

УДК 541(49+64):539.199

## МАКРОМОЛЕКУЛЫ КАК РЕГУЛЯТОРЫ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МАЛЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ НИКЕЛЯ(II) В ГИДРОГЕЛЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА

© 1993 г. И. М. Паписов\*, Ю. С. Яблоков\*, А. И. Прокофьев\*\*, А. А. Литманович\*

\*Московский автомобильно-дорожный институт  
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

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

Поступила в редакцию 15.09.92 г.

Проведено восстановление никеля(II) гипофосфитом калия и гидразинбораном в среде набухшего в воде поликомплекса поликарболовая кислота-мочевиноформальдегидный полимер. Получены полимер-металлические композиции, включающие, по данным ферромагнитного резонанса и электронной микроскопии, малые частицы никеля сферической (диаметром 2 - 5 нм) и нитевидной (диаметром ~100 нм) формы. Полученные таким образом частицы стабильны во времени: в течение года не происходит существенного укрупнения частиц и их окисления. Обсуждается возможность реализации процессов формирования частиц неорганической фазы (в том числе металла) под контролем макромолекулярных матриц, включающих акт взаимного "узнавания" макромолекулы и достигшей критического размера частицы неорганической фазы с образованием устойчивого комплекса полимер-частица.

Ранее [1] были теоретически предсказаны критические явления при взаимодействии малых частиц с макромолекулами, выражающиеся в быстром увеличении константы устойчивости ассоциата макромолекула-частица с ростом размера частицы. Как и в случае интерполимерных взаимодействий, критические явления должны выражаться в способности макромолекул "узнавать" малую частицу, т.е. связываться с ней в достаточно прочный комплекс, если размер частицы превышает некоторую "критическую" величину. Это позволяет использовать подходы, развитые в области матричных полиреакций [1], для регулирования процессов формирования частиц новой фазы с помощью макромолекулярных матриц. По аналогии с матричной полимеризацией первой стадией матричной конденсации, например неорганического вещества, должен быть захват макромолекулярной матрицы ("узнавание") зародышей новой фазы после того, как размер зародыша достигнет "критической" величины. Далее рост зародышей либо прекратится из-за экранирования их поверхности макромолекулами, либо будет протекать под контролем макромолекулярной матрицы. В первом случае будет стабилизирована частица малых, либо кластерных размеров, во втором случае размер, форма частиц новой фазы и скорость ее роста будут контролироваться макромолекулярной матрицей и условиями проведения процесса, аналогично тому, как это происходит при матричной полимеризации.

В настоящей работе предпринята попытка использовать макромолекулярную матрицу для регулирования процесса формирования частиц металла при их образовании вследствие восстановления соответствующей соли в растворе. При этом предполагали, что взаимодействие полимер-частица металла ("узнавание") возможно, например, за счет понижения поверхностной энергии вследствие адсорбции полимерных сегментов на поверхности частиц. В качестве металла выбран никель, так как в этом случае можно пользоваться методом ферромагнитного резонанса (ФМР) для контроля полноты восстановления и оценки размеров частиц; в качестве полимера – интерполимерный комплекс поликарболовая кислота (ПАК)-мочевиноформальдегидный полимер (МФП) [2]. Такой выбор связан с тем, что данный комплекс дилен: он хорошо набухает в воде из-за высокой гидрофильности свободных участков ПАК и содержит гидрофобные блоки – двутяжные участки интерполимерного комплекса. В принципе поликомплексы способны подстраиваться к захватываемым частичкам металла вследствие возможности внутренних перегруппировок. Устойчивость поликомплекса ПАК-МФП быстро уменьшается в интервале pH = 5 - 7 [3], и это дает возможность варьировать гидрофильно-гидрофобный баланс матрицы при восстановлении иона металла просто изменением pH среды.

Следует отметить, что разработка новых методов получения металлических ультрадисперсных частиц представляет практический интерес, в частности, для получения эффективных катализаторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гели интерполимерного комплекса ПАК-МФП получали поликонденсацией мочевины и формальдегида в водном растворе ПАК по методике [2], молярное отношение звеньев полимеров в геле 1 : 1, соотношение вода : полимер = 10 : 1. Кубики геля с ребром в 6 мм помещали в раствор сернокислого никеля заданной концентрации (0.3 - 0.6%) и выдерживали до установления равновесного распределения сернокислого никеля между раствором и гелем. После насыщения кубики геля погружали в раствор восстановителя. Поскольку поликомплекс ПАК-ПМФ разрушается при pH = 5 - 7, особое внимание уделяли поддержанию pH раствора восстановителя в пределах 3 - 4; при pH > 5 происходило спонтанное укрупнение частиц никеля, расслоение полимера и образование черного осадка металлического никеля.

В качестве восстановителя использовали гипофосфит калия (табл. 1, образец 1) и гидразинборан (образцы 2 - 4). Восстановление вели при 20°C (образцы 2 - 4) и 80°C (образцы 1 и 3) в течение 10 - 60 мин. В исходный гель, соответствующий образцу 2, вводили 0.1% PdCl<sub>2</sub> (катализатор восстановления). После восстановления образцы геля промывали подкисленной водой (0.01 н. HCl) и сушили на воздухе при 60°C до постоянной мас-

Таблица 1. Параметры спектров ФМР восстановленного никеля в матрице поликомплекса ПАК-МФП

Образец, №	T, K	g-фактор	$\Delta H$ , мГл	$s \times 10^{-5}$ , отн. ед.	$\Delta H_{77} / \Delta H_{300}$	$s_{77}^{**} / s_{300}^{**}$	$I_{77} / I_{300}^{***}$
1	300	2.25	108	1.5	-	-	-
	77	2.24	175	4.6	1.62	3.05	1.17
2	300	2.20	75	9.3	-	-	-
	77	2.21	113	16.0	1.5	1.72	0.76
3	300	2.23	68	7.4	-	-	-
	77	2.27	92	11.6	1.24	1.56	0.84
4	300	2.21	70	7.0	-	-	-
	77	2.21	107	17.7	1.53	2.53	1.08

\* Отношение ширины линии между точками максимального наклона.

\*\* Отношение интегральных интенсивностей линий.

\*\*\* Отношение первых производных линии поглощения при 77 и 300 K соответственно.

сы. Затем образцы измельчали и исследовали методом ферромагнитного резонанса (ФМР).

ФМР-спектры регистрировали на спектрометре "Varian E-12A" в X-диапазоне. Порошок восстановленного геля в количестве 0.01 г помещали в стандартные стеклянные ампулы, величину сигнала  $s$  оценивали традиционно как произведение интенсивности  $I$  на квадрат ширины линии  $\Delta H$  между точками максимального наклона  $s = I(\Delta H)^2$ .

Хрупкие сколы предварительно высущенных образцов исследовали на электронном микроскопе "Hitachi S405A" (Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сформулируем некоторые положения, которые позволяют использовать метод ФМР при исследовании магнитных материалов, содержащих кластеры и малые частицы нульвалентного никеля [4].

1. Характерный сигнал ФМР с эффективным  $g$ -фактором 2.2 - 3.8 обусловлен только наличием в образце малых частиц нульвалентного никеля, при этом ширина линии между точками максимального наклона составляет 15 - 200 мГл [4, 5]. Содержащийся в нейтральной матрице (полимер, силикагель) двухвалентный никель ( $NiSO_4$ ,  $NiCl_2$ ) не дает сигнала при комнатной температуре, а при температуре жидкого азота появляется сигнал с шириной линии 300 - 400 мГл [5]. Никель в одновалентном состоянии дает при комнатной температуре сигнал с  $g$ -фактором 2.0 - 2.1 [6]. Таким образом, регистрация сигнала ФМР с  $g$ -фактором 2.2 - 3.8 свидетельствует об образовании малых частиц никеля в нульвалентном состоянии, если в образце отсутствуют малые частицы других металлов (Fe, Co) [4, 7].

2. Форма линии ФМР сложным образом зависит от температуры для малых частиц никеля [8], однако во всех случаях отмечается уширение линии при понижении температуры от 300 до 77 K [4, 5, 8, 9] за счет магнитно-кристаллической анизотропии. Величина такого уширения сигнала ФМР зависит как от размера малых частиц, так и от их формы. По данным работ [10 - 12] можно построить калибровочные зависимости отношения ширины линии при 77 и 300 K ( $\Delta H_{77} / \Delta H_{300}$ ) от логарифма размера частиц как сферической, так и плоской и нитевидной формы, полагая, что в грубом приближении эти зависимости прямолинейны, и использовать их для приближенной оценки размеров частиц никеля в полимерной матрице (рис. 1).

На рис. 2 показаны спектры ФМР образцов геля поликомплекса ПАК-МФП, содержащих восстановленный никель, а в табл. 1 - спектральные параметры сигналов ФМР этих образцов, которые свидетельствуют об образовании нульвалент-

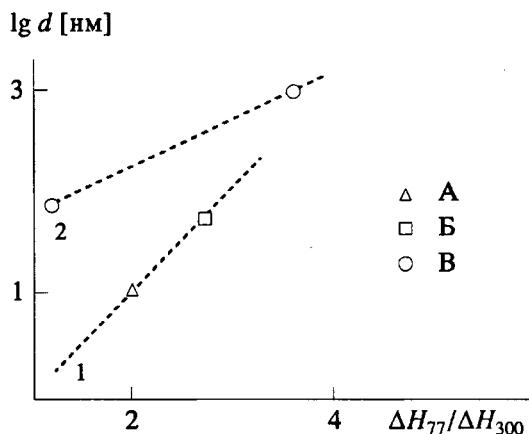


Рис. 1. Калибровочные зависимости  $\Delta H_{77}/\Delta H_{300}$  от диаметра частиц для грубой оценки размеров частиц никеля; 1 – сферические, 2 – плоские и нитевидные частицы. Экспериментальные точки взяты: А – из работы [10], Б – [11], В – [12].

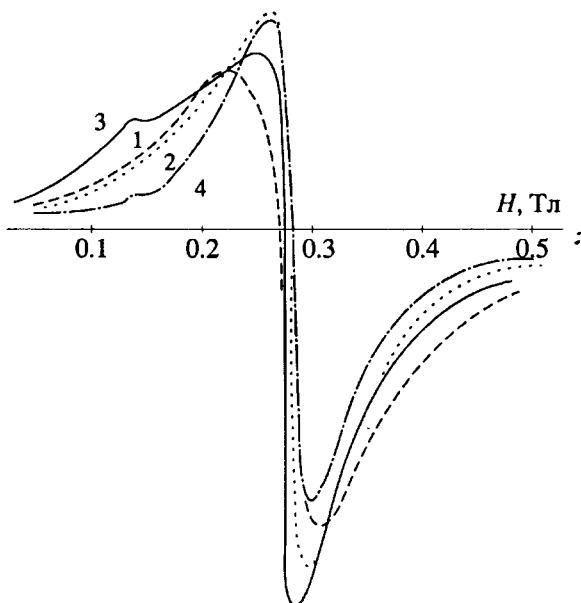


Рис. 2. Спектры ФМР восстановленного никеля в матрице поликомплекса ПАК-МФП при 300 К. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. I.

ногого никеля в ультрадисперсном состоянии, согласно работам [4, 5, 7, 9].

Интересно, что  $g$ -фактор сигнала ФМР исследуемых образцов практически остается постоянным при изменении температуры. Такое явление, согласно работе [8], связано с узким распределением частиц никеля по гранулометрическому составу.

По грубой оценке в соответствии с калибровочными зависимостями рис. 1 при полученных

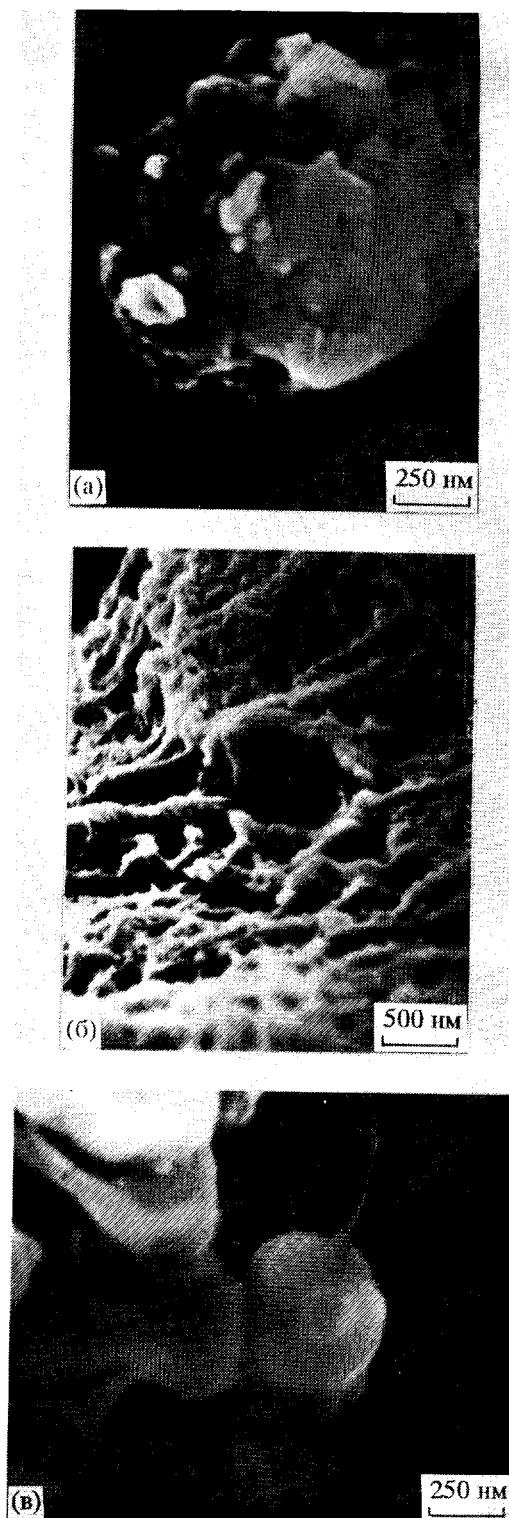


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки хрупких сколов образцов поликомплекса ПАК-МФП с восстановленным никелем: а – объемные агломераты из сферических частиц, б – нитевидные образования, в – поперечный скол нитевидной металло-полимерной частицы.

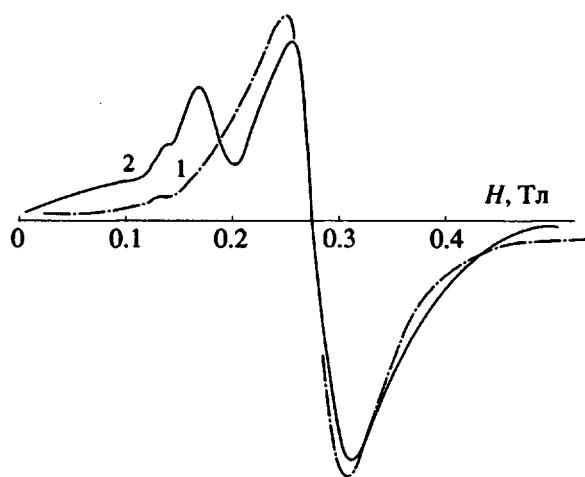


Рис. 4. Изменения спектра ФМР образца 4 (табл. 1) во времени при 300 К: 1 – через 2 сут., 2 – через 425 сут.

для образцов 1 - 4 (табл. 1) значениях  $\Delta H_{77} / \Delta H_{300} = 1.2 - 1.6$  размеры частиц никеля составляют в диаметре 2 - 5 нм для сферических и ~100 нм для нитевидных или пластинчатых частиц.

Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что в бесструктурной полимерной матрице после восстановления никеля выделяются нитевидные и шарообразные образования, которые присутствуют во всех образцах (рис. 3). Показанный на рис. 3 звук скола крупного нитевидного образования с общим диаметром 450 нм имеет основной керн диаметром 100 - 120 нм (вероятно, металлический никель) и прилегающий к нему слой полимера толщиной 100 - 150 нм. Величина диаметра керна хорошо согласуется с диаметром нитевидных частиц никеля, оцененным из данных ФМР. Из соотношения общего диаметра нитевидного образования и керна можно полагать, что доля никеля в этом металл-полимерном образовании составляет 25 - 35% от массы сорбированного полимера.

Как было показано выше, из данных ФМР следует, что диаметр шарообразных частиц никеля составляет 3 - 5 нм. Наблюдаемый под микроскопом диаметр шарообразных частиц равен 50 - 100 нм. Из соотношения диаметров можно полагать, что содержание никеля в металл-полимерной шарообразной частице составляет 0.05 - 0.1 мас. %.

Из электронно-микроскопических наблюдений следует, что в областях полимерных матриц, контактирующих со сферическими частицами, наблюдается интенсивное растрескивание под действием электронного луча микроскопа, хотя сама матрица достаточно устойчива при тех же условиях в процессе электронно-микроскопических исследований. В связи с этим логично предположить, что связывание полимера с частицей ни-

келя сопряжено с возникновением напряжений в прилегающей к данной частице области матрицы.

При длительном хранении малые частицы никеля, обладая высокой поверхностной энергией, могут взаимодействовать с матрицей и между собой, а также с кислородом и влагой воздуха. В самых малых частицах и кластерах может идти внутренняя перестройка с образованием кристаллической решетки, обладающей существенной магнитно-кристаллической анизотропией. Эти процессы способны со временем изменить характер сигнала ФМР малых частиц никеля. В работе [7] при регистрации во времени сигнала ФМР малых частиц никеля в продукте низкотемпературной соконденсации паров никеля и иона-декана было установлено, что при содержании никеля 0.8 мас. % наряду с сигналом ФМР с  $g$ -фактором 2.2 через 48 ч после приготовления образца появлялся дополнительный сигнал с  $g$ -фактором 3.0, а затем в течение двух месяцев форма сигнала не менялась. Величина основного сигнала ( $g = 2.2$ ) была в 40 - 50 раз больше дополнительного ( $g = 3.0$ ). Это явление авторы работы объяснили появлением у частиц никеля магнитно-кристаллической анизотропии вследствие агрегации частиц. Аналогичные эффекты были обнаружены для частиц никеля в поликомплексах (рис. 4, табл. 2) при их хранении на воздухе в течение 425 сут при комнатной температуре. Величина основного сигнала (линия Б,  $g = 2.16$ ) в 60 раз превышала величину дополнительного сигнала (линия А,  $g = 3.3$ ). При 77 К дополнительный сигнал исчезал, и форма основного сигнала становилась резко асимметричной. Возможно, это связано с температурно-зависимым обратимым агрегированием малых частиц. Близкие результаты получены для малых частиц никеля на поверхности силикагеля, где понижение температуры приводит к образованию суперпарамагнитных состояний за счет изменения свойств поверхности с температурой [9].

Результаты проведенного исследования показывают, что использование конденсации новой фазы в присутствии макромолекулярной матрицы действительно позволяет контролировать формирование частиц этой фазы (металла). Логично предположить, что при определенных условиях матрица захватывает и стабилизирует частицы металла весьма малого размера или даже кластеры с узким распределением по размерам. В принципе, варьируя природу матрицы и условия процесса конденсации, можно контролировать размер частиц металла и морфологию образующихся ассоциатов полимер-металл.

Частным, но весьма важным с практической точки зрения результатом представляется стабилизирующее действие полимерной оболочки, предохраняющей частицы металла от агрегации и окисления в течение длительного времени.

**Таблица 2.** Изменение спектральных параметров сигнала ФМР при длительном хранении восстановленного никеля в матрице поликомплекса ПАК-МФП (образец 4)

Время хранения образца, сутки	Индекс сигнала	T, K	g-фактор	$\Delta H$ , мТл	$s \times 10^{-5}$ , отн. ед.	$\Delta H_{77} / \Delta H_{300}$	$s_{77} / s_{300}$	$I_{77} / I_{300}$
2	Линия А	300 и 77	Отсутствие сигнала					
	Линия Б	300	2.21	70	7	-	-	-
		77	2.21	107	17.7	1.53	2.53	1.08
	Линия А	300	3.3	30	0.14	-	-	-
425		77	Отсутствие сигнала					
	Линия Б	300	2.16	100	8.1	-	-	-
		77	2.32	117	8.6	1.17	1.06	0.78

Авторы благодарят Г.Н. Давидовича и А.Г. Богданова за помощь при электронно-микроскопических исследованиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 90. P. 139.
2. Кузовлева О.Е., Этлис В.С., Шомина Ф.Н., Давидович Г.Н., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2316.
3. Литманович А.А., Марков С.В., Паписов И.М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 676.
4. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
5. Sharma V.R., Baiker A. // Synthetic Metals. 1985. V. 11. P. 1.
6. Сараев В.В., Шмидт Ф.К. Электронный парамагнитный резонанс металлокомплексных катализаторов. Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1985. С. 177.
7. Солодовников С.П., Сергеев В.А., Васильков А.Ю., Прибытов П.В., Лисичкин Г.В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 4. С. 912.
8. Gopel W., Wiechmann B. // J. Vac. Sci. and Technol. 1982. V. 20. P. 219.
9. Sharma V.R., Baiker A. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. N. 12. P. 5596.
10. Bagguley D.M.S., Harrick N.J. // Proc. Soc. London. 1954. V. 67. P. 648.
11. Петров Ю.И., Русин Б.А., Федоров Ю.И. Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 23. С. 504.
12. Rodbell D.S. // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 13. P. 471.

## Macromolecules as Agents Controlling the Formation of Metallic Particles during *in situ* Reduction of Ni(II) in a Hydrogel of Interpolymer Complex

I. M. Papisov, Yu. S. Yablokov, A. I. Prokof'ev, and A. A. Litmanovich

**Abstract** – Nickel(II), entrapped in a water-swollen (polyacrylic acid–ureaformaldehyde polymer) polycomplex, was reduced by potassium hypophosphite and hydrazine borane. Polymer–metal composites were thus prepared, which contained minute spherical (2–5 nm in diameter) or filamentous (~100-nm in diameter) particles of nickel. These particles were stable: during a year's storage they were neither oxidized nor did they increase in size. The mechanism is discussed describing the formation of the inorganic phase (metallic in particular) mediated by macromolecular matrix, which includes mutual recognition of a macromolecule and an inorganic particle having reached critical dimensions resulting in the formation of a stable polymer–particle complex.