

УДК 541.64:546.74

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОД КОНТРОЛЕМ ПОЛИМЕРНОЙ ПСЕВДОМАТРИЦЫ¹

© 1997 г. О. Е. Литманович*, А. Г. Богданов**, А. А. Литманович*, И. М. Паписов*

*Московский государственный автомобильно-дорожный институт (технический университет)
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

**Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 27.05.97 г.
Принята в печать 23.06.97 г.

Исследовано влияние реакционной среды и температуры на размеры наночастиц нульвалентного никеля, образующихся при восстановлении ионов двухвалентного никеля в растворах поли-N-винилпирролидона. Показано, что средний размер частиц никеля увеличивается как с ростом температуры при восстановлении в воде (от 4–7 до 10–15 нм при 20 и 50°C соответственно), так и при замене воды на смесь вода : изопропанол состава 1 : 1 (до 5–20 нм при 20°C). Рассчитаны свободная энергия, энタルпия и энтропия взаимодействия полимер–частица в воде (при 20°C их величины составляют соответственно -2.8×10^{-4} Дж/м², -2.5×10^{-3} Дж/м² и -7.4×10^{-6} Дж/м² К).

Известно, что при формировании частиц новой фазы в полимерных растворах и гелях часто образуются золи (например, нульвалентных металлов) с размером частиц от одного до нескольких десятков нанометров в поперечнике [1, 2]. Продукты реакции являются по сути дела нанокомпозитами, включающими полимер и наночастицы формирующейся фазы. Прекращение роста частиц объясняют экранированием их поверхности вследствие взаимодействия с макромолекулами [1]. При этом экранирование оказывается в ряде случаев настолько эффективным, что препятствует окислению на воздухе и даже в водных дисперсиях малых частиц такого активного металла как никель [2–4].

Недавно в рамках модели, учитывающей кооперативный характер нековалентного взаимодействия макромолекулы с поверхностью растущей частицы, удалось объяснить наиболее характерные особенности подобных процессов, а именно малые размеры и узкие распределения по размерам образующихся частиц [2, 5]. Эти процессы были названы псевдоматричными, поскольку макромолекулы только ограничивают рост частиц после их "узнавания" (т.е. образования комплекса макромолекула–частица), но не контролируют сам процесс их формирования, как это имеет место при росте дочерних цепей в матричных процессах. Уравнения, полученные в работе [5], связывают средний размер и распределение

по размерам частиц с энергетическими параметрами взаимодействия их поверхности с макромолекулами. Это дает принципиальную возможность управления размером частиц, формирующихся в присутствии данного полимера, путем варьирования реакционной среды и температуры.

В настоящей работе мы исследовали влияние реакционной среды и температуры на размер частиц нульвалентного никеля, образующегося при восстановлении ионов двухвалентного никеля в растворах поли-N-винилпирролидона (ПВП), и попытались оценить энергетические параметры взаимодействия полимер–поверхность частицы. Факт образования малых частиц нульвалентного никеля в водном растворе ПВП был установлен ранее методом ферромагнитного резонанса [2–4], причем было показано, что размер этих частиц с удовлетворительной точностью можно определить методом электронной микроскопии, поскольку они хорошо видны при больших увеличениях [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали шестиводный сульфат двухвалентного никеля квалификации х. ч., ПВП с $M = 2 \times 10^4$ ("Loba", Австрия) и изопропанол квалификации ч. д. а. без дополнительной очистки.

Восстановление ионов никеля проводили боргидридом натрия при концентрациях NiSO_4 и восстановителя 0.02 и 0.08 моль/л соответственно, сливая небольшими порциями при интенсивном

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32133).

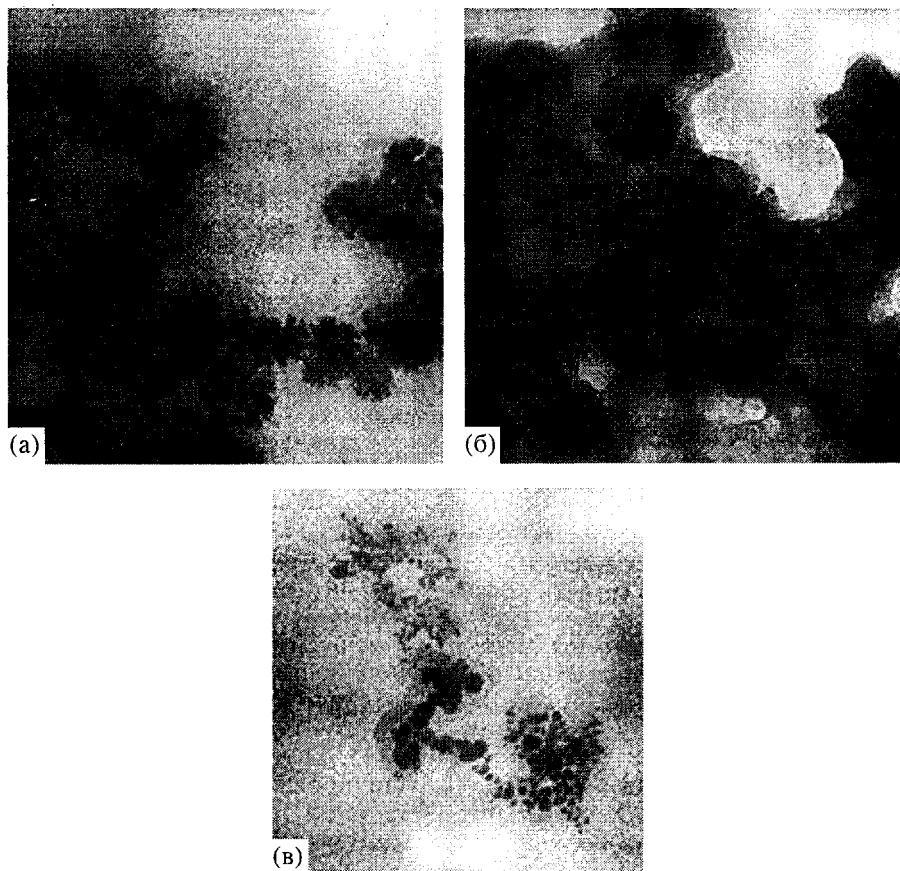


Рис. 1. Электронные микрофотографии дисперсий композита $\text{Ni}^0\text{-ПВП}$, полученного восстановлением ионов Ni^{2+} в воде при 20°C (а) и 50°C (б) и в смеси вода : изопропанол состава $1 : 1$ при 20°C (в). Увеличение 2.25×10^5 (а) и 1.5×10^5 (б, в).

перемешивании растворы восстановителя и соли, содержащие растворенный полимер. В качестве растворителей использовали воду и смесь вода : изопропанол = $1 : 1$ (по объему). Концентрация ПВП в реакционной смеси составляла 0.04 осново-моль/л. pH растворов в процессе восстановления поддерживали в интервале 4.0–6.5, чтобы предотвратить осаждение гидроксида никеля. Степень конверсии ионов никеля в реакции восстановления в кислой среде не превышала 50%.

pH растворов и дисперсий измеряли на универсальном иономере ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Образцы дисперсий композита металл–полимер для электронной микроскопии (просвечивающий микроскоп JEM-100B-1, Jeol) готовили сразу после окончания восстановления, разбавляя их в 10–100 раз перед нанесением на подложку (формвар или графит).

Величину средней свободной энергии взаимодействия полимер–поверхность ΔG_1 (в расчете на единицу поверхности) рассчитывали в предполо-

жении о сферической форме частиц с помощью уравнения [5]

$$D^2 = kT \ln c_0 / \pi \Delta G_1, \quad (1)$$

где D – средний диаметр образующихся в псевдоматричном процессе частиц, а c_0 – концентрация псевдоматрицы (в мольных долях мономерных звеньев).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При восстановлении ионов никеля в растворах ПВП образуются черные нерастворимые продукты в виде дисперсий. В водном растворе при 20°C диаметр частиц металлической фазы составляет от 4 до 7 нм (рис. 1а). Повышение температуры реакционной системы приводит к росту размера частиц: из рис. 1б видно, что при 50°C он находится в пределах от 10 до 15 нм. Распределение частиц по размерам при обеих температурах очень узкое. Такой характер распределения, согласно теории псевдоматричных процессов [2, 5], связан с быстрым ростом вероятности взаимного узнавания (т.е. связывания в комплекс) макромолекул

и растущих частиц в узком интервале размеров последних, причем "критический" размер, при котором вероятность узнавания резко возрастает, зависит от энергии взаимодействия полимер-частица и концентрации полимера. Ранее узкие распределения наблюдали при получении золей благородных металлов в полимерных растворах [1].

Замена воды на смесь вода-изопропиловый спирт (1 : 1 по объему) приводит к заметному увеличению размеров частиц никеля (на рис. 1 в видны частицы до 20 нм в поперечнике) и уширению распределения по размерам. Согласно теории [5], это связано с ослаблением взаимодействия полимер-частица.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что образующиеся при восстановлении никеля в воде полимер-металлические частицы собираются во флокулы, размер которых зависит от температуры проведения процесса (около 30 и 50–70 нм при 25 и 50°C соответственно; очевидно, что до высушивания их размер был больше), но распределение по размерам также достаточно узкое. В водно-спиртовой среде флокулы не образуются. Для выяснения причин формирования таких флокул требуются дополнительные исследования, однако можно полагать, что природа растворителя не является определяющим фактором. Например, при восстановлении ионов меди в воде в присутствии того же ПВП флокулы не образуются [6].

По уравнению (1) легко рассчитать свободную энергию взаимодействия полимер-частица, если взят избыток полимера (т.е. его равновесную концентрацию можно считать равной исходной) и распределение по размерам достаточно узко для того, чтобы замена в уравнении (1) среднеквадратичного диаметра на средний не привела к значительной ошибке. Такой расчет может быть проведен только для частиц, полученных в воде, поскольку только в этом случае последнее условие выполняется. Подставляя в уравнение соответствующие значения для температур 20 и 50°C (5.5 и 12.5 нм) и пренебрегая расходом псевдоматрицы, получили величины ΔG_1 , равные соответственно -2.8×10^{-4} (20°C) и -0.6×10^{-4} (50°C) Дж/м². Рассчитанные по ним величины энталпии и энтропии взаимодействия полимер-поверхность составили $\Delta H_1 = -2.5 \times 10^{-3}$ Дж/м² и $\Delta S_1 = -7.4 \times 10^{-6}$ Дж/м² К.

Полученные значения свободной энергии взаимодействия макромолекул ПВП с поверхностью частиц никеля по порядку величины соизмеримы со значениями свободных энергий интерполимерных взаимодействий [7] (если расчет вести на моль звеньев связывающихся в комплекс макромолекул в предположении, что поверхность частиц плотно заполнена звеньями полимера) и на

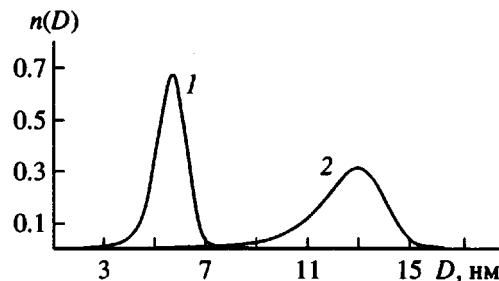


Рис. 2. Рассчитанные из теории псевдоматричных процессов [5] кривые численного распределения $n(D)$ наночастиц никеля по размерам для водной среды при 20 (1) и 50°C (2). Соответствующие значения ΔG_1 вычислены на основании экспериментальных значений средних диаметров частиц.

несколько порядков ниже характерных для металлов величин удельной поверхностной свободной энергии. Это является наглядной иллюстрацией того, какие слабые взаимодействия между макромолекулами и растущими частицами новой фазы достаточны для прекращения роста наночастиц в псевдоматричных процессах вследствие экранирования их поверхности полимером.

На рис. 2 представлены рассчитанные по приведенному в работе [5] уравнению кривые численного дифференциального распределения частиц никеля по размерам для 20 и 50°C в водной среде. В основу расчета были положены значения ΔG_1 , соответствующие экспериментально определенным средним диаметрам наночастиц никеля в этих условиях. Из рис. 2 видно, что при значении ΔG_1 , соответствующем 20°C, практически все частицы укладываются в интервал 4–7 нм, а при 50°C – в интервал 10–15 нм. Иными словами, теория правильно описывает ширину распределения и ее увеличение при ослаблении взаимодействия полимер-поверхность частицы.

Полученные значения ΔH_1 и ΔS_1 не дают возможности сделать какие-либо определенные выводы относительно природы взаимодействий, стабилизирующих комплекс полимер-металл. Однако ослабление этих взаимодействий при переходе от водной к водно-спиртовой среде позволяет полагать, что гидрофобные взаимодействия играют существенную роль в водных средах. Предположение о стабилизации комплексов частиц металлов с макромолекулами за счет гидрофобных взаимодействий высказывали ранее в работах [8, 9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirai H., Toshima N. // Tailored Metal Catalysts. / Ed. by Ywasawa Y. Tokyo: D. Reidel Publ. Comp., 1986.

2. Papisov I.M., Litmanovich A.A., Bolyashevskaya K.I., Yablokov Yu.S., Prokof'ev A.I., Litmanovich O.Ye., Markov S.V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1996. V. 106. P. 287.
3. Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И., Литманович А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 515.
4. Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 352.
5. Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
6. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. (в печати).
7. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
8. Napper D.H. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 58. P. 390.
9. Sato T., Rush R. // Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption. New York: Marcel Dekker, 1980.

Effects of Solvent and Temperature on the Size of Nickel Particles Formed Under the Control of Polymer Pseudomatrix

O. E. Litmanovich*, A. G. Bogdanov**, A. A. Litmanovich*, and I. M. Papisov*

* Moscow State Automobile-Road Institute,
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia

**Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The effects of reaction medium and temperature on the size of nanoparticles of zero-valent nickel, formed by the reduction of divalent nickel ions in solutions of poly(*N*-vinylpyrrolidone), was studied. The average size of nickel particles was found to grow both on increasing the temperature during the reduction in water (from 4–7 nm at 20°C to 10–15 nm at 50°C) and upon replacement of water by a water-isopropanol 1 : 1 mixture (up to 5–20 nm at 20°C). The free energy, enthalpy and entropy of the polymer-particle interaction were calculated [at 20°C their values equal to -2.8×10^{-4} J/m², -2.5×10^{-3} J/m², and 7.4×10^{-6} J/(m² K), respectively].