

## Электрохимический синтез нанокompозита наночастиц палладия с полимерной виологенсодержащей нанокапсулой

В. В. Янилкин,\* Н. В. Настапова, Э. Д. Султанова, Г. Р. Насретдинова, Р. К. Мухитова,  
А. Ю. Зиганшина, И. Р. Низамеев, М. К. Кадиров

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова  
Казанского научного центра Российской академии наук,  
Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8.  
Факс: (843) 275 2253. E-mail: yanilkin@iopc.ru

В водной среде осуществлен эффективный медиаторный электросинтез нанокompозиционного материала Pd@p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) сферической формы (85 нм), в котором ультрамалые наночастицы палладия (3–8 нм) стабилизированы в нанокапсулах водорастворимых наночастиц сополимера p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) тетравиологенового каликс[4]резорцина (MVCA<sup>8+</sup>) со стиролом (St). Роль медиатора выполняют виологеновые единицы полимерной наночастицы при потенциалах редокс-пары MV<sup>2+</sup>/MV<sup>•+</sup>. Показана высокая каталитическая активность нанокompозиционного материала в реакции восстановления нитрофенола боргидридом натрия.

**Ключевые слова:** тетрахлорид Pd<sup>II</sup>, медиатор, электрохимическое восстановление, нанокompозиционный материал, полимерная нанокапсула, тетравиологеновый каликс[4]резорцин, ультрамалые наночастицы, палладий.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к наночастицам металлов в связи с их необычными физическими и химическими свойствами, отличающимися от свойств массивного металла, и широким разнообразием потенциального приложения в области катализа, биомедицины, оптики, электроники и др.<sup>1–7</sup> Наночастицы металлов термодинамически неустойчивы, и в относительно чистом индивидуальном виде их можно получить только при фиксации на твердом неподвижном носителе. Для получения таких частиц на проводящем носителе (электроде) широко применяется электрохимический метод, различные варианты его реализации обобщены в обзоре<sup>8</sup>. В растворах же они обычно подвержены агрегации с образованием более крупных частиц. Для подавления агрегации используют разные приемы и подходы<sup>1–7</sup>, смысл которых сводится к (i) снижению поверхностной энергии наночастиц путем модификации их поверхности нейтральными или заряженными лигандами (например, фосфинами, алкантиолами), поверхностно-активными веществами (например, катионами тетраалкиламмония) и др.; (ii) их иммобилизации на поверхности стабильных наночастиц иной природы (например, на силикатных наносферах); (iii) изолированию их друг от друга в мицеллах (например, в обратных мицеллах додецилсульфата натрия) или инкапсулированием в матрицах.

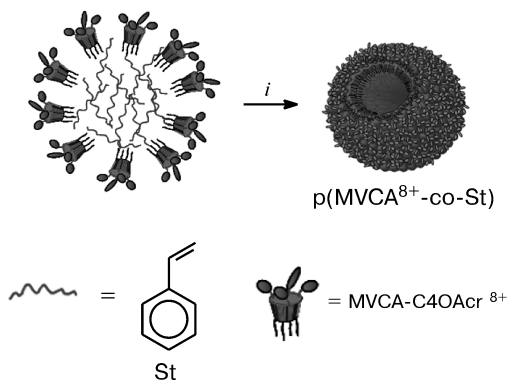
В качестве матриц широко применяют полимеры<sup>1–7</sup>. Описано несколько способов получения наночастиц металлов внутри полимерных глобул. Самый распространенный метод предполагает синтез наночастиц металла в присутствии полимера линей-

ной структуры, в частности, поливинилпирролидона<sup>9</sup>, полиарилового эфира<sup>10</sup>, полиэтиленimina<sup>11</sup> и др. При этом образуются довольно крупные частицы металла. Другой способ основан на редокс-реакции между мономером и солью металла<sup>12–14</sup>. В редокс-реакции ион металла восстанавливается до металла(0), а мономер подвергается окислительной полимеризации. В результате образуются наноразмерные полимерные глобулы с включенными ультрамалыми наночастицами металла. Этим способом получены композиционные наноматериалы (30–40 нм) на основе сопряженного полимера — полипиррола и наночастиц металла (Pd, Ag) регулируемого малого размера (1–5 нм) с малой степенью дисперсности<sup>12–14</sup>. Важно, что инкапсулированные таким способом наночастицы палладия проявляют высокую каталитическую активность в тестовых реакциях сочетания<sup>15–17</sup>.

Альтернативный способ синтеза наночастиц металла внутри полимера основан на восстановлении ионов металлов в присутствии полимерных нанокапсул<sup>18–20</sup>, когда размер капсулы определяет размер частицы металла. Недавно<sup>21</sup> были синтезированы водорастворимые виологенсодержащие пористые полимерные наночастицы p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) сополимеризацией тетравиологенового каликс[4]резорцина (MVCA<sup>8+</sup>) со стиролом (St) (схема 1). Поскольку виологеновые единицы в полярных средах существуют в виде дикатионов, они в ходе синтеза равномерно распределяются по поверхности наночастиц, поэтому наночастицы в полярных средах вполне стабильны и хорошо растворимы. Поры имеют определенный размер и представляют собой своего рода нано-

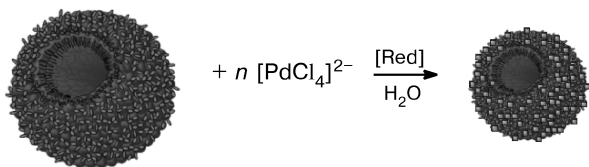
капсулы. При химическом восстановлении дианиона тетрахлорида палладия аскорбиновой кислотой в присутствии  $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$  синтезирован<sup>22</sup> стабильный композиционный материал, представляющий собой полимерные наночастицы со стабилизированными в нанокapsулах и на поверхности ультрамалыми наночастицами палладия (схема 2). Этот материал также проявил высокие каталитические свойства в тестовой реакции восстановления *n*-нитрофенола.

Схема 1



Условия: *i*.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 70 °C, 12 ч.

Схема 2

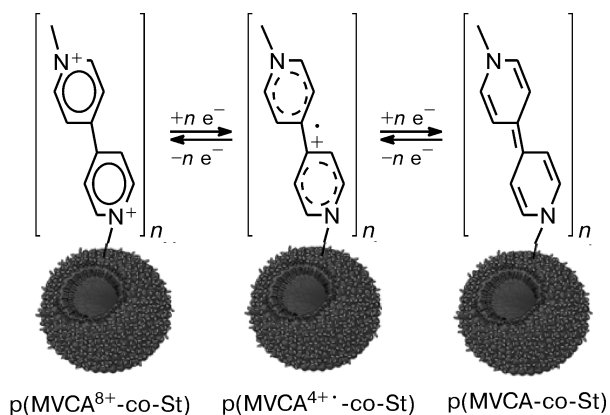


[Red] — восстановитель

Ранее мы показали высокую эффективность метода медиаторного электрохимического синтеза наночастиц палладия<sup>23,24</sup> и серебра<sup>25</sup> в растворе медиаторным восстановлением ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  и  $\text{Ag}^+$  соответственно, при использовании в качестве медиатора метилвиологена (свободного или ковалентно связанного с каликс[4]резорциновой платформой) при потенциалах редокс-пары  $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{\cdot+}$ . Все виологеновые единицы  $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$  в воде электрохимически восстанавливаются независимо друг от друга, подобно отдельно взятому метилвиологену, с образованием катион-радикала и нейтрального диамина (схема 3)<sup>21</sup>.

Это открывает возможность медиаторного электровосстановления ионов металлов с использованием в качестве медиатора виологеновых фрагментов самой наночастицы и получения нанокomпозитного материала в растворе электрохимическим способом. При химическом способе метилвиологеновые фрагменты нанокapsулы, по-видимому, не участвуют в процессе восстановления. Дианионы  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  и аскорбиновая кислота в заметной степени не связыва-

Схема 3



ются полимерной наночастицей, редокс-реакция между ними протекает в основном в объеме раствора, генерируемые наночастицы металла лишь частично стабилизируются в нанокapsулах, а в основном остаются на поверхности полимерных наночастиц (см. схему 2). При медиаторном электрохимическом восстановлении ионы металлов восстанавливались бы катион-радикалами метилвиологеновых фрагментов непосредственно на поверхности полимерных наночастиц. В таком случае большая часть наночастиц металла должна стабилизироваться в нанокapsуле, вследствие чего можно ожидать более высокой эффективности электрохимического способа синтеза нанокomпозитного материала  $\text{Pd}@p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$ . В этой связи в настоящей работе исследовано медиаторное электрохимическое восстановление  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  в среде  $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$  при использовании  $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$  в качестве медиатора и одновременно стабилизатора наночастиц металла.

### Экспериментальная часть

Исследования выполнены с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), препаративного электролиза, атомно-силовой микроскопии (АСМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), динамического светорассеяния (ДСР) и УФ-спектроскопии.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали с помощью потенциостата P-30J (без IR-компенсации) в атмосфере азота в среде  $\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaCl}$  при скорости развертки потенциала  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Рабочим электродом служил стеклоуглеродный (СУ) дисковый электрод (диаметр 3.4 мм), впрысанный во фторопласт. Перед каждым измерением электрод очищали механическим полированием порошком оксида алюминия. Вспомогательный электрод — Pt-проволока. Потенциалы измерены и приведены относительно водного насыщенного каломельного электрода (нас.к.э.), связанного с исследуемым раствором мостиком с фоновым электролитом и имеющего потенциал  $-0.41 \text{ В}$  относительно  $E_0'(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ . При регистрации всех вольтамперограмм в качестве начального и конечного значений потенциала выбирали стационарный потенциал; температура 295 К.

Препаративный электролиз проводили в диафрагменной (пористое стекло) трехэлектродной стеклянной ячейке при контролируемом потенциале  $-0.9 \text{ В}$  (отн. нас.к.э.)

с помощью потенциостата Р-30J в атмосфере азота при комнатной температуре ( $T = 295$  К). В ходе электролиза раствор перемешивали магнитной мешалкой. Рабочий электрод — Pt-пластина ( $S = 2.16$  см<sup>2</sup>), электрод сравнения — нас.к.э., связанный с исследуемым раствором мостиком с фоновым электролитом, вспомогательный электрод — Pt-проволока, погруженная в раствор фонового электролита.

Рабочий раствор объемом 20 мл для электролиза готовили растворением 20 мг р(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) (~2.0 мМ метилвиологеновых фрагментов), 7.1 мг PdCl<sub>2</sub> ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль · л<sup>-1</sup>) и 234 мг фоновой соли NaCl (0.1 моль · л<sup>-1</sup>) в бидистиллированной воде.

После окончания электролиза полученный раствор исследовали методом ЦВА на индикаторном СУ-электроде (диаметр 3.4 мм) непосредственно в электролизере. Исследование каталитической активности раствора проводили на примере восстановления *n*-нитрофенола при 295 К. Для этого к 1.6 мл водного раствора *n*-нитрофенола (0.123 ммоль · л<sup>-1</sup>) и боргидрида натрия (5 ммоль · л<sup>-1</sup>) в кварцевой кювете с длиной пути 0.5 см добавляли 17 мкл десятикратно разбавленного раствора Pd@p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St), полученного после электролиза. Концентрация палладия в растворе составила  $C(\text{Pd}) = 2 \cdot 10^{-6}$  моль · л<sup>-1</sup>. Ход реакции контролировали методом УФ-спектроскопии. После этого из раствора диализом удаляли фоновый электролит, для чего раствор (20 мл) помещали в диализный мешок с порами, пропускающими частицы с массой <1000 г · моль<sup>-1</sup>, выдерживали в бидистилляте (1 л) при перемешивании воды магнитной мешалкой и ее двукратной сменой. В первый раз мешок находился в воде 1 ч, во второй и третий — по 2 ч. В полученном растворе методом ДСР определяли размер наночастиц. Пробу наночастиц, полученную после нанесения капли раствора на подложку из слюды и последующего высушивания при 295 К, исследовали методом АСМ по методике, описанной ранее<sup>26,27</sup>. Для изучения наночастиц методом ПЭМ из раствора при слабом нагревании упаривали растворитель, полученный осадок диспергировали в этанол соникацией. Результирующий раствор наносили на покрытую непрерывным слоем формвара медную сетку (200 mesh) и образец высушивали при 295 К.

Измерения методом ДСР выполняли с использованием прибора «Malvern Instrument Zetasizer Nano». Полученные автокорреляционные функции анализировали с помощью программ Malvern DTS.

Исследования методом АСМ проводили на сканирующем зондовом микроскопе «MultiMode V» («Veeco», США) в прерывисто-контактном режиме. При сканировании использовали прямоугольные кантилеверы «RTESP» («Veeco») с силиконовыми зондами. Резонансная частота данных кантилеверов составляет 250–350 КГц, радиус кривизны зонда 10–13 нм. Микроскопические изображения получали с разрешением 512×512 точек на кадр при скорости сканирования 1 Гц. Для устранения искажений, связанных с «дрожанием» микроскопа под действием внешних шумов, применяли антивибрационную систему SG0508, способную сглаживать колебания с частотой до 0.5 Гц (нижняя граница).

Изображения методом ПЭМ получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа «Hitachi HT7700» (Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Спектры поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали на спектрометре «Perkin—Elmer Lambda 25».

Виологенсодержащие полимерные наночастицы р(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) · nCl<sup>-</sup> синтезировали по описанной ранее методике<sup>21</sup>. Коммерческие соли NaCl («Sigma—Aldrich»), MV<sup>2+</sup> · 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> («Acros Organics»), PdCl<sub>2</sub> («Sigma—Aldrich»), *n*-нитрофенол («Acros Organics»), боргидрид натрия («Acros Organics») использовали без дополнительной очистки.

Применяли бидистиллированную воду. Соединение PdCl<sub>2</sub> в растворе в присутствии избытка хлорид-ионов существует в виде комплексного дианиона [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.<sup>28</sup> В исследованных условиях соли хорошо диссоциируют, поэтому обсуждаются в основном ионы.

### Обсуждение полученных результатов

Кривые ЦВА наночастиц р(MVCA<sup>8+</sup>-co-St), зарегистрированные на СУ-электроде в среде H<sub>2</sub>O/0.1 М NaCl, идентично полученным ранее<sup>21</sup>. На них фиксируются два обратимых пика восстановления ( $E_p = -0.56$  и  $-1.02$  В отн. нас.к.э.) метилвиологеновых фрагментов до катион-радикала и нейтрального диамина (рис. 1 *a, b*). Все виологеновые единицы наночастицы восстанавливаются при одном потенциале. Продукты восстановления по первой р(MVCA<sup>4+</sup>-co-St) и второй ступеням р(MVCA<sup>0</sup>-co-St) адсорбируются на электроде.

Морфология ЦВА-кривой [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> очень чувствительна к подготовке поверхности СУ-электрода, часто пик восстановления раздваивается и плохо воспроизводится. При выбранном режиме предварительной обработки поверхности (см. Экспериментальную часть) тоже отмечаются некоторые отклонения значений токов и потенциалов пиков, но все же всегда доминирует первая часть необратимого пика восстановления ( $E_p \approx -0.15$  В), тогда как его вторая часть выражена слабо (рис. 1, *c*). На обратной ветви ЦВА фиксируется растянутый пик реокисления. Такая морфология обратной ветви ЦВА-кривой аналогична описанной для водно-органической среды (ДМФА)<sup>23,24</sup> и свидетельствует о генерировании в ходе восстановления палладия(0) и осаждении на электроде частиц металлического палладия (Pd<sup>0</sup>)<sub>*n*</sub> различных размеров<sup>29</sup>. Отличие в электрохимическом поведении комплексного дианиона [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> заключается только в том, что в воде он восстанавливается существенно легче метилвиологена, в то время как в водно-органической среде — труднее.

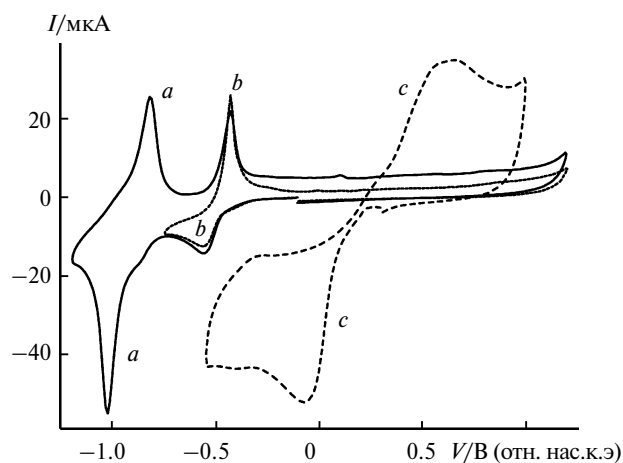


Рис. 1. ЦВА-кривые р(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) (1 мг · мл<sup>-1</sup>, ~2.0 мМ MV<sup>2+</sup>) (*a, b*) и  $2 \cdot 10^{-3}$  М [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (*c*);  $E_r = -1.20$  (*a*),  $-0.75$  (*b*),  $-0.55$  В (*c*).

Трансформируя ЦВА-кривую в интервале потенциалов от начального значения (0.30 В) до потенциала реверса  $E_r$  (−0.55 В) и далее до +1.00 В в зависимость тока от времени (рис. 2), а затем интегрируя эту зависимость отдельно для восстановления и реокисления, мы определили количество электричества, затрачиваемого на генерирование металлического Pd ( $Q_{\text{red}}$ ) и обратного окисления осажденного на поверхности электрода металла ( $Q_{\text{ox}}$ ) в ходе регистрации ЦВА-кривой (табл. 1). Результаты такого расчета показывают, что только половина генерируемого ( $\text{Pd}^0$ )<sub>n</sub> окисляется в указанном интервале потенциалов (см. табл. 1). Существует вполне определенная связь между потенциалами окисления и размером частиц металла: чем больше частица, тем выше потенциал окисления<sup>29</sup>. С этой точки зрения логично предположить, что частицы другой половины генерируемого металла, окисляющиеся при более положительных потенциалах, имеют больший размер.

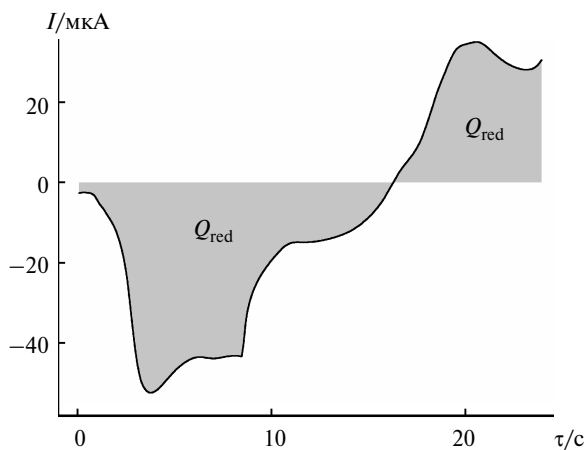


Рис. 2. Зависимость тока ( $I$ ) от времени ( $\tau$ ), полученная трансформацией приведенной на рисунке 1 ЦВА-кривой ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ .

Таблица 1. Количество электричества, затрачиваемого на восстановление  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  ( $Q_{\text{red}}$ ) и окисление генерированного осажденного металлического Pd<sub>r</sub> ( $Q_{\text{ox}}$ ) в условиях ЦВА

Медиатор	Восстановление $[\text{PdCl}_4]^{2-}$		Окисление Pd <sub>r</sub>	
	$E_r^a/\text{В}$	$Q_{\text{red}}/\text{мкА}\cdot\text{с}$	$\Delta E^b/\text{В}$	$Q_{\text{ox}}/\text{мкА}\cdot\text{с}$
Отсутствует	−0.55	404	0.22—1.00	187
p(MVCA <sup>8+</sup> -co-St)	−0.45	262	0.15—1.00	245
	−0.85	−400 <sup>c</sup>	−0.30—0.22	68
			0.22—1.00	208
	−1.10	−490 <sup>c</sup>	−0.30—0.22	82
		0.22—1.00	168	

<sup>a</sup> Потенциал реверса. <sup>b</sup> Диапазон  $E$  при расчете  $Q_{\text{ox}}$ . <sup>c</sup> Эти приблизительные величины получены прибавлением к 262 мкА·с расчетного количества электричества, затрачиваемого на восстановление  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  при прямой ( $I = 30$  мкА) и обратной ( $I = 5$  мкА) развертках потенциала от −0.45 до −0.85 и от −0.45 до −1.10 В соответственно.

Вид ЦВА-кривой смеси p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) и  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  в целом аналогичен виду аддитивной кривой отдельно взятых компонентов, и на ней присутствуют все присущие им пики восстановления и реокисления в той же области потенциалов (рис. 3). Однако можно заметить и отличия, заключающиеся в следующем: (i) основной пик восстановления  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  острее и выше; (ii) первый пик восстановления p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) раздвоен и суммарно более интенсивен; (iii) на обратной ветви ЦВА при реверсе потенциала с пиков восстановления  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  фиксируются два более острых и более интенсивных пика реокисления осажденных частиц палладия. При реверсе потенциала с пиков восстановления виологеновых единиц эти пики реокисления Pd<sup>0</sup> сохраняются, но появляется дополнительный интенсивный пик реокисления продуктов восстановления  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  в области потенциалов ~0 В.

Из сопоставления рисунков 1, с и 3 видно, что в присутствии p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) весь осажденный Pd<sup>0</sup> окисляется в области потенциалов до +0.75 В, в то время как в отсутствие этих частиц генерированный палладий окисляется при еще значительно более положительных потенциалах. В отсутствие p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) при восстановлении  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  первично генерируемые ультрамалые наночастицы металла при продолжении электролиза укрупняются. В присутствии же p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) образуются и осаждаются частицы (Pd<sup>0</sup>)<sub>n</sub>, размер которых не превышает определенную величину. При восстановлении комплексного дианиона непосредственно на электроде ( $E_r = -0.45$  В) весь генерируемый металл практически количественно (94%) осаждается на электроде и, как следует из значений  $Q_{\text{red}}$  и  $Q_{\text{ox}}$  (см. табл. 1), окисляется в интервале потенциалов 0.25—0.75 В.

Ситуация кардинально меняется при достижении потенциалов восстановления виологеновых фрагментов p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) (см. рис. 3 b, c, табл. 1). Из полученных ранее<sup>23,24</sup> данных по медиаторному электровосстановлению аниона  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  в водно-органических средах до наночастиц и более легкого восстановления этих ионов в водной среде следует, что

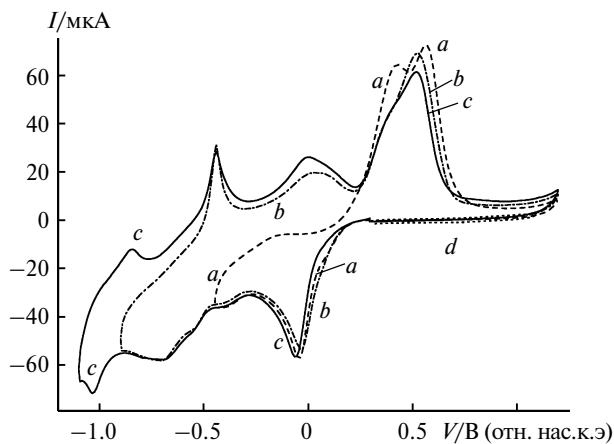


Рис. 3. ЦВА-кривые смеси  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M } [\text{PdCl}_4]^{2-}$  и p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) ( $1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ ): полные (a—c) и только в анодной области (d);  $E_r = -0.45$  (a),  $-0.85$  (b),  $-1.10$  (c),  $+1.10$  В (d).

при потенциалах восстановления  $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$  происходит медиаторное восстановление  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  до частиц  $(\text{Pd}^0)_m$ . При потенциалах первой ступени на электроде генерируется  $p(\text{MVCA}^{4+\cdot}\text{-co-St})$ , а при потенциалах второй — частицы  $p(\text{MVCA}^0\text{-co-St})$ , в определенной степени адсорбирующиеся на электроде. Эти (адсорбированные и неадсорбированные) частицы восстанавливают диффундирующие из раствора анионы  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ . Независимо от того, какая частица является восстановителем, образуются частицы  $(\text{Pd}^0)_m$  примерно одного и того же размера. Они окисляются существенно легче частиц металла  $(\text{Pd}^0)_n$ , генерируемых при непосредственном восстановлении на электроде, потенциал пика их окисления лишь на 60–130 мВ положительнее пика восстановления  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ . Следовательно, при медиаторном восстановлении  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  образуются и стабилизируются в полимерной матрице частицы металла значительно меньшего размера ( $m \ll n$ ). Суммарное количество осажденного на поверхности электрода металла за счет медиаторного и прямого восстановления существенно меньше его генерируемого количества. При реверсе потенциала после первого пика восстановления  $p(\text{MVCA}^0\text{-co-St})$  ( $E_r = -0.85$  В) на электроде осаждается ~70% генерированного металла, а после второго еще меньше: ~50% (см. табл. 1). Это указывает на то, что в условиях ЦВА только часть медиаторно генерируемого металла адсорбируется на электроде, а остальная часть диффундирует в объем раствора.

Таким образом, анализ ЦВА-кривых свидетельствует о возможности проведения медиаторного электросинтеза наночастиц палладия определенного (малого) размера при использовании в качестве медиатора и стабилизатора наночастиц  $p(\text{MVCA}^0\text{-co-St})$ . Основываясь на этих данных, препаративный электролиз проводили на Pt-электроде при контролируемом потенциале, равном  $-0.90$  В, при котором происходит восстановление  $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$  в основном до  $p(\text{MVCA}^{4+\cdot}\text{-co-St})$  в растворе того же состава, что и при исследовании методом ЦВА. Количество пропущенного электричества равнялось  $2.2 F \cdot (\text{моль } [\text{PdCl}_4]^{2-})^{-1}$ , время электролиза составляло 30 мин. Исходный гомогенный раствор желтоватого цвета после электролиза становился слегка мутноватым и темно-коричневым. Масса рабочего электрода в ходе электролиза в пределах ошибки измерения ( $\pm 0.1$  мг) не менялась, т.е. на катоде ничего не осаждалось. На ЦВА-кривой электролизата в катодной области потенциалов полностью отсутствовал пик восстановления  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , а присутствовали только пики восстановления и реокисления, соответствующие отдельно взятому  $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$  (рис. 4). В анодной области при этом регистрировали слабо выраженный пик окисления частиц металла при  $E_p = +0.46$  В (рис. 5), сдвигающийся в сторону более положительных потенциалов, но не возрастающий при выдерживании электрода в растворе в течение 5 мин без наложения потенциала и без перемешивания. Эти данные означают, что в ходе медиаторного восстановления медиатор не расходуется, а происхо-

дит только количественное восстановление  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  до палладия(0) с образованием наночастиц металла, которые не осаждаются ни на Pt-, ни на СУ-электроде. Дополнительный пик реокисления, появляющийся при восстановлении в условиях ЦВА при 0 В (см. рис. 3), в данном случае отсутствовал. Очевидно, что в ходе длительного электролиза и при медиаторном восстановлении первично генерируемые (малые) частицы металла укрупняются.

В очищенном от фонового электролита растворе (см. Экспериментальную часть) методом ДСР фиксируются наночастицы с разными размерами: 30–500 и  $>500$  нм (рис. 6). Методом АСМ в основном регистрируются слипшиеся частицы овальной формы (эллипсоиды) с поперечными размерами  $\sim 80 \times 150$  нм (рис. 7). По-видимому, частицы большего размера, обнаруживаемые методом ДСР, являются агрегатами этих частиц. Согласно данным ПЭМ (рис. 8) отдельно взятая наночастица представляет собой полимерную наносферу размером  $\sim 85$  нм с различным числом включенных внутрь ее сферических ультрамалых наночастиц металла с размерами 3–8 нм. Отметим, что в данном случае, в отличие от химического способа получения<sup>22</sup>, наночастицы металла на поверхнос-

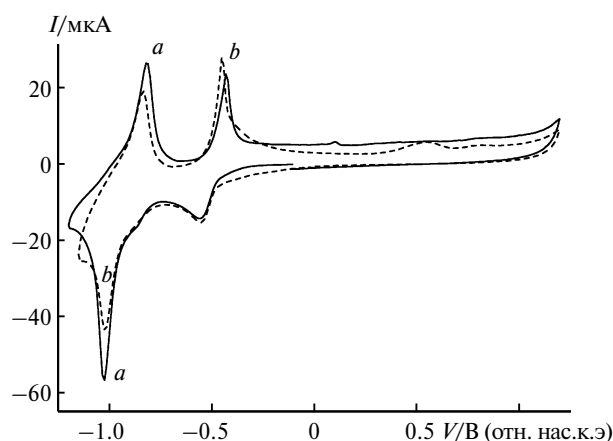


Рис. 4. ЦВА-кривые  $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$  ( $1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ ) (a), и смеси  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M } [\text{PdCl}_4]^{2-}$  и  $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$  ( $1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ ) (b) после электролиза ( $E = -0.90$  В,  $Q = 2.2 F \cdot (\text{моль } [\text{PdCl}_4]^{2-})^{-1}$ ).

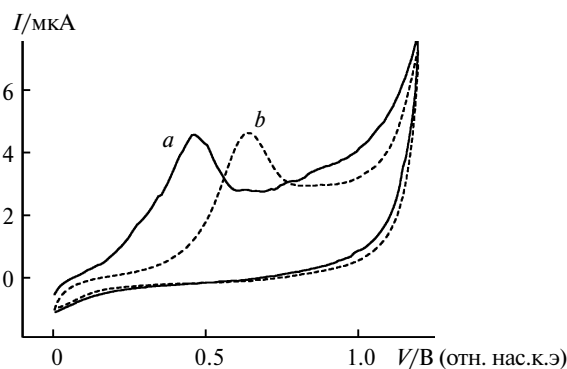


Рис. 5. ЦВА-кривые смеси  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M } [\text{PdCl}_4]^{2-}$  и  $p(\text{MVCA}^{8+}\text{-co-St})$  ( $1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ ) после электролиза ( $E = -0.90$  В,  $Q = 2.2 F \cdot (\text{моль } [\text{PdCl}_4]^{2-})^{-1}$ ) (a) и с выдерживанием электрода в растворе в течение 5 мин (b).

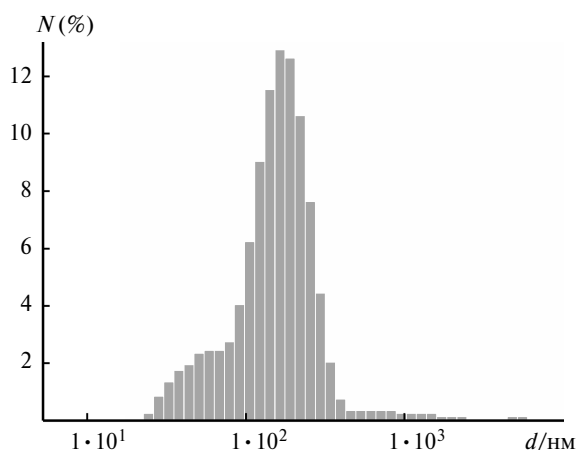


Рис. 6. Диаграмма распределения по размерам наночастиц Pd@p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St), полученных при медиаторном восстановлении [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

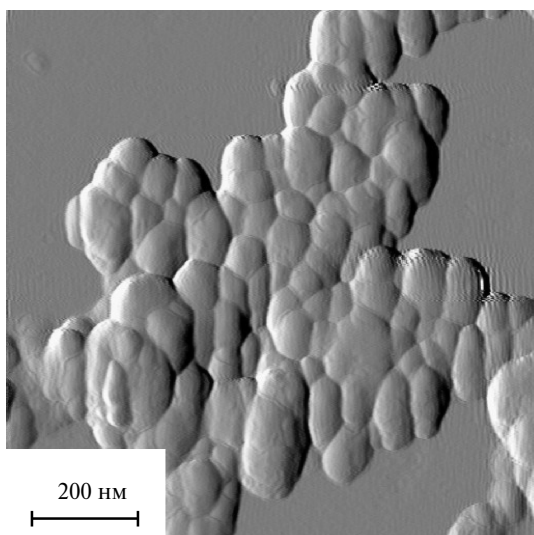


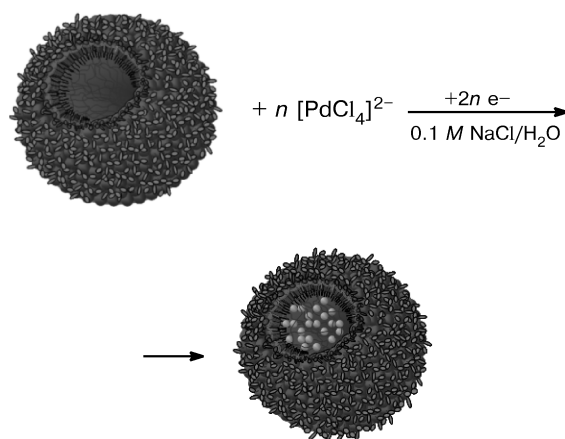
Рис. 7. Полученный методом АСМ снимок Pd@p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St).

ти полимерной наносферы не фиксируются, так как все они находятся в нанокапсулах.

Обобщая весь комплекс полученных данных, можно отметить следующее. С использованием полимерных наночастиц p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) в качестве медиатора и стабилизатора наночастиц удается осуществить эффективный синтез нанокomпозиционного материала Pd@p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) сферической формы (85 нм), в котором ультрамалые наночастицы металла (3–8 нм) стабилизированы в нанокапсулах полимера (схема 4).

По-видимому, такой размер частиц металла является оптимальным для стабилизации в порах соответствующего размера, поэтому первично генерируемые частицы металла меньшего размера в ходе длительного электролиза укрупняются до этих размеров. Необходимо также подчеркнуть, что при взятом соотношении p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St) и [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> и использованных условиях электролиза (температура, площадь и материал электрода, величина тока) не во всех по-

Схема 4



лимерных наночастицах все поры заполняются металлом и не весь генерируемый металл стабилизируется в нанокапсулах. Часть металла, по-видимому, все же остается в растворе, на что указывает обнаружение методом ДСР наночастиц меньшего размера (см. рис. 7). Очевидно, что медиаторный электрохимический синтез оказался более эффективным для получения нанокomпозиционного материала Pd@p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St), чем химический синтез с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя.

**Каталитическая активность полученных наночастиц палладия.** Каталитическую активность палладиевых наночастиц изучали в реакции гидрирования *n*-нитрофенола с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя. Восстановление нитрофенолов является классическим методом оценки каталитической активности металлических наночастиц. Как видно из рисунка 9, непрерывное снижение интенсивности полосы поглощения в области 400 нм и увеличение интенсивности полосы поглощения в облас-

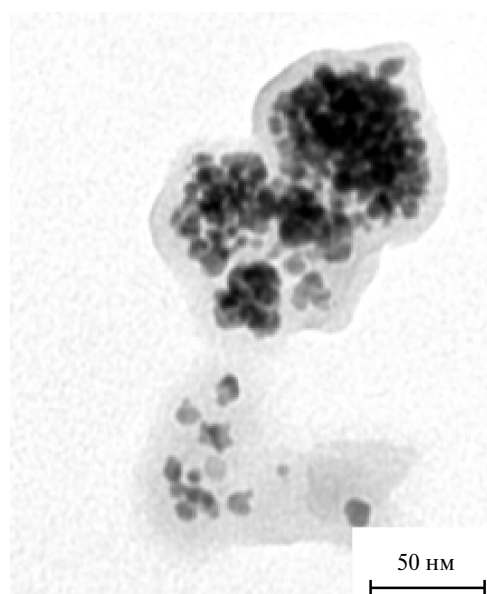


Рис. 8. Полученный методом ПЭМ снимок Pd@p(MVCA<sup>8+</sup>-co-St).

ти 300 нм наблюдается по мере прохождения реакции восстановления *n*-нитрофенола до *n*-аминофенола. В отсутствие катализатора данная реакция не идет. Добавление наночастиц палладия концентрацией всего  $2 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  приводит к резкому ускорению восстановления *n*-нитрофенола. При этом визуально фиксируется изменение цвета раствора от желто-зеленого до бесцветного.

Боргидрид натрия использовался в большом избытке, поэтому кинетика реакции восстановления подчиняется закономерностям реакций псевдопервого порядка, о чем свидетельствует линейная зависимость  $\ln(C_t/C_0)$  от времени  $\tau$  (рис. 10). Из наклона кривой этой зависимости определили константу скорости реакции псевдопервого порядка  $k_1 = 1.4$  мс $^{-1}$ , а затем и константу скорости второго порядка  $k_2 = 700$  л  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  с $^{-1}$ . За 1750 с концентрация нитрофенола снижается в 7.4 раза и, следовательно, на металлических наночастицах за это время восстанавливается 54 молекулы *n*-нитрофенола в расчете на каждый атом палладия. Если принять, что наночастицы — это идеальные сферы одного среднего размера, скажем в 5.5 нм, то получается, что наночастица металла содержит 6100 атомов палладия и за это время на каждой наночастице

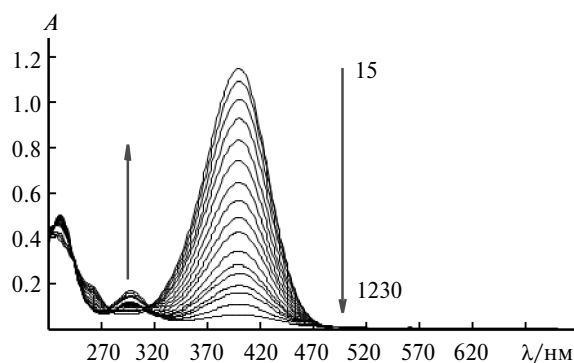


Рис. 9. Изменения УФ-спектров во времени (15–1230 с) при реакции восстановления *n*-нитрофенола ( $0.123$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) боргидридом натрия ( $5$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) в воде в присутствии наночастиц Pd ( $C(\text{Pd}) = 2 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ).

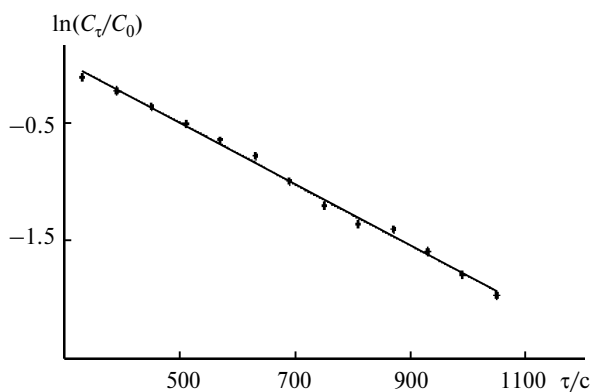


Рис. 10. Полулогарифмическая зависимость относительной концентрации *n*-нитрофенола от времени ( $\tau$ ) при его каталитическом восстановлении;  $C_0$  — исходная концентрация *n*-нитрофенола,  $0.123$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ ;  $C_t$  — концентрация *n*-нитрофенола в момент времени  $\tau$ ;  $C(\text{Pd}) = 2 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ .

восстанавливается в среднем 330000 молекул *n*-нитрофенола.

Поскольку палладиевый катализатор представляет собой смесь наночастиц палладия в растворе и в нанокapsулах, то полученная константа скорости  $k_2$  отражает суммарную каталитическую активность этой системы и определить отдельно составляющую нанокomпозиционного материала Pd@p(MVCA $^{8+}$ -co-St) не представляется возможным. Можем только отметить, что каталитическая активность электрохимически получаемых палладиевых катализаторов достаточно высокая, но она несколько ниже активности каталитической системы, получаемой восстановлением аскорбиновой кислотой в аналогичных условиях ( $k_2 = 1100$  л  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  с $^{-1}$ )<sup>22</sup>. По-видимому, включение наночастиц палладия в нанокapsулы приводит к некоторой потере в их каталитической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-00405 и № 15-03-04999).

### Список литературы

1. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд, *Наночастицы металлов в полимерах*, Химия, Москва, 2000, 672 с.
2. В. И. Ролдугин, *Успехи химии*, 2000, **69**, 899 [V. I. Roldugin, *Russ. Chem. Rev.*, 2000, **69**, 899].
3. М. С. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293.
4. И. П. Суздальев, *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (2-е изд.), Либроком, Москва, 2009, 589 с.
5. В. В. Волков, Т. А. Кравченко, В. И. Ролдугин, *Успехи химии*, 2013, **82**, 465 [V. V. Volkov, T. A. Kravchenko, V. I. Roldugin, *Russ. Chem. Rev.*, 2013, **82**, 465].
6. Л. А. Дыкман, В. А. Богатырев, С. Ю. Щеголев, Н. Г. Хлебцов, *Золотые наночастицы. Синтез, свойства, биомедицинское применение*, Наука, Москва, 2008, 319 с.
7. В. I. Kharisov, O. V. Kharissova, U. Ortiz-Méndez, *Handbook of Less-Common Nanostructures*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2012, 828 pp.
8. О. А. Петрий, *Успехи химии*, 2015, **84**, 159 [O. A. Petrii, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, **84**, 159].
9. P. C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 3391.
10. P. Yang, W. Zhang, Y. Du, X. Wang, *J. Mol. Catal. A*, 2006, **260**, 4.
11. E. J. Kim, J. H. Yeum, H. D. Ghim, S. G. Lee, G. H. Lee, H. J. Lee, S. I. Han, J. H. Choi, *Polymer*, 2011, **35**, 161.
12. S. V. Vasilyeva, M. A. Vorotyntsev, I. Bezverkhyy, E. Lesniewska, O. Heintz, R. Chassagnon, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19878.
13. V. A. Zinovyeva, M. A. Vorotyntsev, I. Bezverkhyy, D. Chaumont, J.-C. Hierro, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 1064.
14. M. A. Vorotyntsev, M. Skompska, A. Rajchowska, J. Borysiuk, M. Donten, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **662**, 105.
15. T. V. Magdesieva, O. M. Nikitin, O. A. Levitsky, V. A. Zinovyeva, I. Bezverkhyy, E. V. Zolotukhina, M. A. Vorotyntsev, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2012, **353–354**, 50.
16. T. V. Magdesieva, O. M. Nikitin, E. V. Zolotukhina, V. A. Zinovyeva, M. A. Vorotyntsev, *Mendeleev Commun.*, 2012, **22**, 305.
17. T. V. Magdesieva, O. M. Nikitin, E. V. Zolotukhina, M. A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta*, 2014, **122**, 289.

18. Дж. Уайтсайдс, Д. Эйглер, Р. Андерс, *Нанотехнология в ближайшем десятилетии: прогноз направления исследований*, Мир, Москва, 2002, 292 с. [*Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report, Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade*, Eds M. C. Roco, R. S. Williams, P. Alivisatos, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht—Boston—London, 2002].
19. X. H. Peng, Q. M. Pan, G. L. Rempel, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1619.
20. R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 34.
21. E. D. Sultanova, E. G. Krasnova, S. V. Kharlamov, G. R. Nasybullina, V. V. Yanilkin, I. R. Nizameev, M. K. Kadirov, R. K. Mukhitova, L. Y. Zakharova, A. Y. Ziganshina, A. I. Kononov, *ChemPlusChem*, 2015, **80**, 217.
22. E. D. Sultanova, V. V. Salnikov, R. K. Mukhitova, Yu. F. Zuev, Yu. N. Osin, L. Ya. Zakharova, A. Y. Ziganshina, A. I. Kononov, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 13317.
23. V. V. Yanilkin, G. R. Nasybullina, A. Y. Ziganshina, I. R. Nizamiev, M. K. Kadirov, D. E. Korshin, A. I. Kononov, *Mendeleev Commun.*, 2014, **24**, 108.
24. В. В. Янилкин, Г. Р. Насыбуллина, Э. Д. Султанова, А. Ю. Зиганшина, А. И. Коновалов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2014, 1409 [V. V. Yanilkin, G. R. Nasybullina, E. D. Sultanova, A. Yu. Ziganshina, A. I. Kononov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2014, **63**, 1409].
25. G. R. Nasretdinova, R. R. Fazleeva, R. K. Mukhitova, I. R. Nizameev, M. K. Kadirov, A. Y. Ziganshina, V. V. Yanilkin, *Electrochem. Commun.*, 2015, **50**, 69.
26. M. K. Kadirov, I. R. Nizameev, L. Ya. Zakharova, *J. Phys. Chem. C.*, 2012, **116**, 11326.
27. M. K. Kadirov, A. I. Litvinov, I. R. Nizameev, L. Y. Zakharova, *J. Phys. Chem. C.*, 2014, **118**, 19785.
28. Н. В. Коровин, *Коррозионные и электрохимические свойства палладия*, Металлургия, Москва, 1976, 240 с.
29. W. J. Plieth, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 3166.

Поступила в редакцию 19 марта 2015;  
после доработки — 2 июля 2015