

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА ПЛЕНКАМИ ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА С ВКЛЮЧЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

© 2011 О. В. Мочалова, В. А. Кузнецов, Н. В. Соцкая, О. В. Долгих, В. Н. Вережников

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 28.03.2011 г.

Аннотация. Синтезирован интерполимерный комплекс на основе поли-N-винилимидазола и поли-N-винилпирролидона. Показана принципиальная возможность создания Ni-полимерных композитов методом электрохимического восстановления металла в полимерную матрицу. Установлено, что модифицированный композитом никелевый электрод обладает более высокой каталитической активностью в реакции анодного окисления гипофосфит-иона, чем немодифицированный.

Ключевые слова: поли-N-винилимидазол, поли-N-винилпирролидон, интерполимерный комплекс, электроосаждение, наноккомпозит, каталитическая активность.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез кластеров и наночастиц металлов в растворах полимеров и полимерных матрицах является одним из интенсивно развивающихся направлений получения наноструктурированных металлосодержащих систем [1]. Макромолекулы могут не только стабилизировать дисперсные системы, но и принимать непосредственное участие в их формировании [2—4]. В последнее время значительный интерес вызывают свойства каталитически активных поверхностей, получаемых путем электроосаждения частиц металла на модифицированные полимерными пленками электроды [5, 6]. Среди полимеров, используемых в электрохимических системах, выделяют ионообменные и электропроводящие [7]. Особое место среди них занимают полиэлектролиты, способные образовывать комплексы с ионами металлов, а также с атомами поверхностных наночастиц, обеспечивая их стабильность [8, 9]. В подобных комплексных самоорганизующихся системах ионы металла кооперативно взаимодействуют с макромолекулами, образуя устойчивые комплексы с максимальным координационным числом. Это дает возможность контролировать размеры и морфологию наночастиц металлов при последующем восстановлении комплексных ионов [9]. Особенность получаемых таким образом полимер-металлических систем заключается в том, что полимерная матрица определяет условия развития металлической фазы.

Целью данной работы являлся синтез никель-полимерного композита на основе интерполимерного комплекса (ИПК) поли-N-винилимидазола с поли-N-винилпирролидоном и оценка его каталитической активности в реакции анодного окисления гипофосфит-иона.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза пленок интерполимерного комплекса использовали поли-N-винилимидазол (ПВИ) и поли-N-винилпирролидон (ПВП). Поли-N-винилимидазол получали методом радикальной полимеризации. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах, предварительно дегазированных с помощью жидкого азота при 70 °С в течение 6 часов. В качестве растворителя использовали этиловый спирт, инициатора — динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК, $T_{пл} = 102—104$ °С), предварительно очищенный перекристаллизацией из этанола. Концентрация инициатора составляла $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, концентрация мономера — 5 моль/л. Полученные полимеры выделяли осаждением, очищали переосаждением из гексана, а затем сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение 6 часов. Характеристическую вязкость определяли с помощью вискозиметра Уббелюде с висязим уровнем. Средневязкостную молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка — Куна — Хаувинка:

$$[\eta] = KM^{\alpha}. \quad (1)$$

Для спиртового раствора ПВИ при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ уравнение (1) имеет вид [10]:

$$[\eta] = 2,45 \cdot 10^{-4} M^{0,69}. \quad (2)$$

Молекулярная масса полученного полимера составила $M_n = 30000$. В работе использовали поли-N-винилпирролидон, синтезированный ООО «Оргполимерсинтез СПб», ТУ 9365-002-462700704-2001, изв №4. Номер партии: 76-10/11с-20,12,06 г. Санкт-Петербург, M_n (ПВП) = 500000.

Интерполимерные комплексы поли-N-винилимидазола с поли-N-винилпирролидоном получали смешением соответствующих объемов 0,1 М водных растворов полимеров. Подбор необходимых соотношений компонентов ИПК осуществляли при помощи УФ-спектроскопии. Спектры веществ регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu» (Япония) в диапазоне длин волн 190—300 нм. Параметры регистрации: ширина щели: 0,5 нм, режим «medium», интервал регистрации 0,5 нм.

Электрохимические исследования проводили при помощи потенциостатического комплекса РС-Сомракт (производитель ИФХ и ЭХ РАН) в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода была использована никелевая пластина (99,9% Ni), площадь рабочей поверхности электрода составляла 0,64 см². Электрод сравнения — хлоридсеребряный, вспомогательный — платина большой площади. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Модификацию электрода проводили, нанося на его поверхность пленку интерполимерного комплекса методом капельного испарения. Затем в высушенную пленку электрохимически осаждали никель из электролита, содержащего (моль/л): NiCl₂·6H₂O — 0,08; NH₂CH₂COOH — 0,20; NaCl — 1,8. Осаждение вели в потенциодинамическом режиме от стационарного потенциала до -1.2 В со скоростью развертки потенциала $v = 50$ мВ/с. О морфологии модифицированной поверхности судили на основании изображений, полученных методом атомно-силовой микроскопии (сканирующий зондовый микроскоп Solver P 47 Pro корпорация NT-MDT; режим ACM — контактный и полуконтактный, кантилеверы CSG 10S, NSG-11).

Электрокаталитические свойства модифицированного электрода изучали, регистрируя анодные потенциодинамические кривые в растворе 0,25 М NaH₂PO₂ ($v = 50$ мВ/с). Мерой скорости процесса служила плотность тока максимума поляризационной кривой i_{\max}^a .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СИНТЕЗ ИПК НА ОСНОВЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛАЗОЛОВ И ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИДОВ

Интерполимерные комплексы продолжают оставаться предметом пристального внимания многих исследователей благодаря важности этих систем для ряда производственных процессов, создания новых медицинских препаратов, а также для моделирования сложных биохимических реакций. Водорастворимые поли-N-винилазолы интересны как компоненты ИПК, т.к. являются представителями немногочисленного класса полимеров с «промежуточной» основностью, которая выше, чем у полимерных амидов и простых эфиров, но существенно ниже основности полиэтиленimina, поливинилпиридинов. Так, для поли-N-винилимидазола (ПВИ) pK_a составляет 6,5 [11]. В этой связи можно ожидать расширения области существования комплексов, стабилизированных водородными связями. Кроме того, для макромолекул поливинилазолов, в частности ПВИ, характерны явления внутри- и межмолекулярной ассоциации за счет электронодонорных атомов кислорода поли-N-винилпирролидона (ПВП) и акцепторных π -систем ПВИ, которые могут проявиться при полимер-полимерных взаимодействиях. Помимо этого, существенную роль в образовании ИПК играют гидрофобные взаимодействия.

В случае ПВИ+ПВП комплекс стабилизируется за счет кооперативных взаимодействий, включающих гидрофобное и взаимодействие неподеленной электронной пары атома кислорода лактамного цикла и π -ненасыщенного азольного кольца. Полученный интерполимерный комплекс может быть представлен схемой, изображенной на рис. 1.

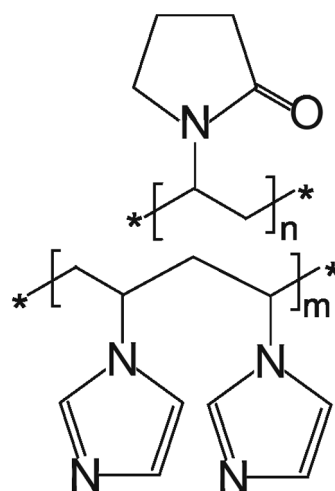


Рис. 1. Схема интерполимерного комплекса ПВИ+ПВП

Установлено, что структура и состав образующегося интерполимерного комплекса существенно зависят от молекулярных масс полимеров, участвующих во взаимодействии, а также от мольных соотношений компонентов. Для нахождения оптимального мольного соотношения было проведено УФ-спектрометрическое исследование мольных соотношений растворов ПВИ и ПВП (рис. 2).

В состав данных полимеров не входят группы, между которыми могли бы образовываться химические связи, приводящие к появлению новых явно выраженных пиков. Факт образования ИПК доказывается изменением интенсивности пика ПВИ. Из рисунка видно, что при увеличении количества ПВП пик, характерный для ПВИ ($\lambda = 215$ нм), становится менее выраженным, а при объемных соотношениях 1 : 1 спектр не имеет никаких характерных пиков. Таким образом, опираясь на данные УФ, можно утверждать, что интерполимерный комплекс стабилизируется при мольных соотношениях 1 : 1, и при дальнейшем увеличении количества ПВП вид спектра практически не изменяется.

СИНТЕЗ Ni-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

Разработаны различные химические методы включения металлических частиц в полимерные матрицы, однако наиболее удобным, особенно в случае пленок, является электроосаждение [7].

Варьируя потенциал, ток или время осаждения, можно контролировать скорость накопления и количество осаждаемого металла.

Первоначально на никелевый электрод методом капельного испарения наносили полимерную пленку. Несмотря на то, что пленка ПВИ+ПВП приготовлена на водной основе, растворения ее не происходит. Это объясняется способностью интерполимерного комплекса к образованию координационных связей не только с ионами никеля в растворе, но и с металлической поверхностью электрода. Электрод, модифицированный пленкой, помещали в электролит, содержащий ионы никеля, и катодно поляризовали в потенциодинамическом режиме. В пленке из ПВП-ПВИ хорошими комплексообразующими свойствами характеризуются оба компонента ИПК, которые способны удерживать частицы металла на поверхности. Полимер имеет форму клубка, и для взаимодействия доступны только те его звенья, которые находятся на поверхности клубка. Однако при набухании полимер «раскрывается» и получает возможность сорбировать новые порции металла, поэтому электроосаждение можно повторять многократно. Нами были получены образцы с одной и двумя посадками никеля.

На рис. 3 приведены катодные кривые электроосаждения никеля в полимерную матрицу и, для

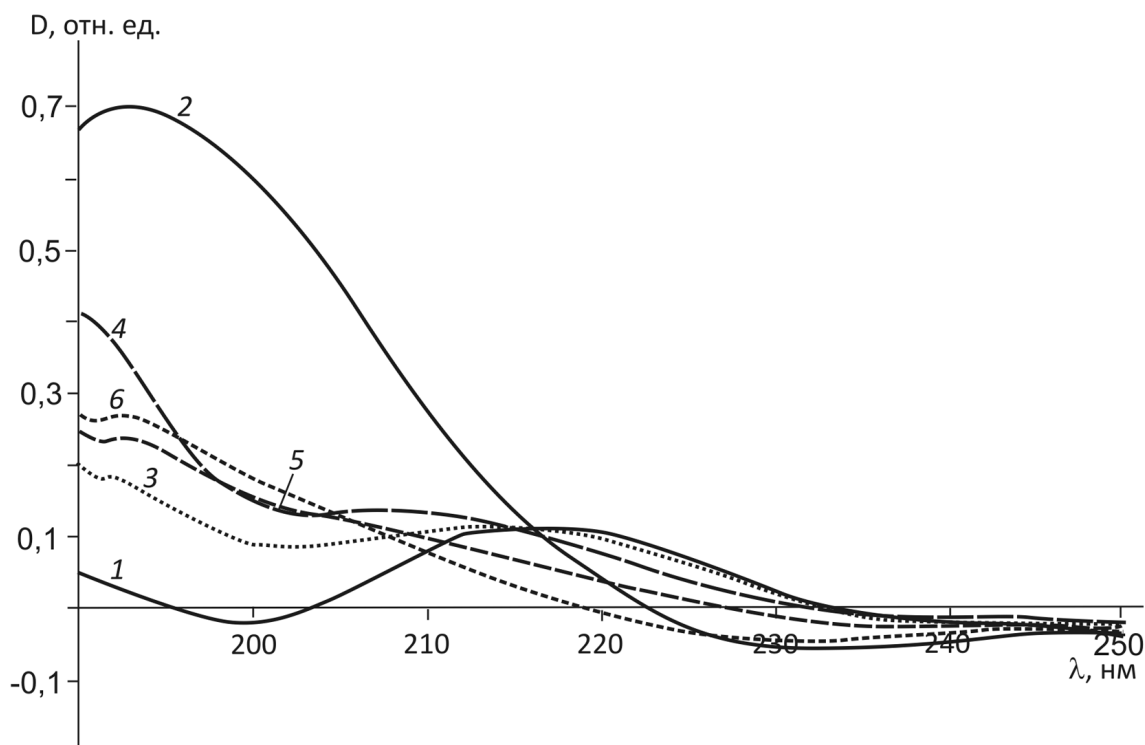


Рис. 2. УФ-спектры растворов чистых компонентов ($C = 0,785 \cdot 10^{-4}$ М): 1 — ПВИ; 2 — ПВП и композиций: 3 — ПВИ+ПВП (1 : 0,11); 4 — ПВИ+ПВП (1 : 0,43); 5 — ПВИ+ПВП (1 : 1); 6 — ПВИ+ПВП (1 : 2,3)

сравнения, на металлический электрод. Видно, что процесс электроосаждения никеля в пленку протекает с большим перенапряжением, чем на металл. При повторном осаждении скорость процесса увеличивается, а перенапряжение процесса снижается. Масса никеля, содержащегося в полимерной пленке после двух посадок, была рассчитана по закону Фарадея и составила $4,24 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$. Для сравнения, за один цикл на металлический электрод удается осадить $7,30 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$ металла.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Применение таких современных методов, как сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, дает возможность оценить размеры частиц. Однако использование этих методов для характеристики частиц, находящихся внутри полимерной пленки, связано с большими экспериментальными затруднениями.

На рис. 4 представлены АСМ-изображения поверхности полимерной пленки ПВИ+ПВП, нанесенной методом капельного испарения на никелевый электрод.

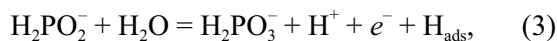
Из рис. 4 видно, что пленка при высыхании имеет пористую структуру, причем поры можно разделить на крупные (глубина 50—60 нм, диаметр 0,7—1,0 мкм) и мелкие (глубина 30—40 нм, диаметр 100—120 нм). Образование пор, вероятно, обусловлено точечным взаимодействием ИПК с металлической поверхностью электрода при испарении растворителя. Важно отметить, что круп-

ные поры образуются из-за скопления в одном месте мелких пор, т.е. они представляют собой впадины с неравномерной поверхностью дна, глубина которых на 10—20 нм больше, чем глубина мелких пор. На основании этого можно предположить, что основную функциональную нагрузку несут мелкие поры, возможно, именно в них при электроосаждении будет размещаться металл.

На рис. 5 показаны АСМ-изображения электрода, модифицированного полимерной пленкой на основе ИПК, после осаждения в пленку частиц никеля. Во время осаждения никеля пленка набухла, поэтому ее поверхность состоит из мельчайших фрагментов сферической формы рис. 5б. На поверхности пленки после осаждения в нее металла можно увидеть объемные кольца, в центре которых находятся впадины. Данные впадины представляют скопление пор. Можно предположить, что размеры частиц осажденного никеля соизмеримы размерам пор (глубина 30—40 нм, диаметр 100—120 нм).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

В качестве модельной реакции для оценки каталитической активности Ni-полимерного композита была выбрана реакция анодного окисления гипофосфит-иона:



так как скорость данной реакции зависит от состояния поверхности осадка в результате наличия

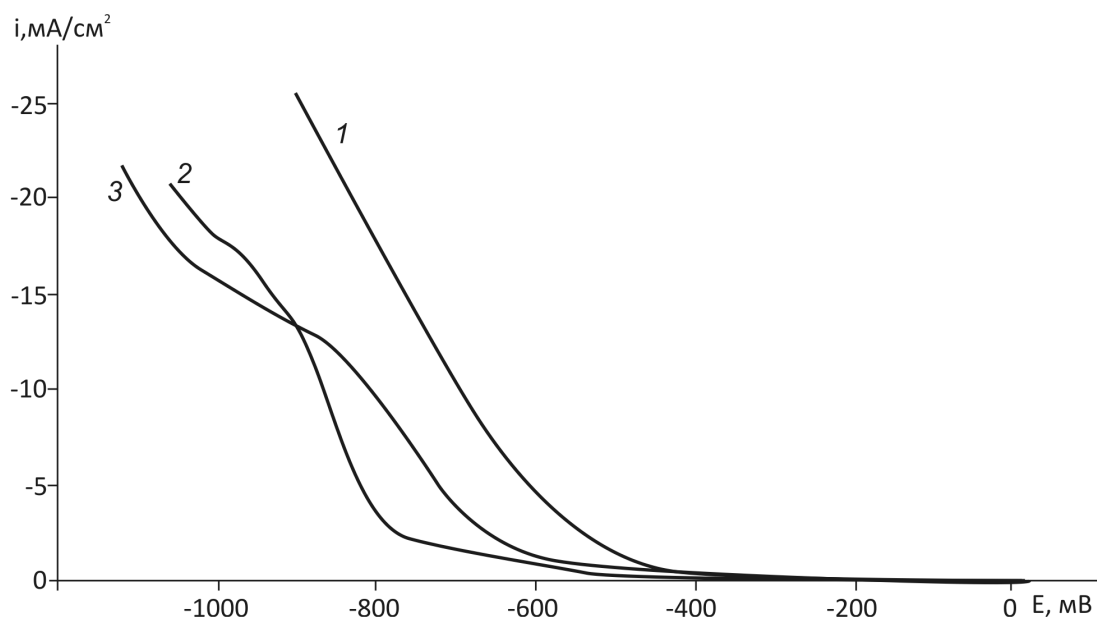


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые электроосаждения никеля на чистый электрод (1) и в пленку ПВИ+ПВП: 2 — первая посадка; 3 — вторая посадка

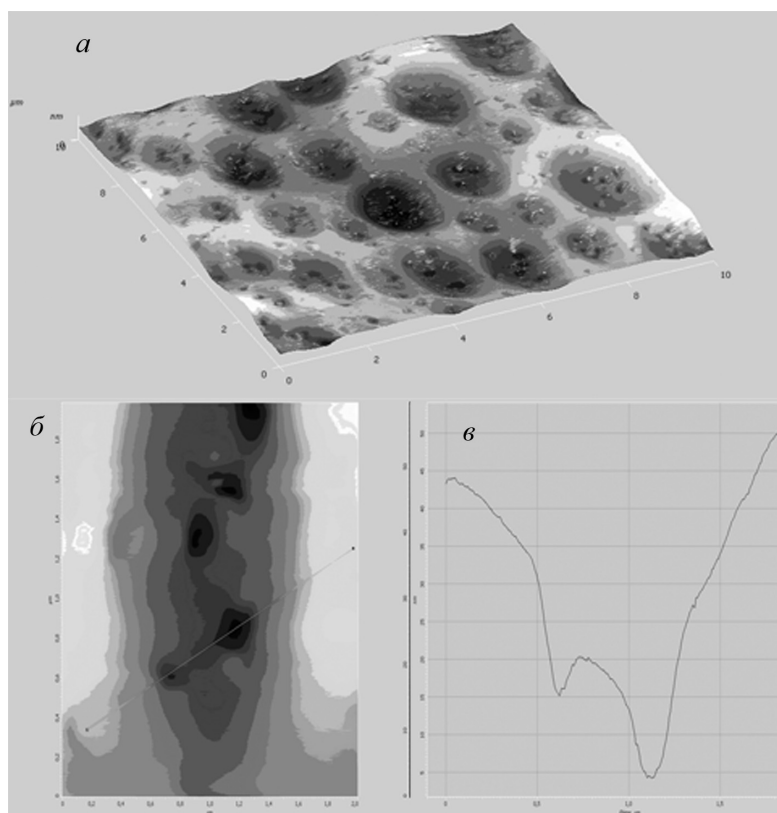


Рис. 4. АСМ-изображения (*а, б*) и профиль сечения (*в*) полимерной пленки ПВИ+ПВП. Участок сканируемой поверхности: *а* — 10 мкм; *б, в* — 2 мкм

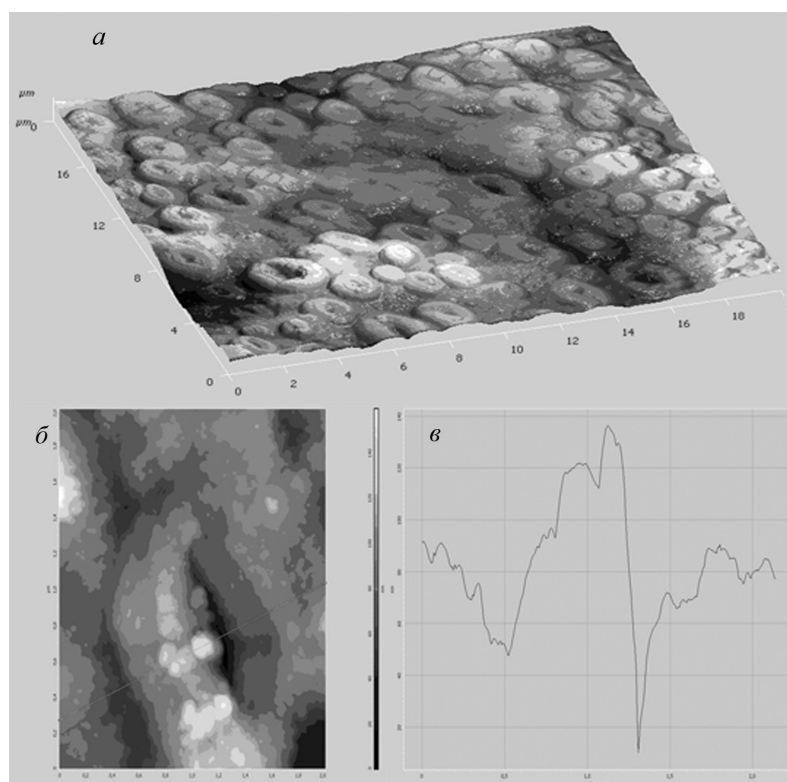


Рис. 5. АСМ-изображения (*а, б*) и профиль сечения (*в*) Ni-полимерного композита. Участок сканируемой поверхности: *а* — 20 мкм; *б, в* — 2 мкм

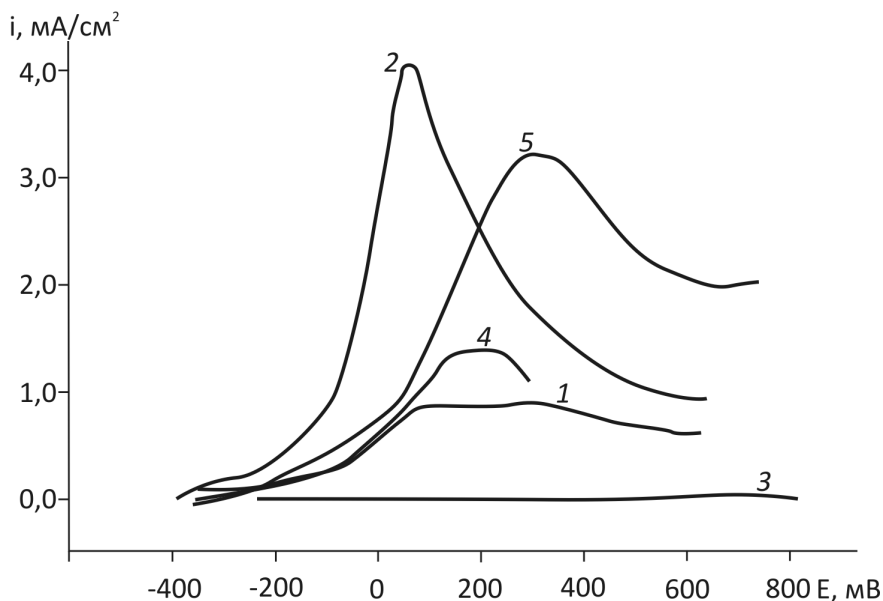
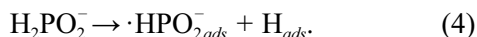


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые, снятые в 0,25 М растворе NaH_2PO_2 на Ni-электроде (1); электроосажденном Ni-покрытии (2); полимерной пленке ПВИ+ПВП (3) и Ni-полимерном композите с одной (4) и двумя (5) посадками никеля

в механизме процесса гетерогенной химической реакции лимитирующего характера [12]:



Данный процесс изучался на Ni-электрод, модифицированном пленкой интерполимерного комплекса, а также Ni-полимерными композитами с одной и двумя посадками никеля. На рис. 6 приведены анодные поляризационные кривые, полученные в растворе гипофосфита натрия на исследуемых электродах. Они характеризуются наличием максимума, отвечающего окислению иона H_2PO_2^- , плотность тока которого i_{max}^a является мерой каталитических свойств поверхности. Было установлено, что исходные полимерные пленки не активны в реакции анодного окисления гипофосфит-иона (рис. 6, кр. 3). При их модифицировании никелем после каждого цикла осаждения наблюдается последовательное ускорение реакции и некоторое смещение потенциала анодного максимума в катодном направлении, т.е., облегчение процесса. Это связано, вероятно, с накоплением никеля на поверхности пленки (кр. 4,5). Тем не менее, перенапряжение процесса остается выше, а его скорость ниже по сравнению с Ni-покрытием, нанесенным на исходный электрод (кр. 2)

Для ответа на вопрос, связаны ли полученные эффекты с количеством металла в композите, были рассчитаны удельные скорости окисления гипофосфит-иона, которые составили $0,54 \cdot 10^{-5}$ мА/г и

$0,75 \cdot 10^{-5}$ мА/г для электрода с никелевым покрытием и никель-полимерным композитом с двумя посадками соответственно. Таким образом, Ni-полимерный композит обеспечивает более высокую удельную скорость анодного процесса, чем никелевое покрытие, т.е. является более каталитически активным, вероятно, за счет особого структурного состояния никеля в полимерной матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований осуществлено получение интерполимерного комплекса на основе поли-N-винилимидазола и поли-N-винилпирролидона. Показано, что полимерные пленки на основе ИПК позволяют получать никель-полимерные композиты с многократной посадкой металла в матрицу, обладающие каталитической активностью в реакции анодного окисления гипофосфит-иона.

Исследование выполнено при частичной поддержке РФФИ (грант № 09-03-00554а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. У. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Селиванова А. В., Тарасенко А. Е., Тюрин В. С. и др. // Тезисы конференции молодых ученых секции Ученого совета ИФХЭ РАН «Физикохимия нано — и супрамолекулярных систем-2008», Москва, 11—12 ноября 2008 г. С. 43.

3. Анненков В. В., Филина Е. А., Даниловцева Е. Н. и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2002. Т. 44. № 10. С. 1819—1825.
4. Изаак Т. И., Бабкина О. В., Лямина В. и др. // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 12. С. 2341—2347.
5. Жан Л. П., Гон В. Ж., Пан Я. И др. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 1366—1375.
6. Максимов Ю. М., Афанасьева О. В., Подловченко Б. И. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 2. С. 149—153.
7. Подловченко Б. И., Андреев В. Н. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 10. С. 950—965.
8. Литманович О. Е., Литманович А. А., Паписов И. М. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2005. Т. 42. № 9. С. 1602—1603.
9. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Валуева С. П., и др. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1—2. www.nanorf.ru.
10. Эскин В. Е., Магарик С. Я., Журавлев У. Б. // Высокомолекулярные соединения. 1978. № 10. С. 2219—2221.
11. Анненков В. В., Круглова В. А. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2050—2055.
12. Соцкая Н. В., Долгих О. В. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 8. С. 972—980.

Мочалова Ольга Владимировна — аспирантка кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; тел.: (980) 5406584, e-mail: olga-mot@mail.ru

Motchalova Olga V. — the post graduate student, Voronezh State University; tel.: (980) 5406584, e-mail: olga-mot@mail.ru

Кузнецов Вячеслав Алексеевич — д.х.н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; тел.: (903) 6542874, e-mail: kuznets@comch.ru

Kuznetsov Vyacheslav A. — grand PhD (chemistry), associative professor, Voronezh State University; tel.: (903) 6542874, e-mail: kuznets@comch.ru

Соцкая Надежда Васильевна — к.х.н., доцент кафедры физической химии. Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Sotskaya Nadezhda V. — PhD (chemistry), associative professor of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Долгих Ольга Валериевна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8538, e-mail: dov@chem.vsu.ru

Dolgikh Olga V. - PhD (chemistry), assistant of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel: (473) 220-8538, e-mail: dov@chem.vsu.ru

Вережников Виктор Николаевич — д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8956, e-mail: vvn@chen.vhen.vsu.ru

Verezhnikov Viktor N. — grand PhD (chemistry), professor, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8956; e-mail: vvn@chen.vhen.vsu.ru