

УДК 541.64:539.2

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ¹

© 1997 г. Л. М. Бронштейн*, П. М. Валецкий*, М. Antonietti**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

**Max Planck Institute of Colloids & Interfaces
Kantstrasse 55, D-14513
Teltow-Seehof, Germany

Поступила в редакцию 27.02.97 г.
Принята в печать 21.05.97 г.

Изучено формирование наночастиц различных металлов в мицеллах блок-сополимера полистирол – поли-4-винилпиридин в селективных растворителях. Установлено, что соединения металлов поглощаются ядрами таких мицелл за счет взаимодействия с 4-винилпиридиновыми звеньями. Восстановление соединений металлов в мицеллах быстрыми гомогенными восстановителями (NaBH_4 и $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$) приводит к формированию большого количества мелких частиц, стабилизованных в ядрах мицелл. Восстановление триэтилсиланом позволяет осуществить контроль за ростом частиц через варьирование размера мицелл или загрузки мицелл перед восстановлением. Обнаружено, что при формировании наночастиц Со форма и размеры частиц определяются мольным соотношением полимер : $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Изучены каталитические и магнитные свойства синтезированных гибридных металлополимерных систем.

Интерес к синтезу и свойствам наночастиц металлов постоянно растет, что обусловлено их уникальными свойствами и возможностями для практического применения в качестве катализаторов, полупроводников и магнитных жидкостей с регулируемой реологией [1–3]. Для нанодисперсных частиц благородных металлов интерес главным образом фокусируется на применении в катализе [3]. В случае магнитных частиц их размер и форма существенно влияют на тип магнетизма, позволяя осуществить полный переход от парамагнитных через суперпарамагнитные к ферромагнитным материалам.

Существуют различные методы стабилизации нанодисперсных частиц металлов, например в твердой полимерной матрице [4, 5], в клетках цеолитов [6], в везикулах [7], в растворах полимеров [8, 9], в микроэмulsionях [10–12], однако каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки [13]. В целом оставалась нерешенной проблема стабилизации наночастиц металлов с одновременным контролем за размерами, формой и морфологией частиц.

Для решения этих проблем недавно нами был предложен новый подход к формированию нанодисперсных частиц металлов. Его главная кон-

цепция заключается в формировании наночастиц металлов в некоторыхnanoструктурах, существующих или созданных в полимерной системе. В качестве таких nanoструктур, способных выполнять роль нанореакторов, могут быть выбраны ядра блок-сополимерных мицелл в селективных растворителях. Подобный подход был предложен одновременно в нескольких исследовательских группах, включая наши [13–26]. В 1992 г. Saito, а также Cohen и Schrock с соавторами впервые использовали блок-сополимеры для формирования частиц металлов в микросегрегированных блоках в пленках [14, 16–18]. В том же году впервые синтезированы [15] коллоидные частицы золота в мицеллах блок-сополимера ПС–поли-4-винилпиридин (ПС–П-4-ВП). Позднее этот подход был развит в наших работах применительно к получению наночастиц различных металлов [13, 19–21]. Möller и соавторы изучали формирование частиц золота в сополимерах ПС–поли-2-ВП и ПС–ПЭО [22, 23]. Eisenberg и соавторы разработали подходы для контроля за формированием полупроводниковых частиц CdS и PbS в ядрах блок-сополимерных мицелл на основе блок-иономеров [24, 25]. Mayer и Mark использовали амфи菲尔ные блок-сополимеры в полярных растворителях для формирования наночастиц металлов в блоке, образующем корону мицеллы [26].

¹ Работа представлена на Международной конференции “Фундаментальные проблемы науки о полимерах” (к 90-летию академика В.А. Каргина). Москва, 21–23 января 1997 г.

Таблица 1. Характеристики мицелл на основе сополимера ПС-П-4-ВП в толуоле

Полимер	$N_{\text{П-4-ВП}}$	$N_{\text{ПС}}$	R_h^* , нм	Число агрегации z
PS-1.2	262	960	69.6	199
PS-3.3	45	122	16.5	54
PS-3.4	63	122	21.1	123
PS-5.2	123	145	66.5	551
PS-6.2	65	118	18.5	147
PS-6.3	123	118	24.5	310

* Радиус мицелл из данных динамического светорассеяния.

В настоящей работе изложены особенности нашего подхода, позволяющего контролировать рост нанодисперсных частиц практически любых металлов в ядрах мицелл ПС-П-4-ВП в селективных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез блок-сополимеров ПС-П-4-ВП осуществляли согласно работе [27] методом анионной полимеризации.

Блок-сополимерные мицеллы, содержащие наночастицы Pd, Pt, Rh и Au, получали по методикам, описанным в наших предыдущих публикациях [13, 20, 21]. Необходимо отметить, что если введение солей металлов в толуольные растворы сополимера ПС-П-4-ВП может быть осуществлено на воздухе, восстановление металлов проводили только после тщательного дегазирования растворов, которое осуществляли при трехкратном вакуумировании образцов в замороженном состоянии и заполнении аргоном после окончания процедуры. Формирование наночастиц в инертной атмосфере обеспечивало стабильность коллоидных растворов и каталитическую активность наночастиц. Для получения биметаллических систем две соли металлов добавляли одновременно к раствору сополимера и затем восстанавливали.

При получении наночастиц использовали следующие соединения металлов: $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ и $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Такие восстанавливающие агенты, как $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNH}_2$, NaBH_4 (0.5 М раствор в 2-метоксиэтиловом эфире) и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ были взяты в 3-5 мольном избытке; супер-гидрид (1М раствор $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ в ТГФ) использовали в 1.3-2.6 мольном избытке.

Наночастицы Со на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ синтезировали в пробирках Шленка по методике [21].

Гидрирование циклогексена осуществляли согласно методу, разработанному в работе [20].

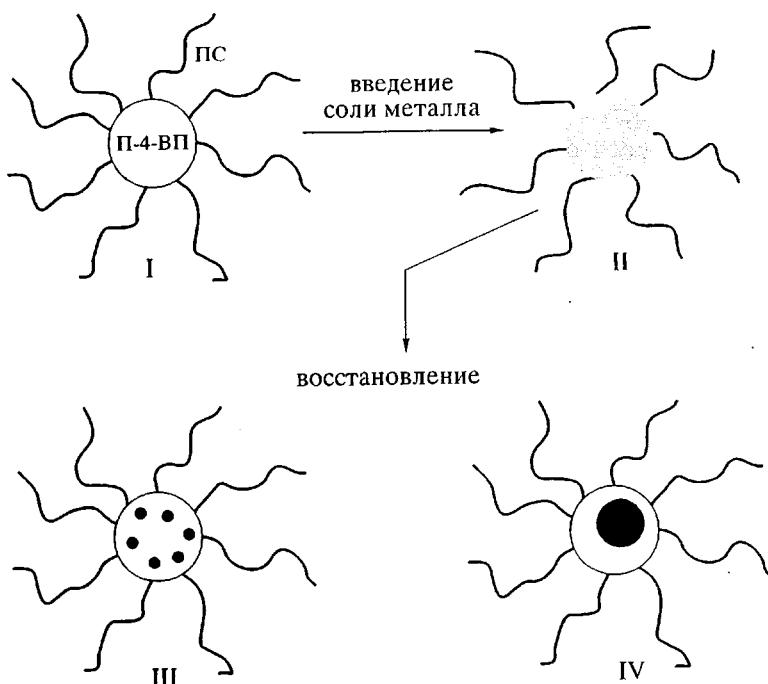


Рис. 1. Схема формирования наночастиц металлов в мицеллах ПС-П-4-ВП.

Таблица 2. Характеристики мицелл ПС-П-4-ВП, наполненных HAuCl_4 ($N : \text{Au} = 3 : 1$) и восстановленных NaBH_4

Полимер	$N_{\text{П-4-ВП}}$	$N_{\text{ПС}}$	z	R_h , нм	$R_h + \text{HAuCl}_4$, нм	$R_h(\text{после восстановления})$, нм
PS-1.2	262	960	199	69.6	68.5	70.2
PS-3.4	63	122	123	21.1	20.5	20.9
PS-6.3	123	118	310	24.5	24.7	24.9

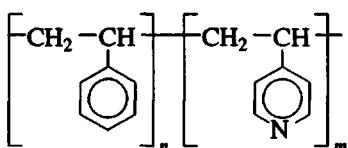
Образцы для электронной микроскопии получали испарением толуольных растворов с концентрацией 10^{-4} моль/л на воздухе. Для этого каплю раствора помещали на медную решетку электронного микроскопа. После высушивания образцы исследовали на электронном микроскопе "Zeiss-912 Omega" с увеличением 125 000.

Размер мицелл характеризовали методом динамического светорассеяния на приборе "Nicomp C370".

Рентгеновское рассеяние в больших углах проводили с помощью порошкового дифрактометра "Nonius PDS120". Процедура и установка для малоуглового рентгеновского рассеяния описаны в работе [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения формирования наночастиц металлов был синтезирован ряд амфи菲尔ных блок-сополимеров ПС-П-4-ВП



с различной длиной блоков и разными характеристиками мицелл (табл. 1). Эти блок-сополимеры в селективных растворителях (толуол, ТГФ) образуют мицеллы с П-4-ВП-ядром и ПС-короной (рис. 1). Поскольку П-4-ВП способен легко координироваться с солями металлов, можно ввести значительное количество соединений металлов в ядро мицеллы, играющее роль нанореактора, и осуществить восстановление.

Растворение солей металлов, практически не растворимых в соответствующем растворителе, в растворе сополимера ПС-П-4-ВП, означает внедрение этих солей только в ядра мицелл благодаря координации с винилпиридиновыми группами полимера, как описано ранее [13, 20]. На примере введения $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ было установлено, что размер мицеллы остается без каких-либо изменений после введения соединения металла и даже после восстановления $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ боргидри-

дом натрия (табл. 2). Стабильность мицелл наблюдалась для всех серий степеней полимеризации ($N_{\text{П-4-ВП}}$ и $N_{\text{ПС}}$) и обусловлена высокой сегрегацией в таких мицеллах.

Взаимодействие металлических ионов со звеньями 4-ВП было изучено методом ИК-спектроскопии. Для всех солей металлов, исключая сильные кислоты (такие как HAuCl_4), происходили аналогичные изменения. В ИК-спектре полимера, полученного взаимодействием PS-1.2 с AuCl_3 при мольном соотношении $\text{Au} : 4\text{-ВП} = 1 : 3$, видно ослабление полос, характерных для пиридиновых звеньев (1555 и 1415 cm^{-1}) и появление новых полос при 1635 и 1616 cm^{-1} , которые ответственны за колебания пиридиновых комплексов с солями металлов (рис. 2).

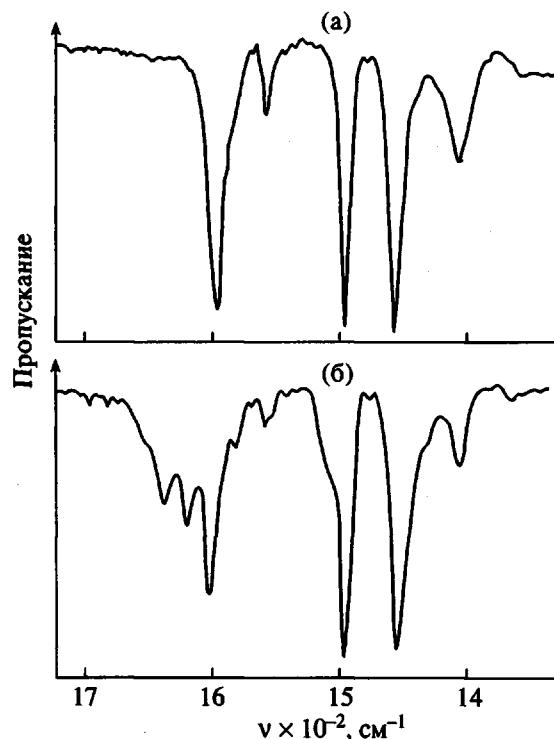


Рис. 2. ИК-спектры исходного сополимера ПС-П-4-ВП (а) и продукта его взаимодействия с AuCl_3 (б).

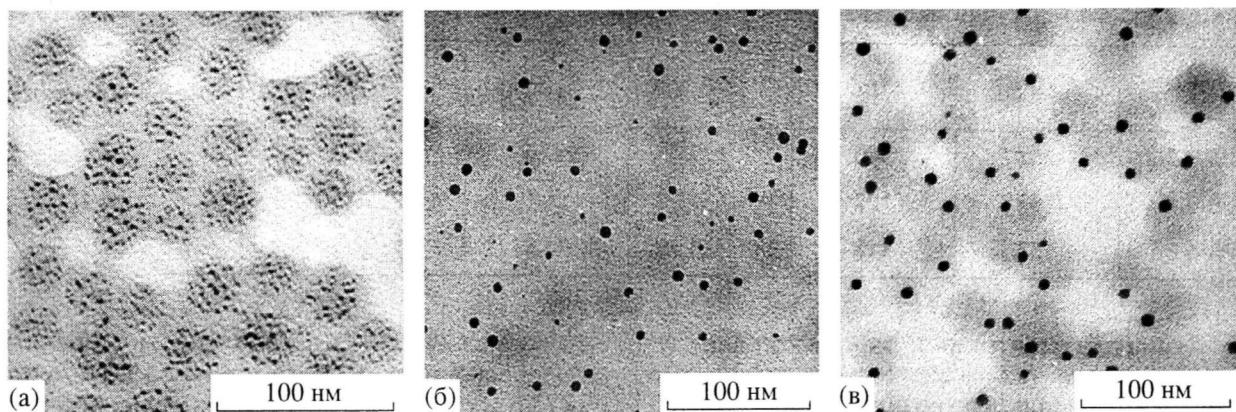


Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии коллоидов Au, полученных восстановлением HAuCl_4 в PS-6.3, супергидридом (а) и в PS = 5.2 триэтилсиланом в мицеллах при соотношении 4-ВП : Au = 6 : 1 (б, в). б – обычные мицеллы, в – со сшитым ядром.

В случае использования солей металлов, растворимых в толуоле, возникает вопрос, внедряется ли соль металла в ядро мицеллы? Например, поскольку $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ растворим в толуоле, он может присутствовать как внутри, так и снаружи мицелл. Чтобы убедиться, что растворимая палладиевая соль поглощается ядром мицеллы, было использовано ультрацентрифугирование. Поскольку раствор блок-сополимер–соль металла окрашен в желтый цвет, простая седиментация, в которой поглощение было измерено при 400 нм, позволяет судить о местонахождении соли. Если соль поглощается ядрами мицелл, она седimentирует вместе с блок-сополимерными мицеллами, и раствор над ними не окрашен; если же соль находится вне мицелл, раствор после седиментации мицелл остается окрашенным, что фиксируется по поглощению при 400 нм. Ультрацентрифугирование было выполнено для трех растворов с мольными соотношениями Pd : 4-ВП = 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 5. Уже через 4 ч достигалось полное поглощение соли мицеллами, если мольное соотношение Pd : 4-ВП не превышало 1 : 3, т.е. даже если вводится растворимая соль, она поглощается ядром мицеллы.

Чтобы контролировать процесс роста наночастиц, предстояло установить, какие же параметры влияют на соотношение скоростей процессов зарождения и роста частиц металлов в ядрах блок-сополимерных мицелл. В первую очередь было изучено влияние восстановителя на размер частиц и морфологию.

Исследовали несколько типов восстановителей: 1) боргидрид натрия (NaBH_4) или супергидрид (LiBEt_3H), которые обеспечивают быстрое гомогенное восстановление; 2) триэтилсилан ($(\text{Et})_3\text{SiH}$, гомогенный, но медленно действующий восстановливающий агент; 3) гидразин-гидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, являющийся медленным гетероген-

ным восстановителем. Поскольку восстановление гидразин-гидратом было детально описано в работах [13, 29], в этой работе мы остановимся на методах гомогенного восстановления.

Быстрое гомогенное восстановление

Восстановление солей металлов в блок-сополимерных мицеллах действием NaBH_4 и LiBEt_3H может быть проиллюстрировано на примере образования частиц золота. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано, что во всех случаях восстановления с помощью NaBH_4 и LiBEt_3H ядра мицелл содержат большое количество очень мелких, хорошо стабилизованных частиц металла (рис. 3а). Необходимо подчеркнуть, что такая морфология очень важна с точки зрения катализа и ее можно рассматривать как одно из важных преимуществ при формировании коллоидов металлов в блок-сополимерных мицеллах, так как в этом случае могут быть стабилизированы очень мелкие реакционноспособные частицы. Методом рентгеновского рассеяния в больших углах для частиц золота, полученных в блок-сополимере PS-6.3 с мольным соотношением 4-ВП : Au = 3 : 1 и восстановленных супергидридом, было показано, что маленькие частицы имеют кристаллическую структуру и диаметр порядка 3 нм. Необходимо также отметить, что относительные скорости зарождения и роста частиц зависят от типа металла. Так, частицы Pd, полученные восстановлением NaBH_4 , меньше по сравнению с частицами золота и их диаметр составляет 1.8 ± 0.2 нм (максимальный размер кристаллитов, подсчитанный из данных рентгеновской дифракции в больших углах).

Медленное гомогенное восстановление

Очевидно, быстрое восстановление NaBH_4 и супергидридом не могут обеспечить тонкий контроль за размером частиц через размер ядра мицеллы, поскольку в ядре образуется много частиц, и их размер главным образом контролируется скоростью зарождения. Чтобы продемонстрировать возможности прямого контроля (концепция "нанореактора") за размером частиц, мы использовали триэтилсилан в качестве восстановителя, поскольку он гомогенный и действует очень медленно (2 ч для частиц золота).

Морфология частиц в случае восстановления триэтилсиланом была изучена на примере PS-5.2, образующего очень стабильные мицеллы, при мольном соотношении 4-ВП : Au = 6 : 1. Просвечающая электронная микроскопия показала (рис. 3б), что восстановление триэтилсиланом приводит в основном к формированию одной наночастицы в ядре мицеллы. Однако несколько мицелл пусты, другие содержат две частицы. Это может быть следствием обмена между ядрами мицелл. Чтобы предотвратить такой обмен и сохранять ядра мицелл неизменными, они были слегка подшиты *n*-ксилидендибромидом (5% на 4-ВП). Для обеспечения большей мобильности внутри ядер мицелл несколько процентов метанола были добавлены к толуолу. Рисунок 3в демонстрирует микрофотографию наночастиц золота, восстановленных триэтилсиланом в PS-5.2-Au (4-ВП : Au = 6 : 1) в мицеллах со сшитым ядром и в присутствии нескольких капель метанола.

С использованием таких экспериментальных приемов было достигнуто образование строго одной частицы в мицелле. Более того, в данном случае действительно может быть реализована идея нанореактора, размер частиц строго определяется размером ядер мицелл (при одной и той же загрузке) или зависит только от загрузки и при одном и том же размере мицелл. Размер коллоидов был определен методом малоугловой рентгеновской дифракции и для полимера PS-6.3(Au : 4-ВП = 1 : 6) он составил 6.2 нм при стандартном отклонении 14%, а для мицелл PS-6.2-4.0 нм со стандартным отклонением 19%, что точно соответствует загрузке каждой мицеллы перед восстановлением. В этом случае контроль за размером коллоидов был действительно обеспечен архитектурой мицелл.

Формирование наночастиц Co

Описанные выше закономерности имеют общий характер и относятся к образованию любых коллоидов металлов, получаемых восстановлением солей металлов в ядрах блок-сополимерных мицелл. Однако в настоящей работе мы хотели бы продемонстрировать частный случай, когда

образование наночастиц Со происходит также гомогенно, но не в результате восстановления, а при термолизе никобальт октакарбонила, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Последний растворим в толуоле, и резонно предположить, что он присутствует как внутри, так и снаружи мицелл. ИК-спектр раствора сополимера ПС-П-4-ВП в толуоле после добавления $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ не соответствует исходному $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [30] и демонстрирует одну широкую полосу при 1884 cm^{-1} , которую можно отнести к аниону $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, что типично для катионно-анионных комплексов с ДМФА и пиридином [4, 31]. Поэтому на основании данных ИК-спектроскопии мы предполагаем, что растворение $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в растворе блок-сополимера ведет к образованию подобных катионно-анионных комплексов с 4-ВП звеньями: $[\text{Co}(4\text{-ВП})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, т.е. три атома Со на шесть звеньев 4-ВП могут действительно быть фиксированы в ядре мицеллы, в то время как остаток действует как гомогенный источник Со.

Форма и размер образующихся частиц Со были изучены методом ПЭМ. На рис. 4 приведены микрофотографии частиц кобальта, полученных в мицеллах PS-1.2 после введения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при трех мольных соотношениях 4-ВП : Со = 1 : 1 (а), 1 : 2 (б) и 1 : 3 (в). Для мольного соотношения 4-ВП : Со = 1 : 1 образуются почти сферические частицы (видна небольшая асимметрия) со средним диаметром 10 нм и стандартным отклонением 1.5 нм. Мольное соотношение 4-ВП : Со = 1 : 2 ведет к образованию рыхлых, звездообразных агрегатов, имеющих нерегулярную форму (20–23 нм в диаметре), которые состоят из первичных анизометрических кластеров. Однако ситуация снова меняется для мольного соотношения 4-ВП : Со = 1 : 3, которое дает два типа частиц: маленькие сферы и большие кубические частицы. При этом статистическая оценка микрофотографий дала средний диаметр сфер 10 нм (тот же размер и полидисперсность как у сферических частиц при соотношении 4-ВП : Со = 1 : 1) и кубы со средним размером 21 нм (стандартное отклонение 1.5 нм). Распределение по размерам обоих типов частиц достаточно узкое.

Из микрофотографий также видно, что сферические частицы (4-ВП : Со = 1 : 1) расположены главным образом в ядрах мицелл. Оказалось, что даже большего размера звезды (4-ВП : Со = 1 : 2) начинают расти от ядер мицелл. При мольном соотношении 4-ВП : Со = 1 : 3 только кубические частицы размещаются вне мицелл, тогда как сферические частицы расположены в ядрах.

Очевидно, мольное соотношение полимер : : $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ сильно влияет на размер и форму образующихся частиц; более того, во всех случаях амфи菲尔ный блок-сополимер контролирует образование частиц. Можно предложить следующий

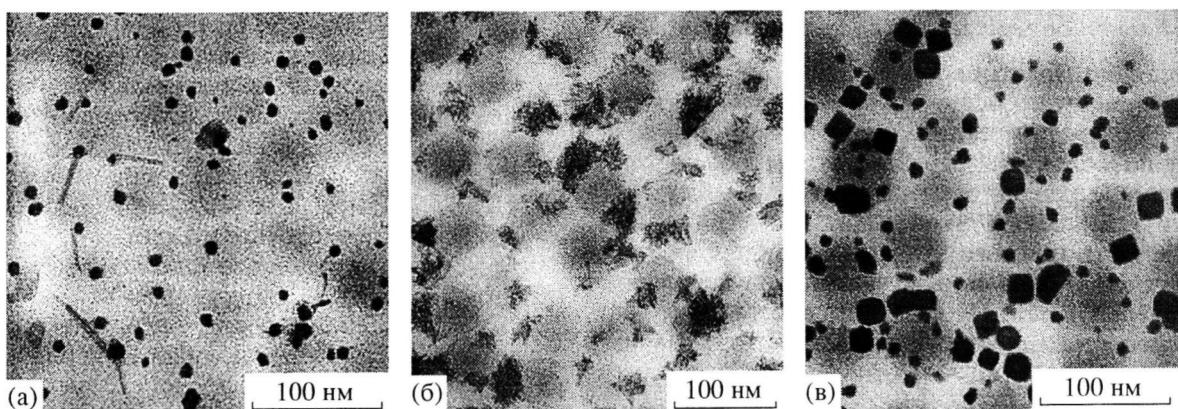


Рис. 4. Электронные микрофотографии коллоидов Со, полученных при термолизе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при мольном соотношении 4-ВП : Со = 1 : 1 (а), 1 : 2 (б) и 1 : 3 (в).

механизм. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ присутствует как в растворе, так и в ядре мицелл (в виде комплекса). После быстрого нагревания до 110°C (разрушение комплекса начинается при 60°C), образуется элементарный кобальт, быстро агрегирующий в сферические частицы Со. Образование таких частиц сильно контролируется взаимодействием со звеньями 4-ВП. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, присутствующий также в непрерывной фазе, действует как источник Со, который питает дальнейший рост частиц, находящихся в мицелле, что приводит к получению либо 10 нм сферических коллоидов, либо звездообразных кластеров. Только в случае большого избытка $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ коллоиды также зарождаются в непрерывной фазе растворителя и образуются кубические частицы.

Каталитические свойства

Поскольку в основном коллоиды благородных металлов используют в катализе, металлические наночастицы, полученные нами в мицеллах амифильных блок-сополимеров, были изучены в реакции гидрирования. Оказалось, что такие гибридные системы достаточно активны. Их активность существенно зависит от ряда параметров,

которые тесно связаны как с морфологией наночастиц, так и с их химическим окружением.

В качестве модельной реакции было выбрано гидрирование циклогексена в циклогексан. Так как зависимость выхода циклогексана от времени при гидрировании циклогексена для всех исследованных нами систем линейна до 75%-ной конверсии и индукционный период не наблюдался, катализическую активность коллоидов металлов сравнивали по количеству полученного циклогексана после 30 мин гидрирования. В качестве сравнения был использован Pd на активированном угле ("Aldrich").

Установлено, что тип восстановителя существенно влияет на активность наночастиц. На примере наночастиц Pd, полученных на основе PS-3.4 и $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, показано, что все системы ведут себя согласно нашим ожиданиям, т.е. существует прямая связь между активностью и размерами наночастиц: чем меньше частицы, тем выше активность. Так, восстановление NaBH_4 и супергидридом приводит к образованию наночастиц Pd, которые обеспечивают около 28–33% конверсии циклогексана, а при восстановлении $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ достигаемая конверсия не превышает 11%.

Таблица 3. Влияние строения блок-сополимеров на каталитическую активность наночастиц Pd на основе $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, восстановленных супергидридом

Полимер	$N_{\text{П-4-ВП}}$	$N_{\text{ПС}}$	R_h , нм	z	Выход циклогексана, %
PS-1.2	262	960	69.6	199	32.8
PS-5.2	123	145	66.5	551	16.1
PS-5.2 (сшитый)	123	145	66.5	551	1.0

Таблица 4. Каталитическая активность моно- и биметаллических частиц в гидрировании циклогексена

Катализатор	Выход циклогексана, %
Pd/C	40.0
PS-3.4; $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	26.4
PS-3.4; $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	32.7
PS-3.4; $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$	60.7
PS-3.4; $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.0
PS-3.4; $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ (Pd : Pt = 4 : 1)	55.5
PS-3.4; $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pd : Au = 4 : 1)	65.7
PS-3.4; $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (Pd : Rh = 4 : 1)	35.9
PS-3.4; $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ (Rh : Pt = 4 : 1)	49.1
PS-3.4; $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Rh : Au = 4 : 1)	11.3

Влияние размера мицелл на каталитическую активность было изучено на примере блок-сополимеров, представленных в табл. 3. Как видно, переход от сравнительно слабосегрегированных мицелл (PS-1.2) к сильносегрегированным (PS-5.2) уменьшает каталитическую активность. Сшивание ядра мицеллы, которое было осуществлено для лучшего контроля за ростом частиц, приводит к полнойdezактивации системы. Очевидно, что для обеспечения активности наночастиц требуется определенная мобильность в ядре мицеллы.

Активность и селективность катализаторов определяется также типом металла и структурой частиц (монометаллические и биметаллические). Из литературы известно [32], что образование биметаллических частиц Pd/Au увеличивает активность Pd в таких коллоидах в гидрировании. Чтобы проверить это влияние для наших систем, были получены биметаллические частицы на основе Pd/Pt, Pt/Rh, Pd/Rh, Rh/Au и Pd/Au. В табл. 4 сопоставлена активность таких биметаллических частиц в гидрировании циклогексена с четырьмя монометаллическими коллоидами и Pd/C. Как видно, только для биметаллических частиц Pd/Au наблюдается существенный рост активности по сравнению с монометаллическими частицами. Такой эффект синергизма можно объяснить формированием частиц типа ядро(Au)-оболочка(Pd), что обеспечивает перенос электронов с палладия на золото и более высокую каталитическую активность в гидрировании олефинов [32]. Для других исследованных пар металлов можно предположить формирование частиц типа кластер в

кластере, что не приводит к увеличению активности.

Магнитные свойства наночастиц кобальта, стабилизированных амифильными блок-сополимерами

Другим перспективным применением нанодисперсных частиц металлов является их использование для получения магнитных материалов, поскольку магнитные свойства существенно зависят от размера и формы частиц. Эта зависимость позволяет также использовать ферромагнитный резонанс (ФМР) для оценки размера частиц, так как существует корреляция между шириной линии спектра ФМР и размером частиц [33, 34]. Частицы меньше 1 нм показывают магнитную разупорядоченность [35] и не могут быть исследованы ФМР.

В случае термолиза $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при 110°C , размер, форма и магнитные свойства образующихся частиц могут контролироваться балансом 4-ВП/Со (рис. 4в и табл. 5). При мольном соотношении 4-ВП : Со = 1.5 : 1 образуются сферические частицы: максимум поглощения H_0 точно соответствует сферам. Более того, такое мольное соотношение также обеспечивает формирование суперпарамагнитных частиц, так как $H_k = 0$.

Рост содержания Со ведет к изменению позиции максимума поглощения H_0 , что свидетельствует об образовании анизометрических частиц. Эти образцы являются ферромагнитными: их коэрцитивная сила находится в пределах 300–475 Э в зависимости от содержания Со.

Таблица 5. Данные элементного анализа и ФМР для β -Со-содержащих сополимеров ПС-П-4-ВП, полученных на основе PS-1.2 и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Мольное соотношение 4-ВП : Со (согласно загрузке)	Со, мас. % (в твердом полимере)	H_0 , Э	ΔH , Э	H_k , Э
1.5 : 1	5.83	2950	1125	0
1 : 1	6.58	2200	1250	300
1 : 2	7.23	2425	550	350
1 : 3	7.89	2263	700	475

Примечание. H_0 и ΔH – максимум поглощения и ширина линии в спектре ФМР соответственно, H_k – коэрцитивная сила.

Высокие значения коэрцитивной силы, способность контролировать размер и форму частиц, а также тип магнетизма, возможность получать как магнитные жидкости, так и магнитные пленки и покрытия, делает такие металлополимерные нанокомпозиты чрезвычайно перспективными в качестве магнитных материалов.

Таким образом, разработанный нами метод формирования наночастиц металлов в мицеллах ПС-П-4-ВП в селективных растворителях позволяет обеспечить их высокую стабильность и одновременно контролировать размер наночастиц, распределение по размерам и форму частиц, при этом могут быть получены как гибриды, содержащие одну частицу в мицелле (размер частицы строго соответствует загрузке соединением металла), так и мицеллы, наполненные большим количеством мелких частиц, что особенно перспективно в катализе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henglein A. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 1861.
2. Oggawa S., Hayashi Y., Kobayashi N., Tokizaki T., Nakamura A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. L331.
3. Lewis L.N. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 2693.
4. Bronstein L.M., Mirzoeva E.Sh., Valetsky P.M., Solodovnikov S.A., Register R.A. // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 1197.
5. Sur G.S., Mark J.E. // Polym. Bull. 1987. V. 18. P. 369.
6. Schmidt G. Clusters and Colloids. Wenheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo; VCH, 1994. P. 300.
7. Fendler J.S., Tundo P. // Acc. Chem. Res. 1984. V. 17. P. 3.
8. Esumi K., Ishizuki N., Torigoe K., Nakamura H., Meguro K. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. P. 1003.
9. Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 2. С. 352.
10. Boutonnet M., Kizling J., Stenius P., Maire G. // Colloids Surf. 1982. V. 5. P. 209.
11. Touroude R., Girard P., Maire G., Kizling J., Boutonnet-Kisling M., Stenius P. // Colloids Surf. 1992. V. 67. P. 9.
12. Petit C., Lixon P., Pilani M. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 12974.
13. Antonietti M., Wenz E., Bronstein L., Seregina M. // Adv. Mater. 1995. V. 7. № 12. P. 1000.
14. Saito H., Okamura S., Ishizu K. // Polymer. 1992. V. 33. P. 1099.
15. Antonietti M., Henz S. // Nachr. Chem. Tech. Lab. 1992. V. 40. P. 308.
16. Chan Y.N.C., Schrock R.R., Cohen R.E. // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 24.
17. Sankaran V., Yue J., Cohen R.E., Schrock R.R., Silbey R.J. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 1133.
18. Chan Y.N.C., Schrock R.R. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 566.
19. Antonietti M., Wenz E., Bronstein L., Seregina M. PMSE Preprints. Chicago, 1995. V. 73. P. 283.
20. Seregina M., Bronstein L., Platonova O., Chernyshov D., Valetsky P.M., Hartmann J., Wenz E., Antonietti M. // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 923.
21. Platonova O.A., Bronstein L.M., Solodovnikov S.P., Yanovskaya I.M., Obolonkova E.S., Valetsky P.M., Wenz E., Antonietti M. // Coll. Polym. Sci. 1997. V. 275. P. 426.
22. Spatz J.P., Roescher A., Möller M. // Adv. Mater. 1996. V. 8. № 4. P. 337.
23. Spatz J.P., Sheiko S., Möller M. // Macromolecules. 1995. V. 29. № 9. P. 3220.
24. Moffit M., McMahon L., Pessel V., Eisenberg A. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 1185.
25. Moffit M., Eisenberg A. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 1178.
26. Mayer A.B.R., Mark J.E. // Polym. Prepr. New Orleans, 1996. V. 74.
27. Antonietti M., Heinz S., Schmidt M., Rosenauer C. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 3276.
28. Antonietti M., Conrad J., Thunemann A. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 6007.
29. Antonietti M., Tunemann A., Wenz E. // Coll. Polym. Sci. 1996. V. 274. P. 795.
30. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Wiley, 1986. P. 168.
31. Friedel R.A., Wender I., Shufler S.L., Sternberg H.W. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 3951.
32. Toshima T., Harada M., Yamazaki Y., Asakura K. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 9927.
33. Bean C.P., Livingston J.D., Rodbell D.S. // Acta Metall. 1957. V. 5. P. 682.
34. Sharma V.K., Baiker A. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 5596.
35. Вонсовский С.В. Магнетизм. М: Наука, 1971.

Formation of Metal Nanoparticles in Organized Polymeric Systems**L. M. Bronshtein*, P. M. Valetskii*, and M. Antonietti****** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia**** Max Planck Institute of Colloids and Interfaces,
Kantstrasse 55, D-14513 Teltow-Seehof, Germany*

Abstract—The formation of the nanoparticles of various metals in micelles based on styrene–4-vinylpyridine block copolymers in selective solvents was studied. It was established that metal compounds are absorbed by the cores of such micelles due to interaction with 4-vinylpyridine units. The reduction of metal compounds in micelles by fast homogeneous reducing agents [NaBH₄ and LiB(C₂H₅)₃H] results in the formation of a large number of small particles stabilized in the micelle cores. The reduction by triethylsilane enables us to control the particle growth by varying the micelle sizes or micelle loading prior to reduction. It was revealed that, in the formation of Co nanoparticles, the shape and size of the particles are determined by the polymer : Co₂(CO)₈ molar ratio. The catalytic and magnetic properties of synthesized hybrid metal-polymer systems were studied.