрації для гібридної матриці та солі складала відповідно $2 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ та $1,96\cdot 10^{-2} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

Процес утворення СоНЧ в чистій воді також контролювався за змінами значення τ при $\lambda= 500 \text{ нм}$ протягом визначеного часу, які було розраховано з даних рис. 3.5. Отримані кінетичні криві представлені на рис. 3.7.

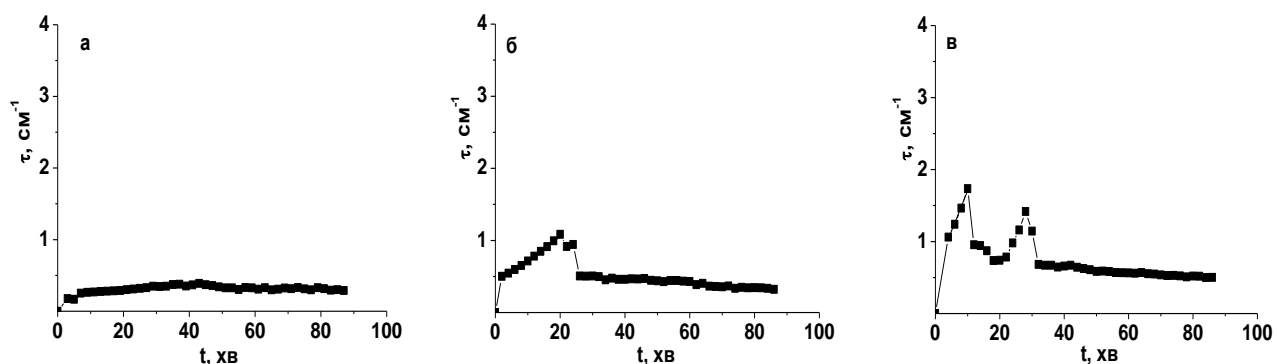


Рисунок 3.7. Зміна у часі мутності розчинів солі кобальту після додавання NaBH_4 протягом 90 хв. (а) $C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}=0,98\cdot 10^{-2} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$; (б) $1,96\cdot 10^{-2} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$; (в) $3,92\cdot 10^{-2} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$; $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$

Із отриманих даних видно, що вихід СоНЧ у воді у відсутності гібридної матриці зростає із збільшенням концентрації іонів Co^{2+} в реакційній суміші. Утворення СоНЧ в розчинах з високими концентраціями

солі ($1,96 \cdot 10^{-2}$ - $3,92 \cdot 10^{-2}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$) супроводжувалося процесами агрегації наночастинок та подальшим частковим осадженням (рис. 3.7б, в).

Далі з кривих рис. 3.6 – 3.7 розраховували кінетичні параметри формування СоНЧ у гібридних розчинах та чистій воді, такі як індукційний період (t_0) або період нуклеації та швидкість (V) накопичення наночастинок. Останню величину знаходили як тангенс кута нахилу початкового найбільш різкого зростання мутності системи у часі. Індукційний період при боргідридному відновленні іонів Co^{2+} у чистій воді повністю відсутній (рис. 3.7). У цьому випадку процес формування СоНЧ починається майже миттєво. На відміну від цього, процес утворення СоНЧ у гібридних розчинах в більшості випадків розпочинався після помірного періоду нуклеації (рис. 3.6). Аналіз даних на рис. 3.6 також показує чітку тенденцію до зменшення тривалості початкового періоду нуклеації наночастинок зі збільшенням концентрації гібридної матриці. Для $C_m = 0,5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ індукційний період був в межах $16 \div 12$ хв, для $C_m = 1,0 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ індукційний період вже складав $6 \div 8$ хв, а для $C_m = 2 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ був практично відсутнім. Залежності швидкості утворення СоНЧ від концентрації солі кобальту та концентрації гібридної матриці показано на рис. 3.8. Отримані результати свідчать про вплив обох досліджуваних факторів, таких як зростання $C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$ та C_m в одному напрямку, а саме в бік збільшення швидкості утворення та вихід СоНЧ. Таким чином, зростання обох концентрацій (солі і матриці) позитивно вплинуло на швидкість утворення наночастинок металу та їх вихід, але у всіх випадках процес відновлення розвивався набагато повільніше у гібридних розчинах (рис. 3.8 а, криві 1-3) порівняно з чистою водою (рис. 3.8а, крива 4).

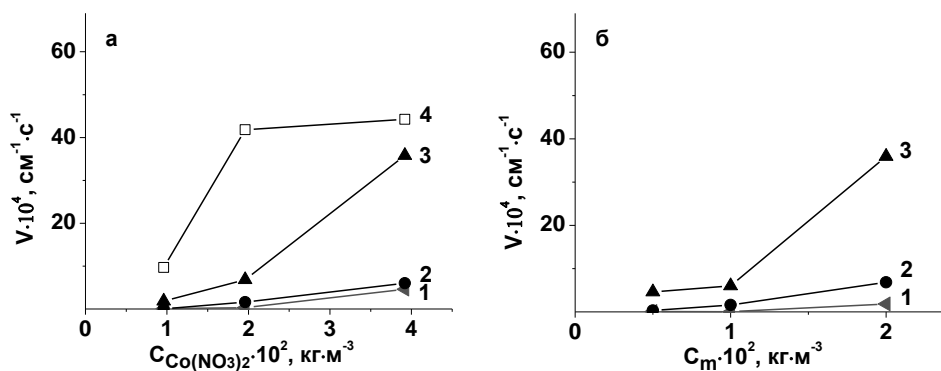
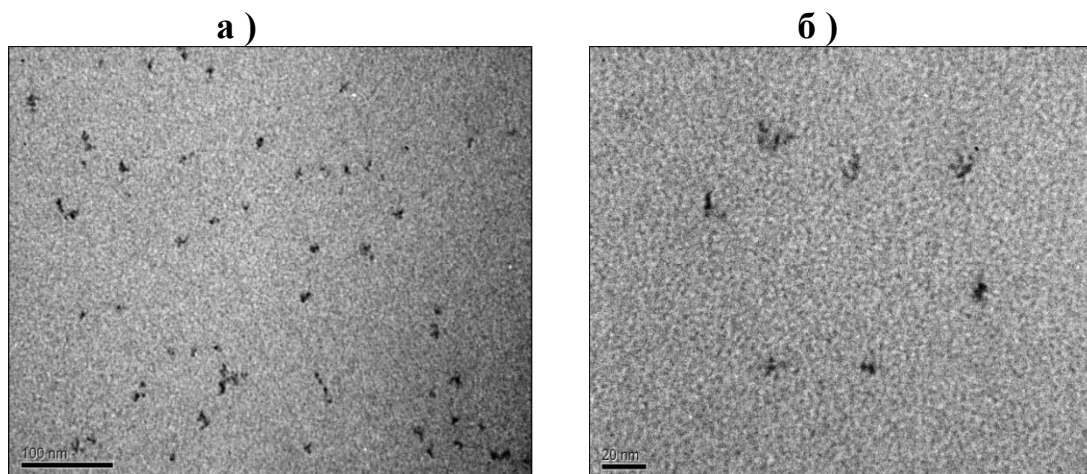


Рисунок 3.8. Зміна швидкості накопичення СоНЧ в розчинах SiO_2 -g-ПАА в залежності від концентрацій солі Со (а) ($C_m = 0.5$ – 1, 1.0 – 2 і $2.0 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ – 3 та у відсутності матриці – 4) та гібридної матриці (б) ($C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} = 0.98 \cdot 10^{-2}$ – 1, $1.96 \cdot 10^{-2}$ – 2, $3.92 \cdot 10^{-2}$ – 3 $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$). $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Морфологію наночастинок кобальту, утворених у водному розчині гібридної матриці та у деіонізованій воді визначали методом трансмісійної електронної спектроскопії (ТЕМ). Для морфологічних досліджень композицій СоНЧ/ SiO_2 -g-ПААми попередньо очищали їх від побічних продуктів реакції, використовуючи спосіб їх осадження етанолом і подальшого повторного розчинення у деіонізованій воді.



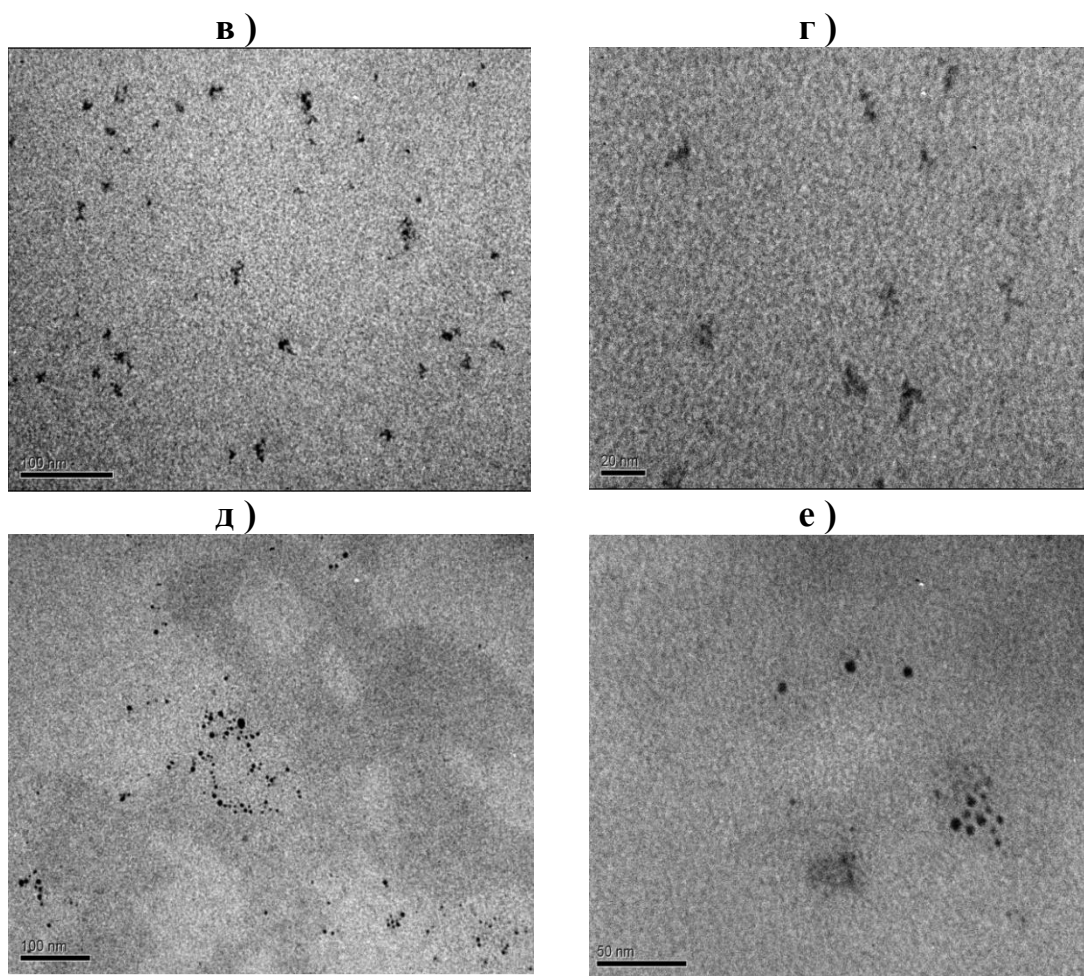


Рисунок 3.9. ТЕМ-зображення СоНЧ, отримані у: (а-г) розчинах гібридної матриці та (д, е) у деіонізованій воді у відсутності матриці при різних масштабах зображення та початковій концентрації солі. (а, б, д) $C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} = 1.96 \cdot 10^{-2}$ та (в, г, е) $3.92 \cdot 10^{-2}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; $C_M = 2.0$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; $T = 20$ $^\circ\text{C}$.

На ТЕМ-зображеннях СоНЧ, отриманих у розчинах гібриду (рис. 3.9а-г), чітко видно відокремлені набряклі частинки гібриду розміром $\sim 9-35$ нм, які містять невеликі металеві наночастинки розміром $\sim 1-7$ нм (рис. 3.9б, г). Слід додати, що окремі агрегати даних наночастинок також існують на мікрофотографіях (рис. 3.9 а, в). Таким чином, окремі частинки гібридної матриці з СоНЧ можуть розглядатися як основні структурні елементи такого нанокompозиту в розчині. Морфологія СоНЧ у водному середовищі без присутності матриці показана на рис. 3.9д, е. ТЕМ зображення демонструють невеликі металеві наночастинки сферичної форми. Їх розміри

приконцентраціях солі кобальту в реакційних сумішах $1,96 \cdot 10^{-2}$ (рис. 3.9 д) та $3,92 \cdot 10^{-2}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (рис. 3.9е) складаливідповідно $\sim 0,5-8,0$ нм та $\sim 0,5-13$ нм. Згідно даного дослідження, можна зробити висновок, що отримані в чистій воді СоНЧ мають дещо більший розмір і їх розподіл за розмірамиширше. Крім того, вихід наночастинок, які здатні утримуватись у розчині, значно більший у випадку наявності гібридних матриць за рахунок їх зв'язуючої та стабілізуючої дії.

РОЗДІЛ 4. Висновки

1. Методом боргідридного відновлення одержано наночастинки кобальту стабілізовані полімер-неорганічним гібридом SiO_2 -g-ПАА. Процес утворення СоНЧ розвивався головним чином в “короні” гібриду і супроводжувався значним руйнуванням його вихідної гронаподібної структури.

2. Показано, що зростання концентрацій солі металу і гібриду позитивно впливає на швидкість утворення і вихід СоНЧ, але процес відновлення у розчинах гібридів розвивався набагато повільніше, ніж у чистій воді. Таким чином вихід СоНЧу присутності гібридної матриці стає більш контрольованим.

3. Показано оптимальні концентрації гібридної матриці та солі кобальту ($2 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ та $1.96 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ відповідно), при яких досягався високий вихід та агрегаційна стійкість синтезованих СоНЧ.

3. Встановлено кінетичні параметри процесу формування СоНЧ в розчинах гібриду SiO_2 -g-ПАА та в чистій воді, такі як індукційний період (період нуклеації наночастинок), а також швидкість накопичення і вихід СоНЧ.

4. За допомогою трансмісійної електронної мікроскопії встановлено морфологію і розмір СоНЧ в гібридних матрицях. Головним структурним елементом композиції СоНЧ/ SiO_2 -g-ПАА у розчині виявились набухлі частинки гібридів розміром ~ 9 -35 нм, що містили малі наночастинки Со ~ 1 -7 нм.

РОЗДІЛ 5. Перелік посилань

- [1] Gerdel D. Inhibition of the catalytic activity of alcohol dehydrogenase by NO is associated with S- nitrosilation and the release of zinc / D. Gerdel, A.Cederbaum // *Biochemistry*. - 1966. - Vol. 35, № 50. - P. 16186-16194.
- [2] Analysis of nitrate, nitrite, and [15N] nitrate in biological fluids. Green LC, Wagner DA, Godowsky J, Skipper PL, Wishnok JS, Tannenbaum SR. *Anal Biochem*. 1982 Oct;126(1): 131-8. DOI: 10.1016/0003-2697(82)90118-x
- [3] Modified methylene blue method for measurement of hydrogen sulfide level in plasma. Zheng Y1, Liao F, Du JB, Tang CS, Xu GH, Geng B. *Sheng Li Xue Bao*. 2012 Dec 25;64(6):681-6.
- [4] Time course of inhibition of brain nitric oxide synthase by 7-nitro indazole. MacKenzie GM1, Rose S, Bland-Ward PA, Moore PK, Jenner P, Marsden CD. *Neuroreport*. 1994 Oct 3;5(15):1993-6.
- [5] G. Paxinos, *The Rat Brain in Stereotaxic Coordinates*, Academic Press 2007
- [6] Hydrogen sulfide (H₂S) - the third gas of interest for pharmacologists. Łowicka E1, Beltowski J., *Pharmacol Rep*. 2007 Jan-Feb;59(1):4-24.
- [7] Hydrogen sulfide: third gaseous transmitter, but with great pharmacological potential, Chang-qing CHEN HongXIN Yi-zhun ZHU, <https://doi.org/10.1111/j.1745-7254.2007.00629.x>
- [8] DNA and carbon nanotubes as medicine, W. Cheung, Fr. Pontoriero, O. Taratula, M. Chen, // Received 10 November 2009, Accepted 3 February 2010, Available online 23 March 2010.
- [9] Cytotoxicity of single-wall carbon nanotubes on human fibroblasts, Furong Tian, National Institute for Materials Science, 1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan, <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2006.03.008>
- [10] Amphiphilic block copolymers for drug delivery, Monica L. Adams Afsaneh Lavasanifar, <https://doi.org/10.1002/jps.10397>
- [11] Володько Н. "Багатофункціональні наноматеріали для біології і медицини: молекулярний дизайн, синтез і застосування" / за редакцією члена-кореспондента НАН України, дійсного члена НТШ Стойки Р. С. – Наукова думка. – Київ, 2017. – 364 с. / Н. Володько // *Праці наукового товариства ім. Шевченка. Медичні науки*. - 2017. - Т. 50
- [12] Zheltonozhskaya T.B., Partsevskaya S.V., Klymchuk D.O., Gorchev V.F. J. Proc. Int. Conf. "Nanomaterials: Applications and Properties, 2013, 2(2), 02PCN33 (5pp).
- [13] Zheltonozhskaya T., Partsevskaya S., Gorchev V., Klymchuk D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2014, 590, 140–148.

- [14] Желтоножська Т. Б., Кравченко О. О., Максін В. І., Федорчук С. В., Пермякова Н. М., Демченко О. В. Полімер/срібна композиція для знезараження акваріумів (розплідників) риб та метод її одержання. Патент України на винахід UA 112587 C2 от 26.09.2016.
- [15] УДК (542.2:546.3-168):615.9 Особливості фізико-хімічних властивостей та токсичної дії наноматеріалів – проблеми оцінки їхнього небезпечного впливу на живі організми. Н.С. Леоненко, кандидат біол. наук, О.В. Демецька, кандидат біол. наук, О.Б. Леоненко, доктор біол. наук ДУ «Інститут медицини праці НАМН України», м. Київ
- [16] Абрамян А. А., Балабанов В. И. Основы прикладной нанотехнологии, Москва: МАГИСТР-ПРЕСС, 2007. - 208 с.
- [17] *Converging Technologies for Improving Human Performance Nanotechnology, Biotechnology*, 2003 Kluwer Academic Publishers (currently Springer)
- [18] Morrish, A. H. *The Physical Principles of Magnetism*; Willey-VCH, 2001.
- [19] Falk, R. B.; Hooper, G. D. Elongated Iron-Cobalt: Ferrite, a New, Lightweight, Permanent Magnet Material. *J. Appl. Phys.* 1961, 32, S190.
- [20] Fantechi, E.; Campo, G.; Carta, D.; Corrias, A.; de Julián Fernández, C.; Gatteschi, D.; Innocenti, C.; Pineider, F.; Ruggi, F.; Sangregorio, C. Exploring the Effect of Co Doping in Fine Maghemite Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 8261–8270.
- [21] Exploring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoparticles for the development of rare-earth-free permanent magnet. Alberto López-Ortega, Elisabetta Lottini, César de Julián Fernández, and Claudio Sangregorio *Chem.* • DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01034 • Publication Date (Web): 06 May 2015
- [22] Бочек А.М., Вохідова Н.Р., Саприкіна Н.Н., Ашуров Н.Ш., Югай С.М., Рашидова С. Ш. Свойства растворов смесей хитозана с наночастицами кобальта и композитных пленок на их основе // ВМС. 2015. Серия А. Т. 57. № 4. С. 354-360
- [23] Вохідова Н.Р., Ашуров Н.Ш., Югай С.М., Рашидова С. Ш. О получении хитозанстабилизированных наночастиц кобальта // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. 2013. № 5. С. 50.
- [24] Vokhidova N.R., Sattarov M.E., Kareva N.D., Rashidova S.Sh. Fungicide Features of the Nanosystems of Silkworm (*Bombyx mori*) Chitosan with Copper Ions // *Microbiology*. 2014. Vol. 83. № 6. P. 751–753.

- [25] Губин Г.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. 74 (6). С. 539-574.
- [26] О получении металлических наночастиц в присутствии алифатических алканов. Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при Национальном университете Узбекистана Институт проблем физической химии в Черноголовке РАНН. Р. Вохидова, С. И. Помогайло, С. Ш. Рашидова
- [27] Chemical Control of Structural and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles Margeat, O., Amiens, C., Chaudret, B., Lecante, P., & Benfield, R. E. (2005), 17(1), 107–111. doi:10.1021/cm048756a
- [28] O. Akdim, U.B. Demirci, D. Muller, P. Miele, Cobalt (II) salts, performing materials for generating hydrogen from sodium borohydride, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 2631–2637.
- [29] A novel p(AAm-co-VPA) hydrogel for the Co and Ni nanoparticle preparation and their use in hydrogel generation from NaBH₄ <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.025>
- [30] Enache, D. I.; Edwards, J. K.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J. Science 2006, 311, 362–365.
- [31] Landon, P.; Collier, P. J.; Papworth, A. J.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Chem. Commun. 2002, 2058–2059. (b) Kaizuka, K.; Miyamura, H. Kobayashi, S. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 15096–15098. (c) Yoo, W.-J. Miyamura, H.; Kobayashi, S. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 3095–3103.
- [32] Powerful Amide Synthesis from Alcohols and Amines under Aerobic Conditions Catalyzed by Gold or Gold/Iron, -Nickel or -Cobalt Nanoparticles Jean-Francois Soule, Hiroyuki Miyamura, and Shu Kobayashi* Department of Chemistry, School of Science, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 1130033, Japan
- [33] R. Fuhrer, E.K. Athanassiou, N.A. Luechinger, W.J. Stark, Small 5(2009)383389
- [34] A. Mayer, S. Neuenhofer, Angew. Chem.-Int. Edit. Engl. 33 (1994) 1044–1072.
- [35] A. Gelir, E. Alveroglu, M. Tulun, Y. Yilmaz, H. Sözeri, Poly. Eng. Sci. 50 (2010) 843–850.
- [36] B.M. Hutchins, M. Platt, W.O. Hancock, M.E. Williams, Micro Nano Lett. 1 (2006) 47–52
- [37] E. Alveroglu // Magnetic and spectroscopic properties of Polyacrylamide-CoFe₂O₄ magnetic hydrogel. (<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.12.009>)

- [38] Railsback, J. G.; Johnston-Peck, A. C.; Wang, J.; Tracy, J. B. Size-Dependent Nanoscale Kirkendall Effect During the Oxidation of Nickel Nanoparticles. *ACS Nano* 2010, 4, 1913–1920.
- [39] Xie, X. W.; Li, Y.; Liu, Z. Q.; Haruta, M.; Shen, W. J. Low-Temperature Oxidation of CO Catalysed by Co₃O₄ Nanorods. *Nature* 2009, 458, 746–749.
- [40] Ma, C. Y.; Mu, Z.; Li, J. J.; Jin, Y. G.; Cheng, J.; Lu, G. Q.; Hao, Z. P.; Qiao, S. Z. Mesoporous Co₃O₄ and Au/Co₃O₄ Catalysts for Low-Temperature Oxidation of Trace Ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 2608–2613.
- [41] Jia, S.; Hsia, C.-H.; Son, D. H. In Situ Study of Room-Temperature Oxidation Kinetics of Colloidal Co Nanocrystals Investigated by Faraday Rotation Measurement. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 92–96.
- [42] Cheng, G.; Carter, J. D.; Guo, T. Investigation of Co Nanoparticles with EXAFS and XANES. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 400, 122–127.
- [43] Don-Hyung Ha, Liane M. Moreau, The Oxidation of Cobalt Nanoparticles into Kirkendall-Hollowed CoO and Co₃O₄: The Diffusion Mechanisms and Atomic Structural Transformations
- [44] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung and H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 12798–12801.
- [45] J. Park, K. J. An, Y. S. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, and T. Hyeon, *Nat. Mater.*, 2004, 3, 891–895.
- [46] S. H. Sun and C. B. Murray, *J. Appl. Phys.*, 1999, 85, 4325–4330.
- [47] N. S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Mohwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic and M. Farle, *Nano Lett.*, 2002, 2, 621–624.
- [48] I. Robinson, C. Alexander, L. T. Lu, L. D. Tung, D. G. Fernig and N. T. K. Thanh, *Chem. Commun.*, 2007, 4602–4604.
- [49] R. G. Shimmin, A. B. Schoch and P. V. Braun, *Langmuir*, 2004, 20, 5613–5620.
- [50] M. Giersig and M. Hilgendorff, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1999, 32, L111–L113.
- [51] Size and shape control for water-soluble magnetic cobalt nanoparticles using polymer ligands/ Received 31st January 2008, Accepted 11th March 2008
First published as an Advance Article on the web 1st April 2008
DOI: 10.1039/b801800f

- [52] Полимер и способ его получения, фармацевтическая композиция в форме наночастиц, способ и набор для ее получения и способ лечения паталогических состояний у людей и животных / Б. Ананд, М. Рама, Х. Джирадж // Евразийский патент 017682 В1. – Оpubл. 28.02.2013.
- [53] Kheradamand H. Hydrolysis of polyacrylamide and acrylic acid-acrylamid copolymers at neutral pH and high temperature / H. Kheradamand, J. Francois, V. Plazanet // Plymer. – 1988. Vol. 29. – P. 860-870.
- [54] Пер, РК. (1979). The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry of silica. Wiley-Interscience, 896 pp.
- [55] Abramova, L. I., Beiburdiv, T. A., Grigoryan, E. P. (1992). Polyacrylamide. Moscow: Chemistry, 189 pp. (in Russian).
- [56] Glavee, G. N., Klabunde, K. J., Sorensen, C. M., Hadjapanayis, G. C. (1992). Langmuir, 8, 771.
- [57] Lou, X., Chen, M., Hu, B. (2018). New J. Chem, DOI: 10.1039/c8nj03367f
- [58] Zheltonozhskaya T., Permyakova N., Kondratiuk, T., Beregova, T., Klepko, V., Melnik, B. (2019). French-Ukrainian Journal of Chemistry, 7(2), 20.
- [59] Ershov, B.G. (2001). Russian Chemical Journal, XLV(3).
- [60] Kaminskiene, Z, Prosyfevas, I., Stonkute, J. Guobiene, A. (2013). Acta Physica Polonica A, 123(1), 111. M