

06;12

## Исследование морфологии нанокompозита серебро/полиакрилонитрил

© М.А. Кудряшов,<sup>1</sup> А.И. Машин,<sup>1</sup> А.С. Тюрин,<sup>1</sup> А.Е. Федосов,<sup>1</sup> G. Chidichimo,<sup>2</sup> G. De Filpo<sup>2</sup><sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Calabria, 87036 Rende (CS), ITALY  
e-mail: Kudryashov@phys.unn.ru

(Поступило в Редакцию 11 марта 2010 г. В окончательной редакции 25 мая 2010 г.)

Нанокompозиты серебро/полиакрилонитрил (Ag/PAN) были синтезированы на стадии одновременных процессов полимеризации акрилонитрила и восстановления ионов серебра из смеси нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), акрилонитрила (AN) и фотоинициатора (IN). Полученные пленки являются прозрачными в видимом диапазоне спектра и характеризуются однородной дисперсией наночастиц серебра (НЧ Ag) в матрице PAN без какой-либо макроскопической агломерации. Установлены закономерности влияния концентрации соли металла и фотоинициатора на размер и плотность наночастиц металла в композите.

### Введение

Наночастицы благородных металлов, диспергированные в диэлектрических матрицах, привлекли интерес многих исследователей с точки зрения и теории, и практики [1–7]. Такие нанокompозиты демонстрируют особые оптические и электрические свойства, делая их пригодными в качестве передовых технологических материалов, которые могут использоваться при разработке новых сенсоров, в оптоэлектронике, нелинейной оптике, в каталитических применениях, для хранения энергии и т.д. [6–10].

В качестве диэлектрической матрицы нанокompозита все чаще рассматриваются полимеры. Для практического применения важно получить наночастицы размером от 5 до 30 nm, равномерно распределенные в объеме диэлектрика. К сожалению, из-за высокой поверхностной реакционной способности наночастицы металла имеют тенденцию объединяться в кластеры больших размеров. Композиты, полученные путем механического смешивания наночастиц металла с расплавленными полимерами, обычно имеют сильно неоднородную структуру [11,12]. В литературе можно найти много других способов создания металлических нанокompозитов, включая одновременное испарение и распыление металлов и полимеров [13–15], а также имплантацию ионов серебра и полимеры [16]. Среди всех подходов важно упомянуть метод полимеризации (*in situ*), который включает растворение и восстановление солей/или комплексов металлов одновременно с полимеризацией исходного мономера [17–19].

Большое внимание привлекает метод полимеризации, индуцированной ультрафиолетом (УФ). Такой способ синтеза нанокompозитов характеризуется низкими температурными условиями и более высокой скоростью полимеризации, приводящей к формированию однородно диспергированных наночастиц металла в процессе роста

полимерной сетки без использования дополнительных растворителей и восстановителей. Наряду с этим такие наноматериалы характеризуются простой и недорогой технологией изготовления. Радикалы, образованные УФ и являющиеся донорами электронов, способны одновременно полимеризовать мономеры и восстанавливать соли металла, которые, в свою очередь, формируют металлические наночастицы.

В настоящей статье исследована морфология нанокompозитов серебро/полиакрилонитрил (Ag/PAN), синтезированных с помощью УФ-фотополимеризации при различных концентрациях  $\text{AgNO}_3$  и фотоинициатора в стартовых смесях.

### Экспериментальная часть

Для получения полимерной матрицы использовался акрилонитрил (AN) ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$ ). В качестве соли металла применялся нитрат серебра ( $\text{AgNO}_3$ ). Для создания радикалов (доноров электронов) использовался фотоинициатор (IN) 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон. Последовательное окисление этих радикалов на соответствующих катионах в присутствии нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) и акрилонитрила ведет к одновременному формированию наночастиц серебра (НЧ Ag) и полимеризации мономера. Смеси AN,  $\text{AgNO}_3$  и IN за счет капиллярного эффекта помещались в ячейки, изготовленные из двух стекол с зазором между ними в 20  $\mu\text{m}$ . Заполненные смесью ячейки были подвергнуты воздействию УФ-излучения на фотолитографической установке СТ-301 с  $\lambda = 365 \text{ nm}$  и мощностью порядка 155  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  в течение 90 min при комнатной температуре, чтобы создавать свободные радикалы в образцах и вызвать одновременные процессы полимеризации AN в PAN и восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  в металлическое серебро. Концентрация  $\text{AgNO}_3$  и IN в смеси менялась в диапазоне от 2 до 30 wt.% и от нуля до 25 wt.% соответствен-

но. Полученные пленки были исследованы с помощью дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Philips 1730/10 с использованием излучения  $K_{\alpha}$  линии от меди и угол  $2\theta = 0.5^{\circ}$ . Морфология ультратонких поперечных срезов (100 nm) пленок была исследована на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Morgagni 268D.

## Результаты и их обсуждение

Известно [6], что электрические и оптические свойства металлополимерных композитов сильно зависят от морфологии частиц. Чтобы понять механизм образования нановключений в полимерной матрице, отметим три взаимодействия, которые могут произойти во время облучения ультрафиолетом смеси нитрата серебра, акрилонитрила и фотоинициатора. В работе [18] было показано, что ионы серебра и AN (при смешивании  $\text{AgNO}_3$  и мономера) формируют следующее комплексное соединение:



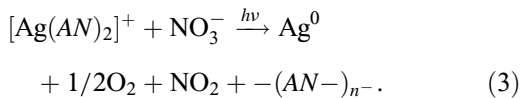
где AN — молекула акрилонитрила. При воздействии УФ на фотоинициатор происходит образование свободных радикалов:



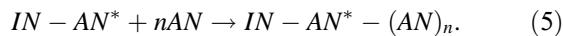
где IN — молекула фотоинициатора.

Если раствор облучать УФ, то возможно протекание следующих процессов химических реакций.

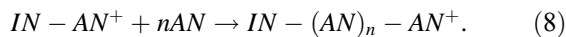
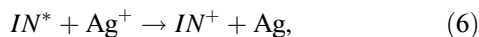
1. Полимеризация AN и одновременное восстановление  $\text{Ag}^+$  до металлического серебра, согласно следующей схеме реакций [18]:



2. УФ-полимеризация AN за счет образования свободного радикала мономера:



3. Восстановление ионов серебра за счет окислительно-восстановительной реакции с радикалом фотоинициатора и одновременный рост полимерной цепи:



В третьем процессе на любом этапе полимеризации также возможно присоединение анионов  $\text{NO}_3^-$  к полимерной цепи, что прекращает ее рост, согласно следующей реакции:

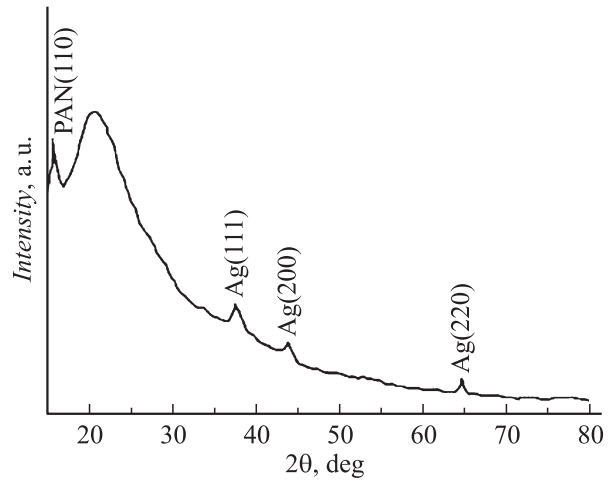


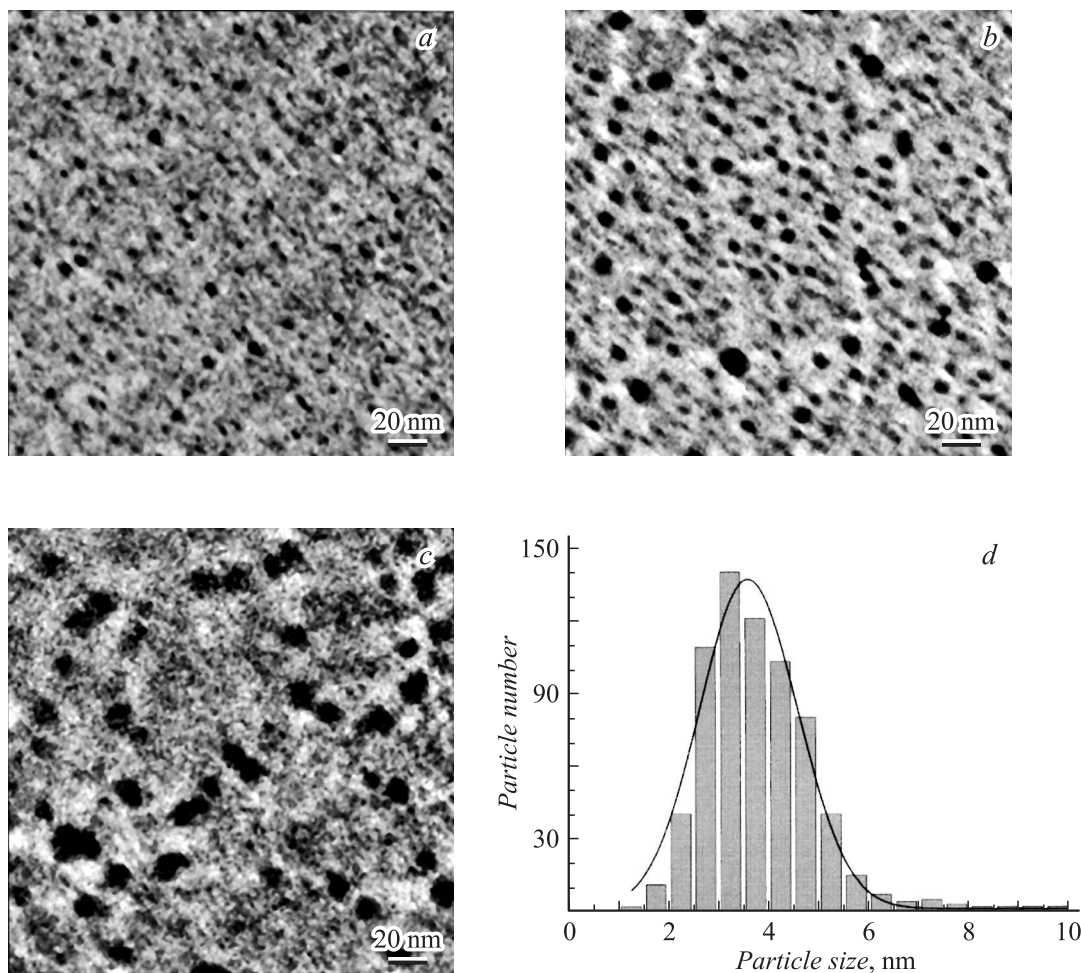
Рис. 1. Спектр дифракции рентгеновского излучения от нанокompозитной пленки Ag/PAN, полученной при 15 wt.%  $\text{AgNO}_3$  и 10 wt.% IN.

Третья схема реакций, так же как и первая, отвечает за зародышеобразование, рост наночастиц и полимеризацию мономера. Схема 2, вызывающая только рост полимерной цепи, может дать возможность контролировать морфологию пленок простым изменением содержания фотоинициатора в стартовой смеси. Вследствие этого была исследована морфология полученных нанокompозитных пленок Ag/PAN в зависимости от концентрации нитрата серебра и фотоинициатора в стартовой смеси.

На рис. 1 представлен характерный спектр дифракции рентгеновского излучения от нанокompозитов Ag/PAN. Широкий максимум при  $2\theta = 21^{\circ}$  связан с аморфной фазой PAN, в то время как острый пик при  $16^{\circ}$  соответствует рефлексу от орторомбического PAN с ориентацией (100) [18]. Другие пики ( $2\theta = 38, 44$  и  $65^{\circ}$ ) соответствуют кристаллическим плоскостям (111), (200) и (220) гранцентрированной кубической решетки серебра, которые согласуются со стандартными значениями и подтверждают восстановление и рост наночастиц Ag.

Изображения ПЭМ дают количественный анализ морфологии композитных пленок Ag/PAN. На рис. 2 отображена эволюция размера и плотности частиц в зависимости от концентрации  $\text{AgNO}_3$  в исходной смеси. Видно, что наночастицы серебра обладают квазисферической формой и достаточно однородно распределены в объеме полимера. Следует также отметить, что нановключения имеют относительно небольшой разброс по размеру (рис. 2, d).

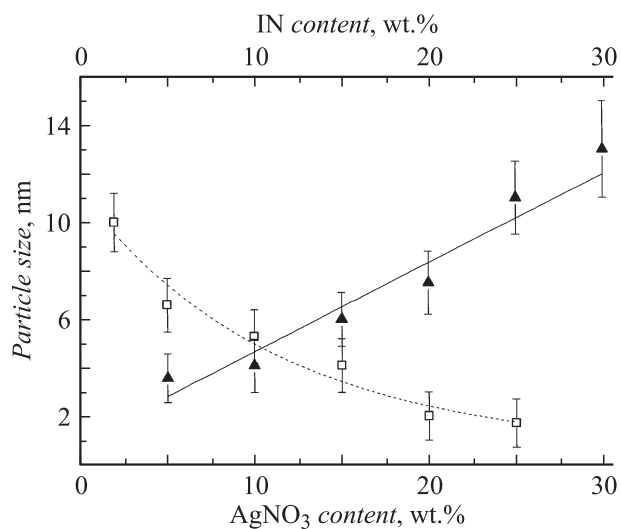
Кривая распределения характеризуется довольно узким симметричным максимумом, имеющим вид гауссоиды. PAN играет роль стабилизатора и тем самым предотвращает диффузию и агломерацию наночастиц. Это согласуется с данными ПЭМ, представленными в работах [18,19].



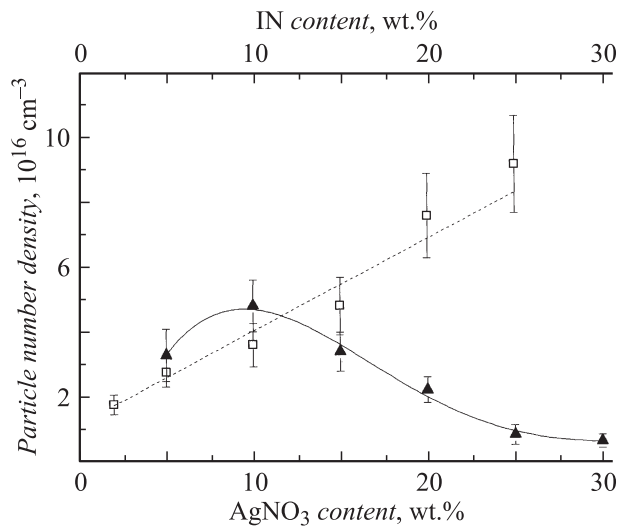
**Рис. 2.** Изображения ПЭМ нанокомпозитных пленок Ag/PAN, полученных при различных концентрациях AgNO<sub>3</sub>: 5 (a), 15 (b) и 25 wt.% (c). Распределение частиц по размеру (d) от композита Ag/PAN, полученного при 5 wt.% AgNO<sub>3</sub>. Содержание IN 15 wt.%.

Размер НЧ Ag растет при увеличении содержания нитрата серебра и постоянном количестве IN. При 5 wt.% AgNO<sub>3</sub> размер НЧ Ag составляет приблизительно 3.5 nm и возрастает примерно до 13 nm при 30 wt.% (содержание фотоинициатора 15 wt.%). Из приведенных выше химических реакций вытекает следующее: увеличение концентрации соли металла в исходной смеси ведет к повышению вероятности восстановления катионов Ag<sup>+</sup> и встраивания анионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в полимерную цепочку. Последнее приводит к образованию более пластичного полимера, снижая тем самым его стабилизирующие свойства. Известно, что большее количество зародышей может образовываться в реакционной системе с более высокой концентрацией AgNO<sub>3</sub> [19]. К тому же уменьшение стабилизирующих свойств полимера сопровождается снижением его вязкости, в результате чего растет диффузия серебра. Поэтому при повышении концентрации AgNO<sub>3</sub> наблюдается увеличение размера НЧ Ag, диспергированных в полиакрилонитриле, что представлено на рис. 3.

Зависимость плотности нановключений от количества AgNO<sub>3</sub> имеет немонотонный характер (закрашенные



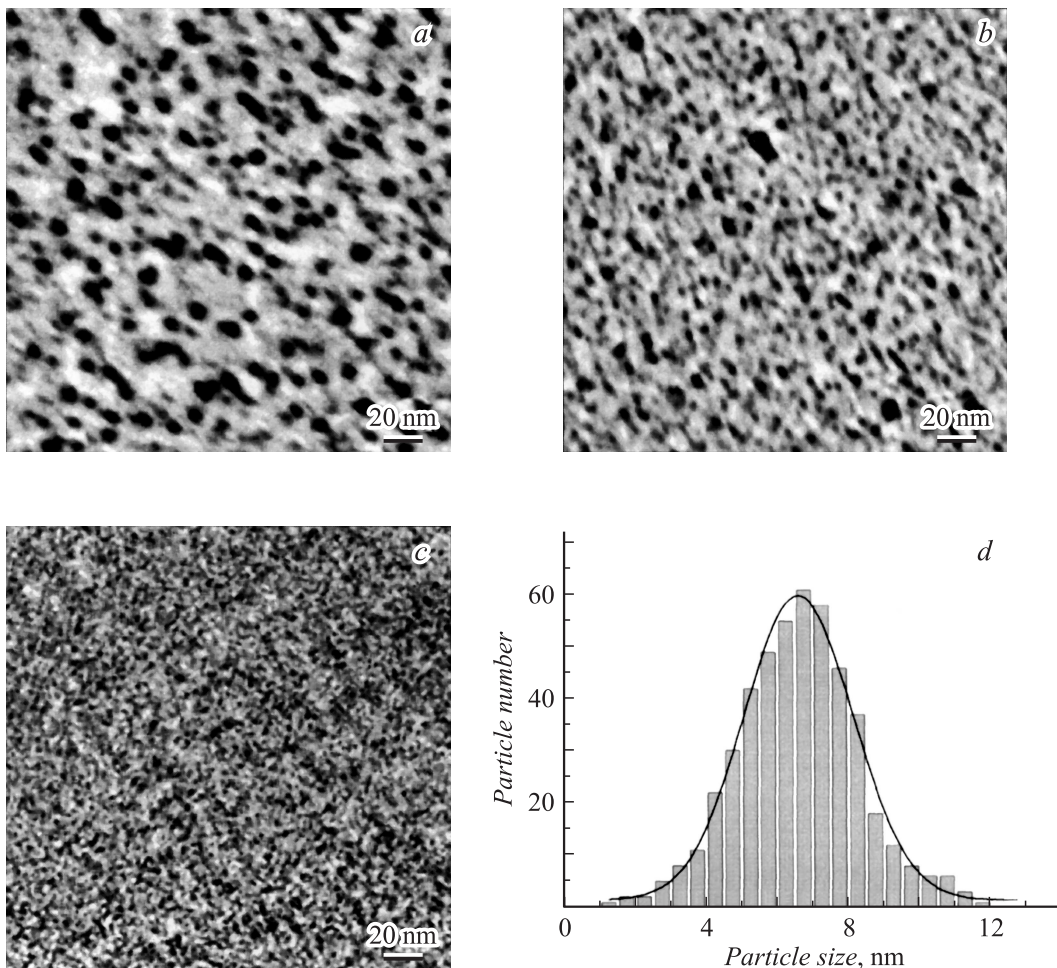
**Рис. 3.** Зависимость среднего размера НЧ Ag от концентрации AgNO<sub>3</sub> при 15 wt.% IN (▲) и от концентрации IN при 10 wt.% AgNO<sub>3</sub> (□).



**Рис. 4.** Зависимость плотности НЧ Ag от концентрации  $\text{AgNO}_3$  при 15 wt.% *IN* ( $\blacktriangle$ ) и от концентрации *IN* при 10 wt.%  $\text{AgNO}_3$  ( $\square$ ).

треугольники на рис. 4). При низкой концентрации нитрата серебра формируется малое количество зародышей, и вероятность объединения их в более крупные частицы невелика. Увеличение содержания  $\text{AgNO}_3$  до 10 wt.% вызывает рост не только размера частиц, но и их плотности. Напротив, при больших концентрациях соли металла роль коалесценции НЧ Ag возрастает, а их плотность соответственно падает. Этому способствуют огромное количество зародышей и низкая стабилизирующая способность полиакрилонитрила. Выше упоминалось, что встраивание анионов  $\text{NO}_3^-$  в полимерную цепочку вызывает уменьшение вязкости полимера и, следовательно, увеличение диффузии серебра. К тому же возрастание содержания  $\text{AgNO}_3$  более чем 25 wt.% вызывает появление конгломератов серебра в матрице PAN.

При повышении концентрации фотоинициатора (содержание  $\text{AgNO}_3$  фиксировано) наблюдается уменьшение размера частиц. На рис. 5 приведены изображения ПЭМ нанокompозитов Ag/PAN в зависимости от количе-



**Рис. 5.** Изображения ПЭМ нанокompозитных пленок Ag/PAN, полученных при различных концентрациях *IN*: 5 (a), 15 (b), 20 wt.% (c). Распределение частиц по размеру (d) от композита Ag/PAN, полученного при 5 wt.% *IN*. Содержание  $\text{AgNO}_3$  10 wt.%.

ства  $IN$  при 10 wt.%  $AgNO_3$  и кривая распределения нановключений металла по размеру для случая 5 wt.%  $IN$ . Частицы серебра также обладают квазисферической формой, однородно распределены в объеме полимера и имеют малый разброс по размеру, как и при изменении содержания  $AgNO_3$ .

При низких концентрациях  $IN$  (2 wt.%) размер НЧ  $Ag$  составляет примерно 10 nm и уменьшается до 1–2 nm при больших его количествах (20 и 25 wt.%). Результаты более наглядно представлены на рис. 3 и 4, где незакрашенными квадратами отражены зависимости среднего размера и плотности нановключений серебра от количества  $IN$  при 10 wt.%  $AgNO_3$  соответственно. Важно отметить, что наряду с уменьшением диаметра частиц при росте концентрации  $IN$  наблюдается увеличение их плотности. Такие результаты согласуются с ожидаемыми, поскольку повышение содержания фотоинициатора ведет к более быстрой полимеризации, а следовательно, к более быстрому увеличению вязкости матрицы и уменьшению диффузии серебра, приводящему к большему числу маленьких металлических нановключений.

Вычисление объемной доли металлического серебра (фактор заполнения,  $f$ ) в образцах выполнено при использовании уравнения (10):

$$f = V_{Ag}/V = 4/3\pi R^2\delta, \quad (10)$$

где  $V$  и  $V_{Ag}$  — объем полученного образца и всех включений металла, а  $R$  и  $\delta$  — радиус и плотность сферических наночастиц соответственно. Зависимости  $f$  от содержания  $AgNO_3$  и  $IN$  показаны на рис. 6.

Как уже говорилось ранее, при увеличении концентрации  $AgNO_3$  образуется большее количество зародышей, и согласно этому растет объемная доля металла в полимере. При высоком содержании фотоинициатора происходит очень быстрая полимеризация, и возможно „зашивание“ ионов  $Ag^+$  в полимерную сетку без

их дальнейшего восстановления, поэтому наблюдается уменьшение фактора заполнения с повышением количества  $IN$  в стартовой смеси.

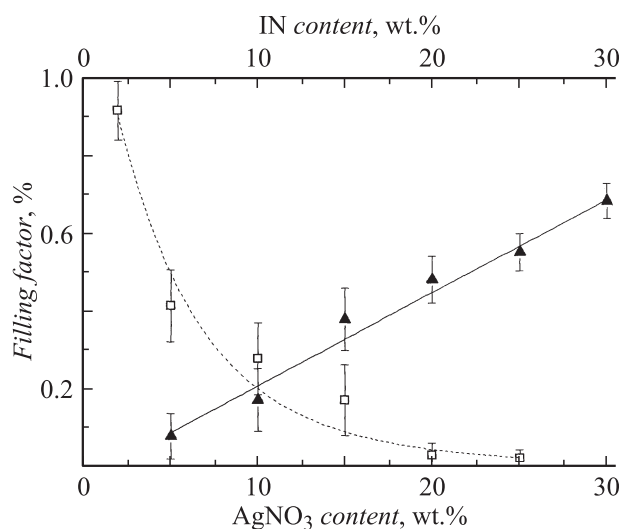
Таким образом, изменяя количество соли металла и фотоинициатора в смеси, можно контролировать плотность и размер частиц. Следует обратить внимание на то, что температура реакционной смеси тоже может влиять на морфологию частиц, изменяя постоянные скоростей реакций и коэффициенты диффузии. Присутствие УФ-фотоинициатора в смесях очень важно. Фактически в отсутствие фотоинициатора и при низких концентрациях нитрата серебра (меньше 15 wt.%) полимеризация акрилонитрила не происходит в течение приемлемого времени облучения (90 min). При большем количестве  $AgNO_3$  может произойти нежелательная кристаллизация непрореагировавшего нитрата серебра, поскольку растворимость соли в PAN ниже, чем в AN, что, вероятно, приводит к значительному увеличению рассеяния света. Также отметим, что нитрат серебра хорошо растворяется в акрилонитриле при комнатной температуре без использования других растворителей.

## Заключение

В работе показана возможность контроля морфологии наночастиц металла, диспергированных в полимере, полученных на стадии одновременных процессов полимеризации мономера и восстановления ионов металла. Метод фотополимеризации позволяет формировать наночастицы с малым разбросом по размеру, однородно распределенные в объеме полимера. Кинетику реакций полимеризации и восстановления можно контролировать использованием различного количества или соли металла, или фотоинициатора в стартовых смесях.

## Список литературы

- [1] Biswas A., Aktas O.C., Schürmann U. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. N 14. P. 2655–2657.
- [2] Convertino A., Capobianchi A., Valentini A. et al. // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15. N 13. P. 1103–1105.
- [3] Fan F.-R.F., Bard A.J. // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106. N 2. P. 279–287.
- [4] Ouyang J., Chu C.-W., Szmanda R. et al. // *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3. N 12. P. 918–922.
- [5] Du H., Chen H., Gong J. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 233. N 1–4. P. 99–104.
- [6] Schürmann U., Takele H., Zaporozhtchenko V. et al. // *Thin Solid Films.* 2006. N 2. P. 801–804.
- [7] Ederth J., Johnsson P., Niklasson G.A. et al. // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 68. N 15. P. 155 410–155 420.
- [8] Shenhar R., Norsten T.B., Rotello V.M. // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. N 6. P. 657–669.
- [9] Shiraihi Y., Toshima N. // *Collids Surface A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2000. Vol. 169. N 1–3. P. 59–66.
- [10] Maye M.M., Chun S.C., Han L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. N 18. P. 4958–4959.



**Рис. 6.** Зависимость фактора заполнения от концентрации  $AgNO_3$  при 15 wt.%  $IN$  (▲) и от концентрации  $IN$  при 10 wt.%  $AgNO_3$  (□).

- [11] *Dirix Y., Bastiaansen C., Caseri W.* et al. // *J. Mater. Sci.* 1999. Vol. 34. N 16. P. 3859–3866.
- [12] *Ghosh K., Maiti S.N.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. Vol. 3. N 3. 323–331.
- [13] *Schürmann U., Hartung W.A., Takele H.* et al. // *Nanotechnology.* 2005. Vol. 16. N 8. P. 1078–1082.
- [14] *Takele H., Jebril S., Strunskus T.* et al. // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. and Processing.* 2008. Vol. 92. N 2. 345–450.
- [15] *Martinu L., Biederman H.* // *Plasma Chem. and Plasma Processing.* 1985. Vol. 5. N 1. P. 81–87.
- [16] *Сменанов А.И.* // *ЖТФ.* 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 1–12.
- [17] *Liu H., Ge X., Ni Y.* et al. // *Radiation Phys. and Chem.* 2002. Vol. 61. N 1. P. 89–91.
- [18] *Zang Z., Zang L., Wang S.* et al. // *Polymer.* 2001. Vol. 42. N 19. P. 8315–8318.
- [19] *Zhang Z., Han M.* // *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. N 4. P. 641–643.