

УДК 541.64:547.244:546.562

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ  
ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ  $\text{Cu}^{2+}$  ГИДРАЗИНБОРАНОМ  
И ЕЕ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ  
В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

© 2001 г. О. Е. Литманович, Е. А. Елисеева, А. А. Литманович, И. М. Паписов

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

Поступила в редакцию 23.10.2000 г.

Принята в печать 17.12.2000 г.

Показано, что при восстановлении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  гидразинбораном в водной среде pH реакционной среды изменяется, проходя через минимум. В присутствии неионогенного полимера (поли-N-винилпирролидона) динамика изменения pH остается такой же, тогда как в присутствии полиэлектролита (поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата) она изменяется. При этом в случае обоих полимеров образуются устойчивые дисперсии частиц металла, имеющих диаметр 3–16 нм и защищенных полимерными экранами. Данные о динамике изменения pH в процессе реакции, распределении частиц по размерам и результаты исследования влияния ионной силы на устойчивость дисперсий позволили сделать вывод о том, что ионогенный полимер образует комплекс с растущими частицами металла, аналогичный полиэлектролитному комплексу. Установлено, что непостоянство параметров реакционной среды (pH и концентрации ионов меди) в процессе восстановления может при определенных условиях приводить к бимодальному распределению частиц металла по размерам.

Окислительно-восстановительные реакции получения золей металлов в присутствии стабилизирующих полимеров проводят как правило в слабокислых, нейтральных или щелочных средах для усиления активности восстановителей [1]. В ходе таких реакций в присутствии различных типов полимеров (неионогенных, катионных, анионных) во многих случаях образуются стабильные дисперсии наноразмерных частиц металлов [2–5]. Прекращение роста металлических частиц и устойчивость их дисперсий связывают с образованием защитных полимерных экранов при взаимодействии макромолекулы с поверхностью частицы [2, 4, 5]. Теоретически и экспериментально было показано, что процессы формирования подобных нанокомпозитов полимер–частица носят псевдоматричный характер из-за быстрого роста вероятности взаимного узнавания макромолекулы и частицы (т.е. вероятности образования за-

щитного экрана) при увеличении размера частицы [6–9]. Полагают, что в водных средах основную роль в стабилизации комплекса полимерметаллическая частица играют гидрофобные взаимодействия, хотя теоретические подходы к описанию таких взаимодействий могут существенно различаться [4–7]. Что касается ионогенных полимеров, то имеющиеся сведения о характере совместного влияния заряда на макроионе и поверхностного заряда металлических наночастиц (если таковой имеется) на эффективность стабилизации золя металла весьма противоречивы [1, 5, 10].

Условия реакции при формировании золей металла не остаются неизменными. В ходе реакции уменьшается концентрация ионов металла и изменяется pH среды. При этом интервал изменения pH зависит и от природы восстановителя, и от способа проведения реакции. В частности, в случае гидразинборана, широко применяемого в качестве восстановителя для получения стабилизованных полимерами золей меди и других металлов [1, 8, 9], pH можно варьировать в довольно широком диапазоне. По мере роста pH и умень-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33470).

E-mail: lit@chem.madi.ru (Литманович Ольга Евгеньевна).

шения содержания ионов металла в ходе реакции следует ожидать изменения поверхностного заряда растущих металлических частиц. Это может заметно повлиять на распределение частиц металла по размерам, особенно при использовании ионогенных полимеров.

В связи с этим в данной работе мы исследовали влияние природы полимера на динамику изменения pH и распределение металлических частиц по размерам при восстановлении ионов меди гидразинбораном. В качестве модельных полимеров использовали электронейтральный полимер – поли-N-винилпирролидон (ПВП) и полиэлектролит с положительно заряженными цепями – поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат (КФ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Восстановление ионов Cu<sup>2+</sup> гидразинбораном** проводили по методике, описанной ранее [8, 9].

Использовали безводный сульфат меди квалификации х. ч. без дополнительной очистки, ПВП с  $M = 6 \times 10^4$  ("Loba", Австрия) и поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат с  $M = 2.5 \times 10^6$  (торговая марка КФ-91) в виде 40%-ного водного раствора без дополнительной очистки.

Начальные концентрации ионов меди и гидразинборана в реакционных системах составляли 10 и 30 ммол/л соответственно, концентрации ПВП и КФ – 0.02 и 0.01 осново-моль/л.

Остаточную концентрацию ионов меди в супернатантах после окончания реакции и частичного расслоения золей определяли методом электронной спектроскопии в видимой области, применяя в качестве комплексона динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Тесталон-III). Для этого был найден коэффициент экстинкции полосы поглощения комплекса Cu<sup>2+</sup>: Тесталон (1 : 1) при pH, совпадающем с pH в реакционной системе после окончания реакции восстановления ( $\epsilon = 78$  л/моль см). Концентрацию КФ в супернатанте после получения золя меди и его частичного расслоения оценивали методом УФ-спектроскопии, предварительно определив коэффициент экстинкции для полосы поглощения пиридиний-катионных звеньев при  $\lambda = 274$  нм  $\epsilon = 5250$  л/осново-моль см.

Образцы для электронной микроскопии готовили сразу после окончания реакции получения нанокомпозита на подложках из формвара (просвечивающий электронный микроскоп JEM-100B-1, "Jeol", увеличение  $10^5$ ). Для определения среднеквадратичного диаметра частиц металла и их распределения по размерам дополнительно увеличивали ми-

крофотографии в 10 раз и измеряли 200–300 частиц. Ошибка в определении среднеквадратичного диаметра не превышала 0.5 нм.

Электронные спектры в видимой и УФ-области регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40" ("Carl Zeiss", Jena). pH растворов и дисперсий измеряли с помощью pH-метра "Mettler Toledo" (Швейцария).

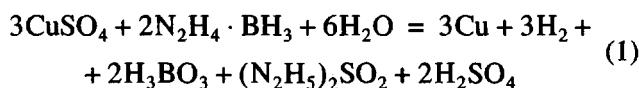
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использованная нами для получения нанокомпозитов полимер-металл методика восстановления ионов меди гидразинбораном [8, 9], суть которой состоит в быстром добавлении раствора избытка восстановителя в раствор соли меди и полимера, позволяет провести реакцию в относительно широком интервале pH (3.1–7.5). При этом достаточно полно реализуется восстановительная способность и боргидрида BH<sub>3</sub> (в кислой среде), и промежуточного продукта – иона гидразония (в слабокислой среде), и гидразина (в нейтральной и слабощелочной среде). Трехкратный по отношению к ионам металла избыток восстановителя позволяет избежать окисления малых частицы металла в кислой среде кислородом воздуха или катионом гидразония N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, являющегося в кислых средах сильным окислителем (стандартный редокс-потенциал +1.27 В [11]). Кроме того, при данной методике среда становится нейтральной и слабощелочной на такой стадии восстановления, когда побочная реакция осаждения гидроксида меди не может осложнить процесс, поскольку концентрация оставшихся ионов меди уже недостаточна для этого; при исходной концентрации ионов меди 10 ммол/л началу осаждения гидроксида меди, согласно расчетам, соответствует pH 6.2, а при концентрации ионов 1 ммол/л pH 6.7. В связи с этим можно считать, что зарождение собственно металлической фазы меди начинается в гомогенных условиях, и в присутствии полимеров реакция не осложняется появлением иной твердой фазы, кроме металлической, практически до полной конверсии ионов металла.

На рис. 1 представлены зависимости pH от времени реакции при восстановлении ионов меди гидразинбораном в отсутствие полимера, а также в присутствии ионогенного полимера ПВП и полиэлектролита КФ. Видно, что во всех случаях pH сначала быстро снижается, а затем возрастает и стабилизируется на практически постоянном уровне. Это означает, что механизм окислительно-восстановительной реакции (характер и последовательность отдельных стадий) не зависит от нали-

чия в растворе полимера и его природы. В то же время неионогенный полимер практически не влияет на динамику изменения pH (рис. 1, зависимости 1 и 2), а полиэлектролит ее заметно изменяет: рост pH замедляется (зависимость 3).

Рассмотрим схемы реакций, которые могут приводить к наблюдаемой динамике изменения pH. Исходное значение pH растворов до добавления восстановителя составляет 4.8–5.2. В течение 0.5–1 мин после добавления гидразинборана pH падает до 3.1–3.5. В отсутствие полимера сначала образуется дисперсия буро-оранжевого цвета (промежуточный продукт восстановления  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), которая через 6–10 мин после начала реакции чернеет (нульвалентная медь) и одновременно агрегирует с выпадением хлопьев. В присутствии обоих полимеров образуются золи металлической меди темно-коричневого цвета, прозрачные в проходящем свете. Суммарное уравнение реакции, приводящей к быстрому снижению pH, не зависит от образования промежуточного продукта и должно быть аналогично приведенному в работе [1] уравнению, общему для разных металлов и боразотоводородных соединений



Восстановителем в этой реакции является гидрид бора, характеризующийся наиболее отрицательным стандартным редокс-потенциалом, равным –2.25 В [11]. Гидразинсульфат накапливается в растворе, поскольку восстановительная активность иона гидразония в кислой среде значительно ниже; расчет по уравнению Нернста показывает, что при pH 3 редокс-потенциал иона  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  как восстановителя составляет –0.4 В. Вид суммарного уравнения такой реакции может несколько изменяться в зависимости от того, какая часть  $\text{BH}_3$  расходуется на восстановление ионов металла, а какая – параллельно гидролизуется с восстановлением водорода из воды. Приближенный расчет конверсии восстановителя и ионов меди по значению pH (3–3.5) на этой стадии с использованием уравнения реакции (1) показывает, что расходуется не более 7% гидрида бора (концентрация уменьшается на 2 ммоль/л) и восстанавливается ~10% ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (их концентрация снижается на 1 ммоль/л). Продолжительность пребывания реакционной системы при наиболее низком для нее значении pH (3.1–4.0) не зависит от наличия полимера в растворе и составляет 10 мин после начала реакции, если этот полимер неионогенный (рис. 1, зависимости 1 и 2). В слу-

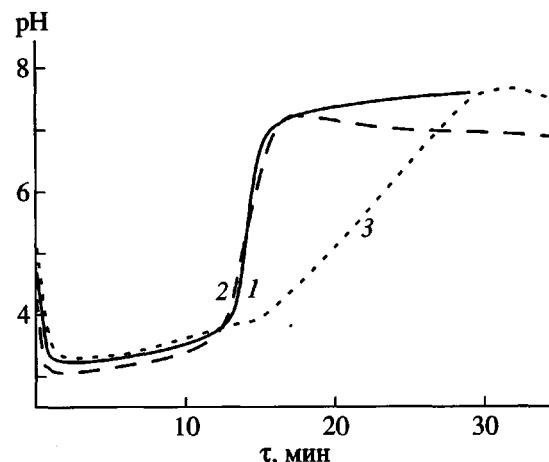
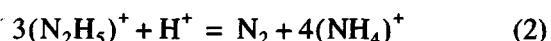


Рис. 1. Зависимость pH от времени реакции τ при восстановлении ионов меди гидразинбораном в водном растворе при 20°C в отсутствие полимера (1), в присутствии ПВП (2) и КФ (3).

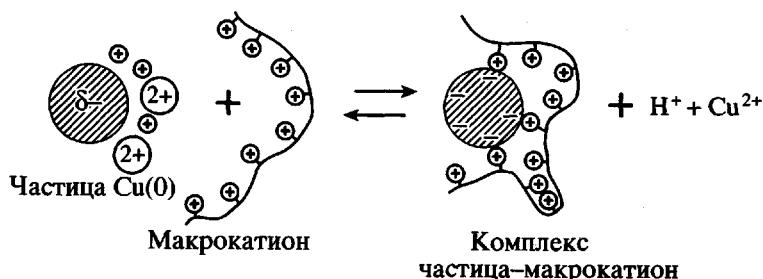
чае поликатионного полимера это время увеличивается до 15 мин (зависимость 3).

Далее во всех случаях наблюдается рост pH до нейтрального значения. Одновременно насыщенность окраски золей меди непрерывно нарастает вплоть до черной. Значение pH на этом участке определяется, по-видимому, двумя реакциями. Продолжающееся восстановление ионов металла должно приводить к подкислению среды. С другой стороны, в кислой среде не может не проявиться двойственный характер иона  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  (азот в промежуточной степени окисления), поскольку при низком значении pH он является гораздо более сильным окислителем, чем ион меди (стандартные редокс-потенциалы +1.27 и +0.34 В соответственно [11]). В результате восстановления иона гидразония боргидридом pH также должен снижаться. В связи с этим единственной возможной (при избытке гидразинборана) реакцией, в которой расходуются ионы водорода и pH может возрастать до практически нейтрального значения, является диспропорционирование иона гидразония



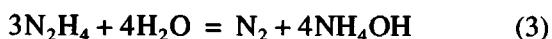
В пользу данной реакции свидетельствует усиление газовыделения на участке роста pH и появление в растворе ионов аммония; последнее доказано качественной реакцией – посинением увлажненной лакмусовой бумаги в парах амиака при нагревании пробы золя в избытке NaOH.

Так как в нейтральной среде редокс-потенциалы гидразина как окислителя и как восстановителя составляют, согласно расчетам, +0.5 В и –0.7 В



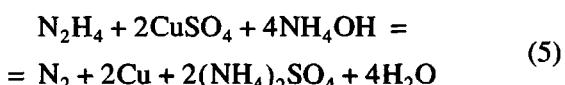
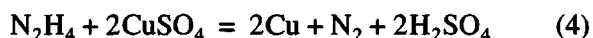
**Рис. 2.** Схема образования комплекса макрокатион–частица меди, аналогичного полиэлектролитному комплексу, при восстановлении ионов меди гидразинбораном в водном растворе КФ.

соответственно, очевидно, в нейтральной среде возможна реакция диспропорционирования гидразина, подобная реакции (2):



В результате нее pH может еще немного возрастать (до 7.2–7.5, как видно из рис. 1).

В слабокислой, а тем более в нейтральной и слабощелочной среде, окислительная активность гидразина уже не намного выше, чем у ионов меди, а его восстановительная активность становится высокой. Поэтому роль реакций (2) и (3) в таких условиях уменьшается, и восстановление ионов меди гидразином в нейтральной и слабощелочной среде можно считать второй стадией в формировании металлической фазы с использованием гидразинборана. Соответствующие реакции можно представить уравнениями



Протеканием этих реакций объясняется некоторое снижение pH в самом конце процесса и его стабилизация на уровне 6.8–7.2 (рис. 1). Судя по прекращению газоизделия и стабилизации pH, в отсутствие полимера и в присутствии ПВП все реакции заканчиваются через 30 мин после начала. В случае КФ окончание реакций наступает через 40–50 мин. Конверсия ионов меди в нульвалентную медь во всех случаях достигает к концу процесса 85–95%. Следовательно, на участке возрастания pH, отвечающем формированию золя металла в присутствии полимеров в слабокислой, нейтральной и слабощелочной среде, восстанавливается до 75–85% ионов меди.

Предлагаемая на основании динамики изменения pH последовательность реакций (1)–(5) отражает фактически две стадии процесса формирования металлической фазы, протекающего сначала в кис-

лой среде при pH 3–4, а затем в нейтральной и слабощелочной при pH 7.0–7.5. Наблюдаемое увеличение продолжительности первой стадии и замедление роста pH на второй стадии в присутствии поликатионного полимера КФ (рис. 1, зависимость 3) указывают на то, что помимо основных реакций (2)–(5), обуславливающих динамику восстановления pH в отсутствие полимера и в случае неионогенного полимера (рис. 1, зависимости 1, 2), в присутствии полиэлектролита протекает некоторая специфическая реакция, влияющая на pH. Если формирование нанокомпозита с макрокатионом идет по механизму псевдоматричных процессов [9, 12, 13], то такой специфической реакцией должно быть вытеснение макрокатионом малых ионов из пространства вблизи поверхности частиц металла (т.е. из двойного электрического слоя) при образовании комплекса частица–макрокатион. Очевидно, что в водной среде вытесняться из дисперсной фазы комплекса в реакционную среду должны ионы водорода и металла. Следовательно, образование такого комплекса неизбежно приведет к подкислению среды.

Поскольку концентрация ионов меди с конверсией снижается, при переходе от кислой к нейтральной и слабощелочной среде металлические частицы могут приобретать отрицательный поверхностный заряд. Это должно усилить роль электростатических взаимодействий между макрокатионом и поверхностью растущей частицы металла. Тогда образование комплекса макрокатион–частица будет напоминать кооперативную реакцию образования полиэлектролитного комплекса между сильным и слабым полиэлектролитами [14]. Роль слабого полиэлектролита в подобном комплексе играет поверхность частицы, имеющая заряд, противоположный заряду макроиона. Образование комплекса, аналогичного полиэлектролитному, можно представить схемой, приведенной на рис. 2.

Рассмотрим эффект замедления роста pH при получении золя меди в присутствии поликатиона

(рис. 1, зависимость 3) как следствие образования комплекса макрокатион–частица металла. Оценка состава такого комплекса и сравнение динамики роста pH в присутствии поликатиона и неионогенного полимера позволяют сопоставить концентрацию вытесненных из дисперсной фазы комплекса ионов водорода с концентрацией положительно заряженных звеньев макрокатиона вблизи поверхности частиц в комплексе. Состав комплекса в случае КФ достаточно просто оценить, рассчитывая концентрацию частиц металла в единице объема золя (по экспериментально определенному среднеквадратичному диаметру частиц и конверсии ионов меди) и концентрацию цепей макрокатиона в дисперсной фазе золя (по уменьшению его концентрации в супернатантах). Расчет показывает, что в комплексе макрокатион–частица одна полимерная цепь стабилизирует в среднем две частицы меди и образование такого комплекса можно рассматривать как одномерную адсорбцию наночастиц на полимерной цепи. Если в некоторый момент времени разность концентраций ионов  $H^+$  в присутствии поликатиона и в случае неионогенного полимера принять равной концентрации этих ионов, вытесненных из дисперсной фазы золя в раствор при образовании комплекса полимер–частица, то оказывается, что эта концентрация составляет не более 5% от концентрации звеньев макрокатиона у поверхности частиц. Кроме того, из адсорбционного слоя вблизи частиц макрокатионом могут вытесняться ионы  $Cu^{2+}$ .

Возрастание вклада электростатических взаимодействий в образование комплекса макрокатион–растущая частица при увеличении конверсии ионов меди и переходе от первой ко второй стадии формирования золя может привести к тому, что размер “узнаваемых” (и экранируемых) макрокатионом частиц на разных стадиях получения золя будет различным. Если условия реакции изменяются в направлении усиления взаимодействия макромолекул с поверхностью растущих частиц, то это влечет за собой либо уширение распределения частиц по размерам (в сторону частиц меньшего диаметра), либо даже формирование бимодального распределения [13].

На рис. 3 представлены гистограммы числового распределения по размерам для частиц меди, полученных с ПВП и с КФ. Унимодальное распределение в случае ПВП следует связать со слабым влиянием pH среды на взаимное узнавание макромолекулы и растущей частицы. Бимодальный характер распределения частиц меди в присутствии поликатиона логично связать с ощущенным влиянием изменяющейся в процессе получе-

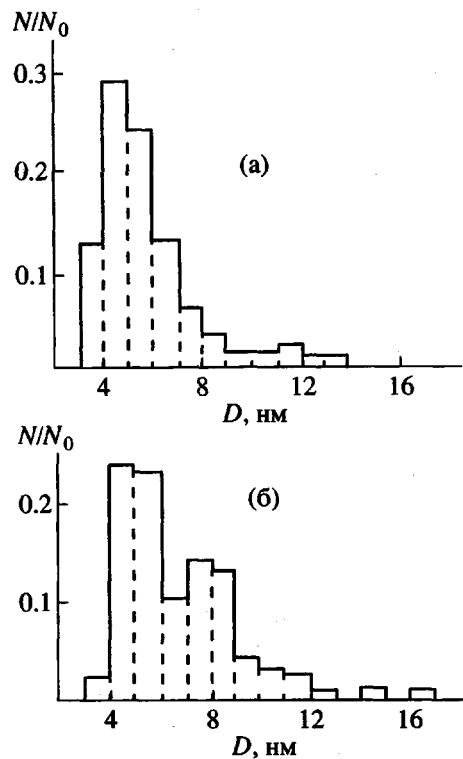


Рис. 3. Гистограммы числового распределения по размерам частиц нульвалентной меди, полученных в присутствии ПВП (а) и КФ (б) при 20°C ( $N_0$  – общее число частиц в выборке,  $N$  – число частиц с диаметрами от  $D$  до  $D + \Delta D$ ).

ния золя реакционной среды (pH и концентрации ионов меди) на размер частиц металла, способных образовать устойчивый комплекс с полимером. По-видимому, фракция наиболее мелких частиц (от 3 до 7 нм в диаметре) формируется, когда в наибольшей степени реализуются электростатические взаимодействия макрокатиона с растущей частицей и продукт реакции представляет собой комплекс, аналогичный полизелектролитному (рис. 2). Аргументом в пользу полизелектролитного характера комплекса Cu–КФ является тот факт, что он быстро и необратимо разрушается при добавлении в дисперсию низкомолекулярной соли (при ионной силе в интервале 0.1–1.0 моль/л), в то время как устойчивость комплекса Cu–ПВП при такой ионной силе практически не снижается. Разрушение комплекса частица–макрокатион приводит к быстрой агрегации и окислению частиц металла, лишенных полимерного экрана. Если без введения NaCl этот комплекс устойчив к окислению в реакционной среде при 20°C в течение 48 суток, то при ионной силе 0.1, 0.5 и 1.0 моль/л видимые признаки окисления (бирюзовый цвет  $Cu(OH)_2$ ) появляются через 5, 4 и 2 суток соответственно.

Таким образом, кооперативные электростатические взаимодействия макроионов с наночастицами металла играют важную роль в формировании нанокомпозитов полимер–металл. Экспериментальные данные свидетельствуют также о влиянии изменяющейся в процессе получения нанокомпозита реакционной среды на характер распределения по размерам частиц металла, сформированных в присутствии полиэлектролита.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. С. 192, 304, 369.
2. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. // J. Macromol. Sci. A. 1979. V. 13. № 6. P. 727.
3. Mayer A.B.R., Mark J.E. // Nanotechnology. Molekulary Designed Materials / Ed. by Chow G.M., Gonsalves K.E. Washington. DC: Am. Chem. Soc., 1996. P. 137.
4. Hirai H., Toshima N. // Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 2. P. 1310.
5. Napper D.N. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 58. P. 390.
6. Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
7. Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
8. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1506.
9. Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
10. Zhulina E.B., Borisov O.V., Priamitsin V.A., Birshtein T.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 140.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 276.
12. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 1. С. 135.
13. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 670.
14. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. // Успехи химии и физики полимеров. Химия, 1973. С. 3.

### Dynamics of a Change in Reaction Medium during Reduction of Cu<sup>2+</sup> Ions by Hydrazine Borane and Its Role in the Formation of Metal Nanoparticles in Polymer Solutions

O. E. Litmanovich, E. A. Eliseeva, A. A. Litmanovich, and I. M. Papisov

*Moscow State Automobile and Road Technical University,  
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia*

**Abstract**—It was shown that, when Cu<sup>2+</sup> ions are reduced by hydrazine borane in aqueous solutions, the pH of the reaction medium changes and passes through a minimum. Nonionogenic polymer, poly(N-vinylpyrrolidone), does not affect the dynamics of a change in pH, while in the presence of a polyelectrolyte, poly(1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methylsulfate), the parameter changes. In this case, both polymers form stable dispersions of 3- to 16-nm-diameter metal particles protected by polymer shields. The results from the study of dynamics of the change in pH in the course of the process and the particle size distribution, together with the data on the effect of ionic strength on the stability of dispersions, allowed the authors to infer that the ionogenic polymer is involved in the formation of a complex with the growing metal particles that is analogous to the polyelectrolyte one. It was demonstrated that, under certain conditions, the inconstancy of the parameters of the reaction medium (pH and concentration of copper ions) in the course of reduction may lead to the bimodal metal particle size distribution.