

УДК 541.64:546.74

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПОР НА ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ В ПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА¹

© 2002 г. Н. И. Никонорова*, Е. С. Трофимчук*, П. Г. Елкин*,
Н. Е. Белова**, С. С. Фанченко**, А. Л. Волынский*, Н. Ф. Бакеев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

**Российский научный центр “Институт им. И.В. Курчатова”
123182 Москва, пл. Ак. Курчатова, 1

Поступила в редакцию 18.07.2001 г.
Принята в печать 05.11.2001 г.

Изучены процессы образования и роста наночастиц металлического никеля, получаемого путем восстановления перхлората никеля борогидридом натрия, в пористых полимерных матрицах из аморфного ПЭТФ с различными параметрами и морфологией пористой структуры. Рассмотрено влияние строения пор на размер и морфологию наночастиц никеля. Установлено, что размер пор при стандартизованных условиях реакции (концентрация реагентов, температура) определяет фазовое состояние продукта.

Проблема образования и стабилизации нанофаз высокодисперсных частиц металлов в полимерных матрицах представляется актуальной. Одно из решений этой проблемы – формирование нанофаз в “микрореакторах”, роль которых могут выполнять мицеллы ПАВ и блок-сополимеров, пористые мембранны и т.д. Протекание химических реакций различного типа в “микрореакторах”, связанных с процессами образования и роста новой фазы, имеет ряд особенностей, обусловленных большой величиной избыточной поверхностной энергии и наличием ограничивающих стенок. В связи с этим можно предположить, что размеры и форма “микрореактора” будут влиять на размеры и морфологию образующихся в них частиц. Однако не существует единого мнения о том, как связан размер частиц с размером “микрореактора”: некоторые авторы [1] считают, что такой связи не существует, другие [2] – что размер частиц возрастает с увеличением размера “микрореактора”.

В рамках решения этой проблемы представляется интересным использование пористой структуры, сформированной по механизму крейзинга [3], в качестве “микрореактора”. Цель работы – определить роль параметров “микрореактора” (формы, геометрических размеров и химической природы стенок пор) в процессах зарождения и роста высокодисперсных частиц металла. Для этого были выбраны мембранны на основе ПЭТФ, полученные разными методами – крейзингом и путем облучения пучком тяжелых ускоренных ионов [4]. Так как эти мембранны имеют различное строение, можно выявить связь структурно-морфологических параметров “микрореактора” с характеристиками образующихся частиц металла и установить общие закономерности процессов образования новой фазы в пористых системах разной природы (пористые металлы, цеолиты и т.д.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными пористыми полимерными матрицами служили мембранны двух типов (промышленные пленки марки Syproge фирмы “Chempol” (Прага) на основе аморфного ПЭТФ, облученного пучком тяжелых ионов (трековые мембранны – ТМ).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33459 и 01-03-32596).

E-mail: nni@genebee.msu.ru (Никонорова Нина Ивановна).

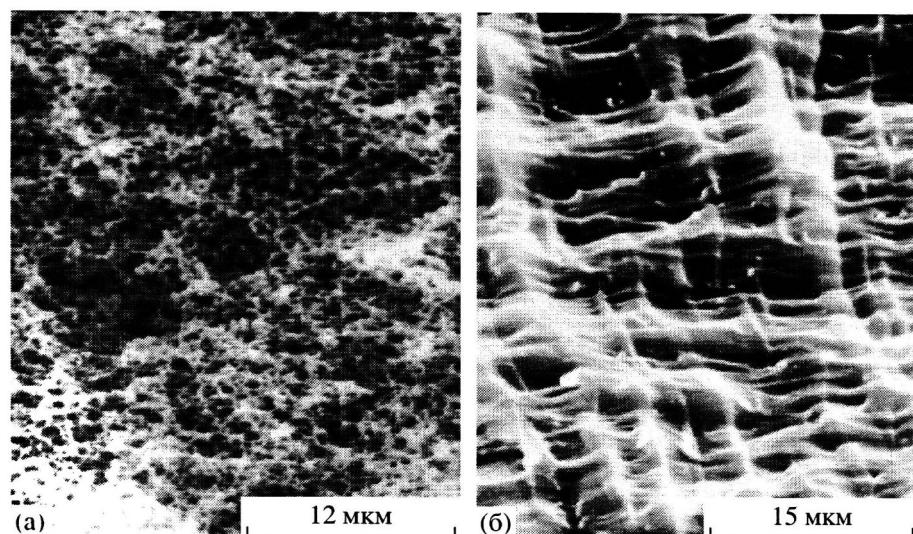


Рис. 1. Микрофотографии исходных ненаполненных пленок ТМ (а) и ПЭТФ-200 (б).

Толщина пленок составляла 90 мкм, средний диаметр пор 230 нм.

В качестве матриц второго типа использовали промышленные пленки аморфного ПЭТФ ($M_w = 3 \times 10^5$) толщиной 110 мкм. Для получения пористых образцов исходные пленки ПЭТФ деформировали в изопропаноле с помощью ручных зажимов до 200% (ПЭТФ-200). В этом случае зарождение крейзов и их развитие протекает по механизму классического крейзинга [3], причем сформированные полимерные матрицы характеризуются эффективной объемной пористостью 60 об. % и средним эффективным диаметром пор 10 нм.

Введение частиц металлического никеля в полимерные пленки осуществляли путем восстановления из его солей в одинаковых стандартизированных условиях по методу противоточной диффузии [5]. Никель получали по реакции химического восстановления перхлората Ni^{2+} ($\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) боргидридом натрия (NaBH_4). В работе использовали водно-спиртовые (4 : 1) растворы реагентов различных концентраций от 0.01 до 1 моль/л, варьируя их соотношение (1 : 1 и 1 : 2), что позволило изменять скорость реакции. Продолжительность реакции составляла от 15 мин до 3 ч. По истечении этого времени пленки полученного композита промывали водой для удаления растворимых примесей и высушивали в напряженном состоянии до постоянной массы.

Количество введенного металла характеризовали его массовой долей w (%) в полимере; его варьировали от 5 до 75 мас. %.

Рентгенофазовый анализ никельсодержащих композитов проводили на приборе ДРОН-3М с излучениями CoK_α ($\lambda = 1.79 \text{ \AA}$) и CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Отнесение рефлексов осуществляли, используя структурную базу данных MYNCRIST. Средний размер кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера.

Структурные исследования полученных композитов проводили на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520". Образцы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте и напыляли платиново-палладиевым сплавом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отличия исходных матриц состояли не только в геометрических размерах пор, но и в их морфологии. На рис. 1 представлены микрофотографии исходных пористых пленок ТМ (а) и ПЭТФ-200 (б). Как видно из рис. 1а, морфология матрицы ТМ представляет собой систему разветвленных нецилиндрических взаимопроникающих пор со средним размером 230 нм, из которых большая часть является несквозными. Известно [4], что доля сквозных пор в ТМ обычно составляет 5–10%, и величина истинной объемной пористости находится в пределах 3–10%, по сравнению с общей пористостью, которая может достигать 70%.

В пористой матрице ПЭТФ (рис. 1б), сформированной по механизму крейзинга, имеет место чередование сквозных микротрещин, стенки которых соединены фибрillами нанометрического размера со структурой блочного полимера.

Средний размер пор в такой системе составляет около 10 нм по данным методов проницаемости и малоуглового рассеяния [3].

Для выяснения влияния диаметра пор была выбрана реакция химического восстановления никеля из его солей боргидридом натрия. Известно [6], что основным продуктом этой реакции является металлический никель. Ранее были изучены [5, 7] особенности протекания восстановления никеля в пористых полимерных ПП-, ПЭ-матрицах, полученных методом крейзинга.

На рис. 2 представлена зависимость выхода продукта w в пористых полимерах от продолжительности реакции для различных концентраций исходных реагентов. Все кривые имеют прямолинейный участок, который постепенно переходит в стационарное плато (для концентраций 0.01 и 0.1 моль/л). При больших временах реакции (более 2 ч) наблюдается небольшое уменьшение w , что, по-видимому, связано с протеканием процессов гидролиза ПЭТФ, поскольку pH раствора восстановителя составлял 12–13. Аналогичный характер изменения w от продолжительности реакции наблюдали и для больших концентраций реагентов – 1.0 моль/л (рис. 2, кривая 3). В этом случае резкое уменьшение w происходило менее, чем через 30 мин. При более длительном проведении реакции полимерная матрица разрушалась.

Обращает на себя внимание тот факт, что выход кривых на плато не связан с исчерпанием реагентов. В процессе реакции восстановления внутри полимерной матрицы образуется достаточно компактный слой металла, который оказывается практически непроницаемым для растворов реагентов. Как было показано ранее [5], при введении 10–15 мас. % никеля в ПП-матрицу незначительная проницаемость для растворов низкомолекулярных веществ сохраняется, но ее абсолютное значение падает с 7 до 4 м² ч⁻¹. Выход на плато для крейзированных матриц ПЭТФ-200 (рис. 2, кривые 4, 5) происходит дальше, чем в матрицах ТМ (рис. 2, кривые 1, 2), что указывает, по-видимому, на то, что образование компактного запирающего слоя внутри ПЭТФ-200 является медленным процессом. Об этом же свидетельствует тот факт, что величины тангенсов угла наклона касательных для кривых, относящихся к одинаковым концентрациям исходных реагентов, но к разным полимерным матрицам, различаются в 7–10 раз, а величины максимального содержания наполнителя – в 1.5–2 раза.

Для выяснения причин различий кинетики образования дисперсных частиц никеля в пористых матрицах ТМ и ПЭТФ-200 был проведен расчет

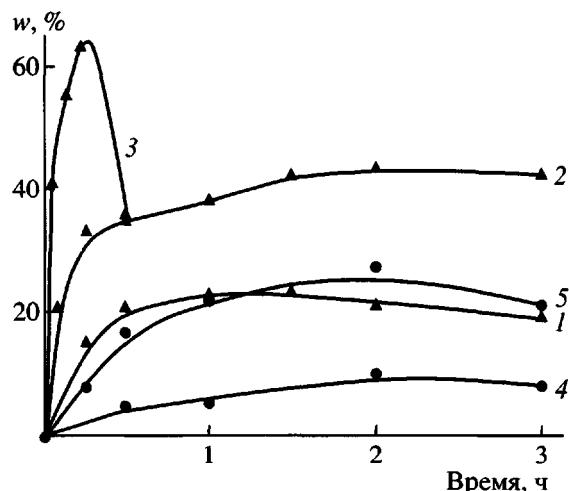


Рис. 2. Зависимости количества никеля от продолжительности реакции восстановления из 0.01 (1, 4), 0.10 (2, 5) и 1.0 М (3) растворов реагентов в матрицах ТМ (1–3) и ПЭТФ-200 (4, 5).

теоретического количества никеля, которое должно образовываться в пористых полимерных пленках в данных условиях. Ранее [5, 7] уже была предложена теоретическая модель подобных процессов в крейзованных полимерах. Предполагалось, что процессы являются двустадийными: вначале происходит диффузия реагентов по порам к фронту реакции, а затем протекает химическая реакция с образованием продукта.

В настоящей работе при расчете исходили из следующих предположений.

1. Пористая полимерная мембрана представляет собой систему сквозных цилиндрических пор, разделенных блочным полимером и расположенных перпендикулярно поверхности полимерной пленки.

2. Диффузия ионов реагентов в полимерную мембрану описывается первым законом Фика

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

где J – поток ионов к фронту реакции, D – коэффициент диффузии. Диффузия ионов по поре к фронту реакции одномерная. Принимается, что концентрация ионов никеля в полимере (в приповерхностном слое) такая же, как в исходном растворе. Поскольку размер диффундирующих частиц много меньше размера пор, их коэффициенты диффузии предполагаются равными коэффициентам диффузии в водных растворах ($D_{Ni(ClO_4)_2} \sim 1.15 \times 10^{-9}$ м²/с).

3. Все ионы Ni^{2+} , доспевшие до фронта реакции, мгновенно и количественно вступают в окис-

Экспериментальное и теоретическое количество никеля, образующееся в пористых полимерных матрицах

$c_{Ni^{2+}}$, моль/л	Содержание никеля w (%) при продолжительности реакции, мин						w_{max} (%)	
	5		15		30			
	“сухая”	“мокрая”	“сухая”	“мокрая”	“сухая”	“мокрая”		
ТМ								
0.01	5.0 (0.9)	-	15.0 (2.7)	-	21.0 (5.3)	8.0 (7.7)	23.0	
0.10	21.0 (8.5)	-	33.0 (22.0)	21.3 (22.0)	35.0 (36.0)	-	45.0	
1.0	41.0 (48.0)	39.0 (48.0)	63.0 (74.0)	-	-	-	64.0	
ПЭТФ-200								
0.01	-	1.0 (3.8)	-	2.5 (10.5)	-	5.0 (19.0)	13.0	
0.10	-	3.0 (28.0)	-	8.0 (54.0)	-	17.0 (70.0)	30.0	

Примечание. В скобках приведены расчетные значения.

литтельно-восстановительную реакцию. Диффузионная стадия является лимитирующей в суммарном процессе образования металлического никеля в полимерной мембране.

Количество выделившегося никеля m_{Ni} (г) за время t можно определить, используя выражение

$$m_{Ni} = \frac{DS_{por}c_{Ni^{2+}}}{l} M_{Ni} t, \quad (2)$$

где l – расстояние от поверхности пленки до фронта реакции, S_{por} – площадь пор на поверхности полимерной пленки, M_{Ni} – мольная масса металла.

Расстояние до реакционного фронта реакции l определяли методом сканирующей электронной микроскопии, так как оно совпадает с расстоянием от поверхности пленки до слоя никеля. Однако необходимо отметить, что слой металла имеет собственную толщину – 20 и 40 мкм для ТМ и для ПЭТФ-200 соответственно. Поскольку известно [8], что в процессе диффузионно контролируемой реакции реакционный фронт движется и расширяется с некоторой скоростью, было предложено определять величину l относительно середины слоя никеля. Исходя из данного предположения было найдено, что $l = 45$ мкм при проведении реакции в ТМ и 30 мкм – в случае реакции в ПЭТФ-200.

Преобразуем выражение (2): вместо массы подставим массовое содержание никеля ($m_{Ni} = \frac{\omega}{1-\omega} m_p$, $m_p = V_p \rho_p$) и общую площадь пор выражим через эффективную объемную пористость ($S_{por} = \frac{W}{1-W} \frac{V_p}{d_p}$), где m_p , V_p – масса и объем полимера соответственно, W – эффективная объемная пористость полимерной матрицы.

После преобразований получаем расчетную формулу

$$\omega_{Ni} = \frac{bt}{1+bt}$$

Здесь $b = \frac{D c_{Ni^{2+}} M_{Ni} W}{l \rho_p (1-W) d_p}$ (ρ_p – плотность полимера (ПЭТФ) и d_p – толщина полимерной мембранны).

Экспериментальные и расчетные данные представлены в таблице. В случае ТМ для концентрации 1.0 моль/л расчетное содержание никеля несколько больше экспериментально измеренного, что, по-видимому, связано с некоторым уменьшением величины эффективного коэффициента диффузии соли никеля в концентрированных растворах по сравнению с разбавленными. Для концентраций 0.1 и особенно 0.01 моль/л получается, что на практике в ТМ образуется никеля в 2–4 раза больше, чем должно получаться по

теории, т.е. процесс "диффузии" (исходя из принятой модели) в трековых мембранах протекает в несколько раз быстрее. Причина подобного несоответствия в том, что мы использовали сухие трековые мембранны. Поэтому сначала происходило очень быстрое капиллярное поднятие растворов реагентов по порам, и только потом устанавливался медленный (протекающий в течение нескольких секунд) диффузионный режим подачи реагентов к фронту реакции.

Данное предположение было подтверждено тестовыми экспериментами. В качестве мембран использовали "мокрые" матрицы ТМ, т.е. выдержаные в течение 30 мин в водно-спиртовом (4 : 1) растворе. В этом случае, как и для ПЭТФ-200, сразу происходила диффузия реагентов внутрь полимерной пленки. При выборе продолжительности тестовых опытов исходили из того, что количество получаемого никеля за данное время t должно надежно регистрироваться весовым методом, и к этому моменту внутри полимера еще не сформировался плотный (запирающий) металлический слой (рис. 2). Было показано (таблица), что в "мокрых" мембранных никеля за то же время образуется меньше, чем в сухих, причем для "мокрых" ТМ экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретически рассчитанными.

Для матриц ПЭТФ-200 расчетное содержание никеля в 4–5 раз больше полученного экспериментально. Это можно связать, во-первых, с тем, что коэффициент распределения ионов никеля K между раствором и полимерной мембраной отличен от единицы, и эффективная начальная концентрация Ni^{2+} в полимерной пленке меньше, т.е. $c'_{\text{Ni}^{2+}} \text{ (в полимере)} = K c_{\text{Ni}^{2+}} \text{ (в растворе)}$. Логично предположить, что значение коэффициента распределения становится меньше с уменьшением размера пор.

Во-вторых, коэффициенты диффузии ионов в пористой среде и в растворе могут значительно отличаться. Так, известно, что диффузия в капиллярно-пористых системах в случае возможности адсорбции компонентов на стенки капилляров в зависимости от величины избыточной поверхностной энергии и размера пор протекает либо в объеме пор (объемная диффузия), либо в приповерхностном слое – в данном случае у фибрилл и стенок пор (поверхностная диффузия). В пористых полимерах, полученных методом крейзинга, адсорбция играет значительную роль, поскольку в работе используются растворы, содержащие спирт, и объем приповерхностного слоя у таких мембранных составляет 10–15% от общего объема пор (для сравнения: в ТМ объем приповерхностного слоя составляет не более 0.5% от общего объема

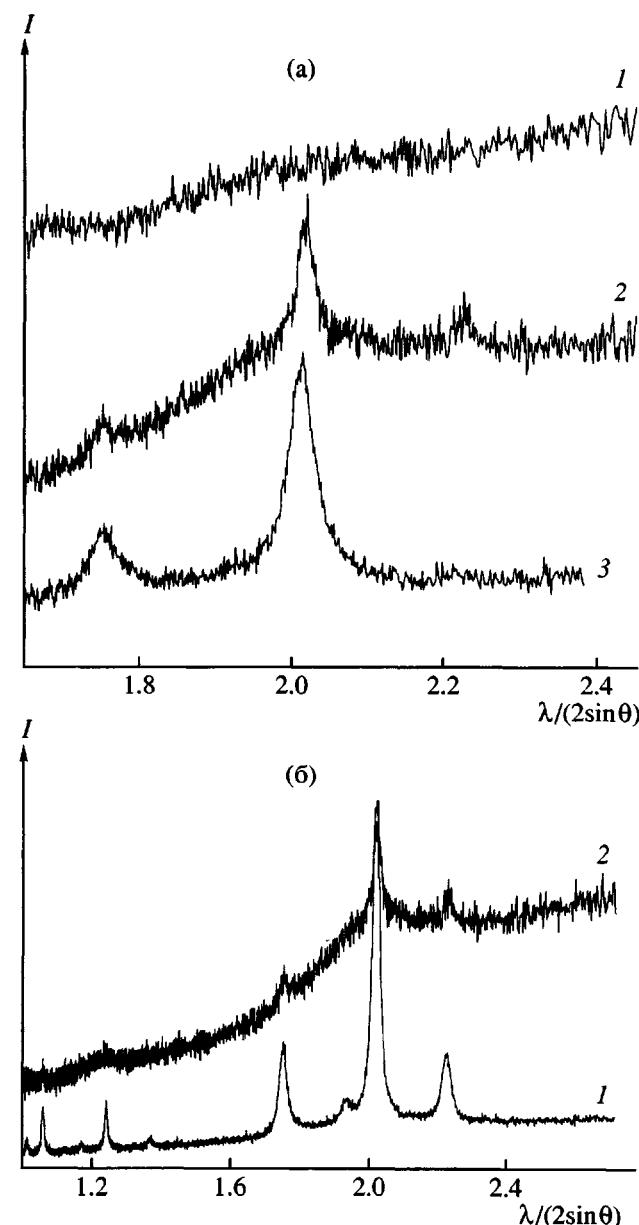


Рис. 3. Дифрактограммы порошка никеля (1) и никельсодержащих ТМ (2) и ПЭТФ-200 (3), полученных из 0.10 М растворов реагентов (а), а также никельсодержащих ТМ, полученных из 1.0 (1), и 0.10 М (2) растворов реагентов (б).

пор). Тогда общий поток ионов никеля к фронту реакции будет состоять из потоков объемной ($D_V \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$) и поверхностной ($D_S \sim 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$) диффузии в поре. В общем случае суммарный коэффициент диффузии D_Σ можно выразить следующим образом: $D_\Sigma = k_1 D_V + k_2 D_S$, где k_1 – коэффициент, зависящий от доли частиц, проникающих в полимерную матрицу по механизму объемной диффузии и k_2 – коэффициент, зависящий от доли частиц, проникающих по механизму поверхностной диффузии.

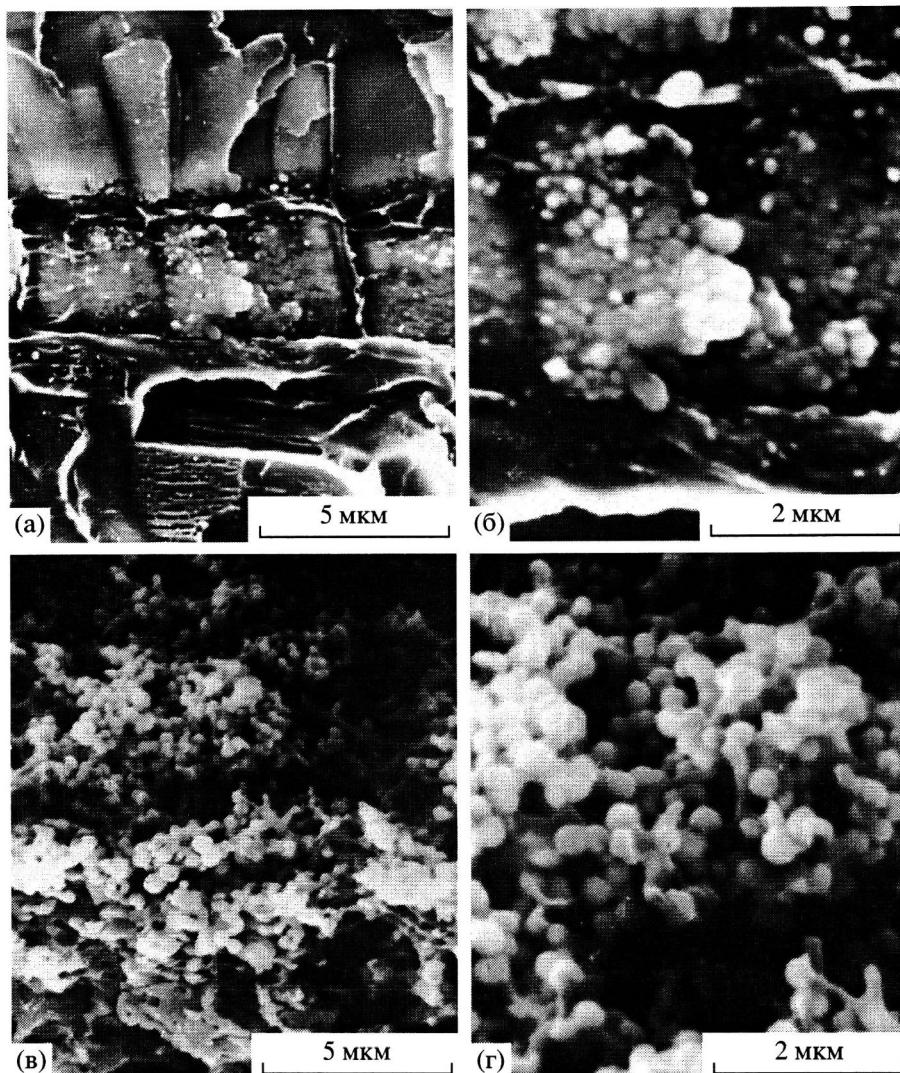


Рис. 4. Микрофотографии никельсодержащих ПЭТФ-200 (а, б) и ТМ (в, г), полученных из 0.10 М растворов реагентов. Продолжительность реакции 1 ч.

О влиянии размера пор на дисперсность образующихся частиц никеля можно судить по результатам рентгенофазового анализа. На рис. 3а представлены дифрактограммы композитов, полученных в одинаковых условиях, но на основе разных пористых матриц. Межплоскостные расстояния, рассчитанные из дифрактограмм, составляют 2.027 и 1.761 Å для плоскостей {111} и {200}, что соответствует межплоскостным расстояниям металлического никеля ($d_{\text{теор}} = 2.03$ и 1.761 Å). Из представленных данных видно, в случае использования матриц ТМ (рис. 3а, кривая 2) размер кристаллитов составляет 10 нм, что существенно меньше среднего размера пор. Для крейзированного ПЭТФ-200 (рис. 3а, кривая 3) размер кристаллитов несколько меньше – 7 нм, что согласуется со средним размером пор. Однако важно, что в ПЭТФ-200 не образуется аморфной фа-

зы никеля в отличие от ТМ. Это связано с влиянием фактора стенки “микрореактора”: в более крупных порах ТМ стенка практически не оказывает ограничивающего влияния на растущие частицы, и реакция протекает практически в условиях макрообъема. Роль стенки в процессе выделения новой фазы в ТМ иная – стенка является элементом гетерогенности, благодаря наличию которой происходит кристаллизация металлического никеля. Высказанное предположение подтверждается тем, что при проведении реакции восстановления в тех же условиях в “макрообъеме” (общая площадь стенок мала по сравнению с реакционным объемом) образуется преимущественно аморфный никель, как видно из дифрактограммы (рис. 3а, кривая 1).

На рис. 3б представлены дифрактограммы никельсодержащих композитов на основе ТМ, полученных из растворов реагентов различных концентраций. Отметим, что размеры кристаллитов никеля во всех случаях составляют 10 нм, однако уменьшение концентрации исходных реагентов приводит к значительному уменьшению доли кристаллического Ni. Это, вероятно, связано с экзотермичностью процесса взаимодействия Ni^{2+} с NaBH_4 и отсутствием отвода тепла из реакционного объема. Было показано экспериментально, что при взаимодействии 0.1 М растворов реагентов в "макрообъеме" температура реакционной смеси возрастала только на 10°C, а при смешении 1.0 М растворов – на 50°C.

Методом сканирующей электронной микроскопии изучали надмолекулярную структуру никельсодержащих полимеров. На рис. 4 приведены типичные снимки композитов на основе крейзованного ПЭТФ и ТМ. Ранее [7] был разработан подход, позволяющий предсказывать и контролировать способ расположения металлических частиц внутри крейзованной полимерной матрицы. При проведении реакции в порах полимера скорость всего процесса определяется либо диффузией реагентов в поры к фронту реакции, либо реакцией выделения новой фазы. Полученные экспериментальные результаты для пористых мембран ТМ свидетельствуют о том, что эти предпосылки справедливы и в данном случае. Видно, что в разных матрицах шарообразные частицы никеля располагаются на стенках пор (гетерогенное зародышебразование) и образуют внутри полимера металлический слой. Однако в случае ТМ можно легко различить отдельные ча-

стицы, а в случае крейзованного ПЭТФ частицы плотно заполняют отдельные ячейки. Диаметр частиц в ТМ составляет 0.1–0.6 мкм (рис. 4г), в крейзованной матрице – 0.1–0.3 мкм (рис. 4б).

Таким образом, процесс восстановления металлического никеля в пористых полимерах одинаковой химической природы зависит от параметров пористой структуры матрицы. Размер пор и жесткость стенок "микрореактора" при прочих равных условиях определяют фазовое состояние продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boutonnet M., Kizling J., Stenius P. // *Colloids Surf.* 1982. V. 5. № 3. P. 209.
2. Arriagada F.G., Osseo-Asare K. // *Colloids Surf.* 1992. V. 69. № 2/3. P. 105.
3. Bakeev N.F., Volynskii A.L. *Solvent Crazing of Polymers*. Amsterdam: Elsevier, 1995.
4. Vacik J., Cervena J., Hnatowicz V., Fink D., Kobayashi Y., Hirata K., Apel P. Yu., Strauss P. // *Radiat. Meas.* 1999. V. 31. № 1–6. P. 81.
5. Стаканова С.В., Никонорова Н.И., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 133.
6. Мальцева Н.Н., Хайн В.С. *Борогидрид натрия*. М.: Наука, 1985.
7. Стаканова С.В., Никонорова Н.И., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 312.
8. Galfi L., Racz Z. // *Phys. Rev. A*. 1988. V. 38. № 6. P. 3151.

The Effect of Pore Size on the Formation of Highly Dispersed Nickel Particles in Porous Matrices of Poly(ethylene terephthalate)

N. I. Nikonorova*, E. S. Trofimchuk*, P. G. Elkin*, N. E. Belova**, S. S. Fanchenko**, A. L. Volynskii*, and N. F. Bakeev*

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

** Institute of Molecular Physics, Kurchatov Institute Russian Research Center,
pl. akademika Kurchatova 1, Moscow, 123182 Russia

Abstract—The development and growth of the nanoparticles of metallic nickel formed via the reduction of nickel perchlorate by sodium borohydride in porous polymer matrices based on amorphous PET with different parameters and morphology of a porous structure were studied. The effect of the pore structure on the dimensions and morphology of nickel nanoparticles was discussed. Under standard conditions of the reaction (the concentration of reagents, temperature), the phase state of the final product is controlled by the pore dimensions.