

УДК 541.12

В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык

ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Исследовано влияние начальной концентрации поливинилпирролидона, соли меди и pH на размер частиц оксида меди. Показано, что стабилизация частиц оксида меди в растворе поливинилпирролидона обусловлена структурообразованием полимера в водном растворе. Процесс образования частиц оксида меди протекает через стадии гидролиза аквакомплекса иона меди с образованием гидроксокомплексов различного состава, полимеризации гидроксокомплексов с образованием полиионов, которые агрегируют, формируя первичные частицы. Скорости этих процессов соизмеримы и преобладание одной из них зависит от начальной концентрации реагентов и pH среды. На размер частиц оксида меди практически не влияет исходная концентрация поливинилпирролидона, а зависимости радиуса частиц от pH среды и начальной концентрации соли меди в системе имеют экстремальный характер.

Исследование механизма образования и свойств частиц оксидов металлов, полученных из водорастворимых солей в растворах полимеров, обусловлено их широким использованием в электронике [1, 2] и при катализе гетерогенных реакций [3, 4]. Механизм образования частиц оксидов металлов включает бимолекулярные реакции мономерных ионов металлов или их кластеров [5] с образованием частиц критического размера. Скорость образования первичных частиц может быть описана уравнением Аррениуса [6]. Размер частиц оксидов металлов зависит как от исходной концентрации водорастворимых солей металлов, pH среды, так и от природы полимера, который является стабилизатором этих частиц [7]. В ряде случаев наблюдается флокуляция первичных частиц за счет взаимодействия функциональных групп полимера и ионов металла на поверхности частиц с образованием агрегатов больших размеров. Целью данной работы было исследование механизма образования частиц оксида меди из водного раствора сульфата меди при различных начальных концентрациях соли меди, pH среды в растворе неионогенного стабилизатора — поливинилпирролидона.

Для исследований использовали поливинилпирролидон (ПВП) с молекулярной массой $6 \cdot 10^4$ и безводный сульфат меди марки х.ч. Дисперсии гидроксида и оксида меди готовили последовательным прибавлением 1—10 мл 10 %-го раствора сульфата меди к 100 мл 0.2—10 %-го раствора поливинилпирролидона при постоянном пере-

мешивании и 10 %-го раствора гидроксида натрия до необходимого значения pH. Величину pH контролировали с помощью pH-метра pH-643 с точностью до 0.2. При значениях pH, близких к 7, эта величина быстро уменьшалась во времени в течение 3—5 мин, поэтому через 5—10 мин величину pH корректировали раствором щелочи. Из полученной смеси отбирали 2—10 мл пробы, которую при необходимости разбавляли дистиллированной водой в строго определенное количество раз для измерения оптической плотности дисперсии в диапазоне длин волн 315—630 нм на фотокolorиметре-нефелометре ФЭКН-56. Размер частиц рассчитывали по методу Шифрина–Слонома [8, 9]. Измерения pH и оптической плотности проводили через 0.5, 1, 2, 3, 4, 12, 24, 48 ч до тех пор, пока их значения не оставались постоянными в течение 24 ч. Для исследования адсорбции поливинилпирролидона на частицах дисперсии оксида меди измеряли вязкость растворов ПВП при различных значениях концентрации ПВП и pH раствора, взятого для получения дисперсии оксида меди. Также измеряли вязкость и оптическую плотность растворов ПВП над осадком после центрифугирования дисперсии при 8000 с^{-1} в течение 20 мин.

Оптическая плотность растворов ПВП над осадком после центрифугирования оказалась равной нулю, причем прибавление концентрированного раствора аммиака для образования ярко окрашенного комплекса меди изменяла оптическую плотность раствора в пределах погрешности при-

бора. Это свидетельствует об очень низкой концентрации соединений меди в растворе над осадком. Исследование спектров растворов солей меди в видимой области спектра как в присутствии, так и в отсутствие поливинилпирролидона в диапазоне pH от 2 до 5 показало их идентичность, что свидетельствует об отсутствии или очень низкой концентрации комплексов ионов меди с ПВП. Таким образом, частицы оксида меди в данной системе формируются из аквакомплексов и гидроксокомплексов меди. Вязкость исходных растворов ПВП и растворов над осадком после центрифугирования дисперсии оксида меди изменялась в пределах ошибки эксперимента во всем диапазоне исследованных концентраций поливинилпирролидона, что свидетельствует об очень низкой величине адсорбции полимера на частицах дисперсии. В то же время объем осадка, который образуется при свободной седиментации частиц оксида меди, в растворе ПВП значительно больше, чем в воде без полимера при одинаковых pH среды. Следует отметить, что объем осадка частиц дисперсии увеличивается с ростом концентрации ПВП в растворе. Очевидно, это связано со структурной стабилизацией частиц в растворе поливинилпирролидона.

Поскольку образование комплексов ионов меди с поливинилпирролидоном при низких начальных концентрациях соли меди и полимера практически не происходит, формирование частиц оксида меди протекает, очевидно, через стадию образования гидроксокомплексов. Концентрацию гидроксокомплексов меди при различных pH среды можно описать уравнениями:

$$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = [\text{Cu}^{2+}]_0 / (1 + 10^{\text{p}K_1}[\text{OH}^-] + 10^{\text{p}K_2}[\text{OH}^-]^2 + 10^{\text{p}K_3}[\text{OH}^-]^3 + 10^{\text{p}K_4}[\text{OH}^-]^4); \quad (1)$$

$$[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+ = 10^{\text{p}K_1}[\text{OH}^-][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}; \quad (2)$$

$$[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] = 10^{\text{p}K_2}[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}; \quad (3)$$

$$[\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^- = 10^{\text{p}K_3}[\text{OH}^-]^3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}; \quad (4)$$

$$[\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} = 10^{\text{p}K_4}[\text{OH}^-]^4[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}, \quad (5)$$

где $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ — концентрация аквакомплекса меди; $[\text{Cu}^{2+}]_0$ — начальная концентрация ионов меди в растворе; $K_1—K_4$ — константы нестойкости гидроксокомплексов меди с различным количеством гидроксильных групп, приведенные в [10].

Как видно из рис. 1, концентрация комплекса $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ достигает максимума при pH, близком к 7, а затем падает до нуля при pH 10. Максимальная концентрация комплекса $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ наблюдается при pH, близком к 9.

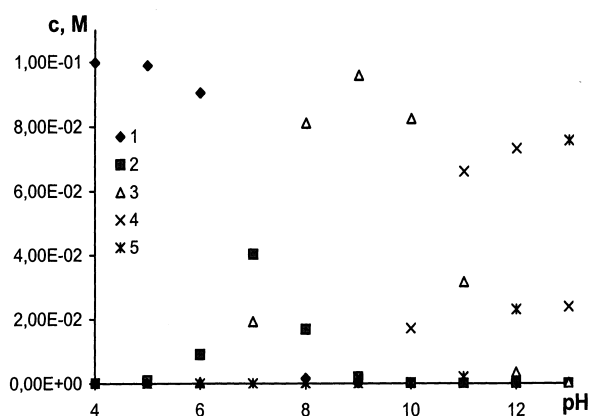


Рис. 1. Зависимость концентрации гидроксокомплексов меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (1); $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (2); $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (3); $[\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ (4) и $[\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (5) от pH среды при начальной концентрации ионов меди 0.1 моль/л.

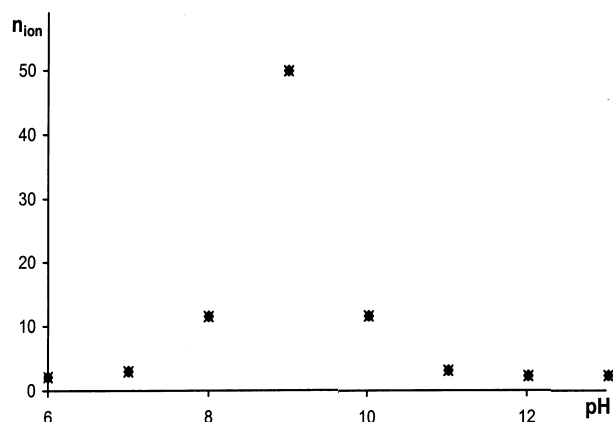


Рис. 2. Зависимость числа ионов меди в полиионе от pH среды при начальной их концентрации 0.1 моль/л.

Дальнейшее увеличение pH приводит к формированию отрицательно заряженных гидроксокомплексов меди, причем при pH около 12 в растворе преобладает комплекс $[\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$. Следует отметить, что данные зависимости наблюдаются в широкой области исходных концентраций ионов меди.

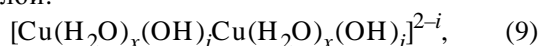
Гидроксокомплексы меди малорастворимы в воде и выпадают из раствора в виде поликомплексов с различным содержанием координированных молекул воды в них, которое в значительной мере зависит от pH среды. Концентрация ионов меди в растворе в равновесии с осадком зависит от степени гидратированности ионов меди в осадке и для гидроксида меди (II) может быть описана выражениями [11]:

$$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 9.21 - 2\text{pH}; \quad (6)$$

$$\lg[\text{HCuO}_2^-] = -17.52 + \text{pH}; \quad (7)$$

$$\lg[\text{CuO}_2^{2-}] = -30.67 + 2\text{pH}. \quad (8)$$

Выражения (1)—(8) позволяют рассчитать концентрацию гидроксокомплексов меди, в зависимости от pH среды, как в водном растворе, так и в частицах дисперсии, выпавших из него. Следует учитывать, что на первой стадии образования частиц гидроксида или оксида меди происходит формирование растворимых или малорастворимых полиионов гидроксида меди с общей формулой:



где i и x — количество гидроксильных ионов и молекул воды, входящих в комплекс с данным ионом меди в цепи полииона. Оно может быть разным для различных ионов меди, входящих в цепь полииона.

Количество ионов меди в поликомплексе зависит от его заряда и, соответственно, его растворимости в воде. Полагая, что в середине цепи полииона находятся незаряженные комплексы типа $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а на его концах — комплексы меди, несущие заряд $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ или $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, концентрацию полиионов в системе можно рассчитать по формуле:

$$N_{pi} = ([\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + [\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^- + [\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-})/2. \quad (10)$$

Тогда среднее количество ионов меди в одном полиионе соответственно равно:

$$n_{\text{ион}} = [\text{Cu}^{2+}]_0/N_{pi}. \quad (11)$$

Рассчитанное количество ионов меди в одном полиионе, как показывает рис. 2, может достигать 50 при pH, близком 9, независимо от исходной концентрации ионов меди в растворе. Однако растворимость полиионов в воде, очевидно, зависит от отношения заряда полииона к длине его цепи и полиионы с длиной цепи, близкой к 4—5 [12], выпадают из раствора, образуя первичные частицы, в которых заряженные комплексные ионы меди находятся на поверхности частицы, формируя заряд первичной частицы гидроксида меди. Следует отметить, что полиионы агрегируют хаотично, поэтому структура первичных частиц фрактальная и они содержат большое количество не связанных в комплекс молекул воды. Лишь с течением времени ионы меди в первичных частицах перестраиваются, образуя упорядоченные структуры и теряя при этом молекулы воды как связанные в комплекс, так и не связанные. Локальная концентрация заряженных ионов меди на

поверхности частиц гидроксида-оксида меди увеличивается, что способствует их дальнейшему гидролизу и агрегации первичных частиц. При этом размер частиц увеличивается, а pH среды уменьшается в течение 6—72 ч в зависимости от исходной концентрации ионов меди и pH среды (рис. 3).

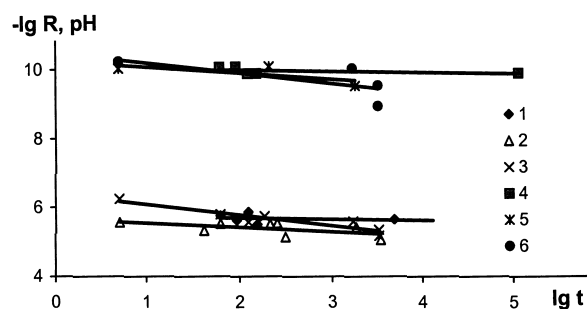


Рис. 3. Изменение во времени логарифма радиуса частиц оксида меди (1—3) и pH среды (4—6) при начальной концентрации сульфата меди 0.022 моль/л и поливинилпирролидона 95 (1, 4), 25 (2, 5) и 10 г/л (3, 6).

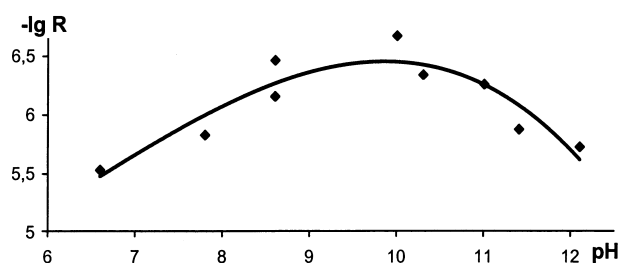


Рис. 4. Влияние pH среды на логарифм радиуса частиц оксида меди при начальной концентрации сульфата меди 0.022 моль/л и поливинилпирролидона 50 г/л.

Радиус сформированных частиц оксида меди практически не зависит от концентрации поливинилпирролидона в растворе, что свидетельствует в пользу высказанного ранее предположения о низкой величине адсорбции полимера на поверхности частиц и их стабилизации за счет структурообразования раствора полимера. При увеличении конечного pH среды радиус частиц оксида меди уменьшается до минимального значения при pH, близком к 10 (рис. 4), а дальнейшее увеличение pH ведет к увеличению среднего радиуса частиц. Это свидетельствует о том, что решающим фактором для формирования частиц оксида меди являются процессы образования полиионов меди из гидроксокомплексов и их агрегации в первичные частицы. Исследование влияния начальной концентрации солей меди в системе на размер частиц оксида меди при постоянной концентрации поливинилпирролидона и начального pH среды пока-

зало (рис. 5), що при збільшенні концентрації іонів міді до 0.03 моль/л радіус частиць незначительно збільшується. Дальніше збільшення початкової концентрації іонів міді приводить до зниження радіуса частиць оксиду міді. Симбатне змінення рН середовища кінцевої системи і радіуса частиць свідчить про паралельне проте-

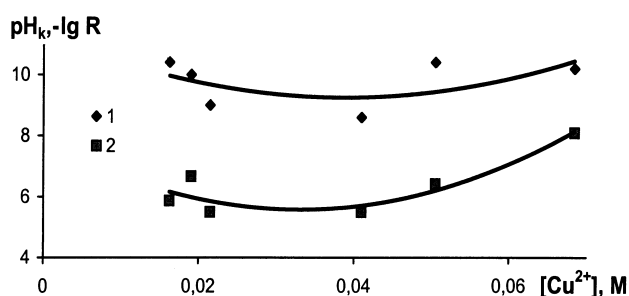


Рис. 5. Зависимость конечного рН среды (1) и логарифма радиуса частиц оксиды міді (2) от начальной концентрации сульфата міді в смеси при начальной концентрации поливинилпирролидона 50 г/л.

кании процессов гидролиза ионов міді с формированием полиионов и агрегации последних, что и приводит к образованию частиц оксиды міді. Уменьшение начальной концентрации солей міді ведет к снижению концентрации гидроксида натрия в системе, необходимого для достижения заданного начального рН, что соответственно ведет к уменьшению скорости гидролиза аквакомплекса міді. В то же время рост концентрации ионов міді приводит к увеличению концентрации водорастворимых полиионов міді и снижению скорости их агрегации в частицы, а соответственно, и размеров частиц.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив початкової концентрації полівинілпіролідону, солі міді та рН на розмір частинок оксиду міді. Показано, що стабілізація частинок оксиду міді в розчині полівинілпіролідону обумовлена структуроутворенням полімеру в розчині. Процес утворення частинок оксиду міді протікає через стадії гідролізу аквакомплексу йона міді з утворенням гідроксокомплексів різного складу, полімеризації гідроксокомплексів з утворенням полііонів, які агрегують, формуючи первинні частинки. Швидкості цих процесів співроз-

мірні і перевага одного з них залежить від початкової концентрації реагентів та рН середовища. На розмір частинок оксиду міді не впливає початкова концентрація полівинілпіролідону, а залежності радіуса частинок від рН середовища і початкової концентрації солі міді в системі мають екстремальний характер.

SUMMARY. Influence of initial concentration of polyvinylpyrrolidone, copper salt and pH on the size of copper oxide particles was investigated. Stabilization of copper oxide particles in polyvinylpyrrolidone solution is determined by structure formation of water solution of polymer. The process of formation of copper oxide particles proceeds through the stages of hydrolysis of aqua complex of copper ion with formation of hydroxocomplexes with different content of hydroxide groups, polymerization of hydroxocomplexes with polyion formation that aggregate to form primary particles. The rates of these processes are close each other and the preference one of them depends on the initial reagent concentration and medium pH. The size of copper oxide particles does not depend on initial concentration of polyvinylpyrrolidone and the relationships between particle radius and medium pH as well as initial concentration of copper salt in the system have extreme character.

1. Jane S., Biswas P.K. // Mater. Lett. -1997. -32, № 2. -P. 263—268.
2. Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. // J. Appl. Phys. -1998. -83, № 7. -P. 7953—7967.
3. Toshima N., Shiraishi Y. // Encyclopedia of Surface and Colloid Science / Ed. A.Hubbard. -New-York: Marcel Dekker, 2002. -P. 879.
4. Lee K.L., Wolf E.E. // Catal. Lett. -1994. -26, № 2. -P. 297—302.
5. Larson M.A., Garside J. // Chem. Eng. Sci. -1985. -41, № 6. -P. 1285—1292.
6. Mullin J.W. // Crystallization / Ed. G. Butterworth-Hoernemann. -Oxford, 1993. -Ch. 5. -P. 172.
7. Kistenko V.N. // J. Colloid Interface Sci. -2004. -275, № 1. -P. 183—190.
8. Волюцкий С.С., Панич Р.М. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. -М.: Химия, 1974.
9. Нейман Р.Э. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ. -М.: Высш. шк., 1972.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971.
11. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е и др. Справочник химика. -М.: Химия, 1965. -Т. 3.
12. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. -Киев: Наук. думка, 1972.