

05

Медьсодержащие нанокompозиты. Синтез и исследование состава

© К.В. Записис, А.С. Джумалиев, Н.М. Ушаков, И.Д. Кособудский

Саратовский государственный технический университет
Саратовское отделение института радиотехники и электроники РАН
E-mail: nmu@mail.saratov.ru

Поступило в Редакцию 22 октября 2003 г.

В окончательной редакции 22 января 2004 г.

Методом термического распада диацетата меди получены композиционные материалы, содержащие наночастицы меди в матрице полиэтилена высокого давления. С помощью метода рентгеновского фазового анализа проведено исследование фазового состава порошка синтезированного нанокompозита. Показано, что состав наночастиц зависит от их концентрации в матрице. По характерному уширению дифракционных пиков определены размеры наночастиц, которые находятся в интервале 10–25 nm.

В настоящее время внимание исследователей продолжают привлекать ультрадисперсные среды (УДС). В частности, в области разработки материалов огромный интерес представляют композиционные материалы с наноструктурной морфологией отдельных элементов. Благодаря уникальным свойствам УДС на основе металлополимеров находят широкое применение в радио- и оптоэлектронике в качестве магнитных [1–3], электропроводящих [4,5] и оптических сред [6–8]. Причем в зависимости от концентрации заполнения диэлектрической матрицы наночастицами металла, в частности железа, в электрофизических и оптических свойствах металлополимерных нанокompозитов могут наблюдаться изменения в широких пределах с проявлением квантово-размерных эффектов [9,10]. С точки зрения электропроводности наиболее интересны медьсодержащие нанокompозиты, свойства которых практически остаются не изученными.

Данная работа направлена на получение новых композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), содержащих наноразмерные частицы меди, а также исследование их химического состава.

Образцы композиционного материала получали по известной методике [1–3]. В качестве исходного соединения использовали одноводный диацетат меди $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O})$, термоспад которого осуществляли при $t = 250 \pm 5^\circ\text{C}$ в среде полимера. Образцы получены в виде порошков с различной концентрацией меди 3, 10, 20 и 40 mass.%.

Для исследования фазового состава образцов использовался метод рентгеновского фазового анализа. Порошки ПЭВД + Cu исследовали на дифрактометре „Дрон-4“ (Co- K_α) по стандартной методике. Размер частиц определяли из уравнения Дебая–Шеррера [11,12]:

$$D = 0.94\lambda / B \cos \theta,$$

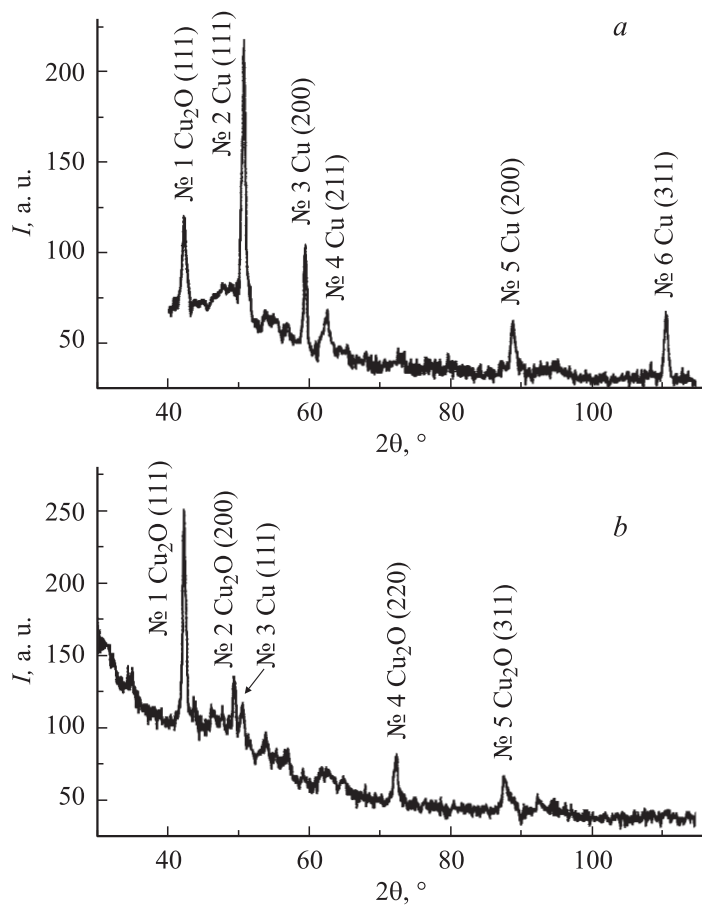
где λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — брэгговский угол, B — уширение пика. Уширение пика B вычисляется по формуле Уоррена [11]

$$B^2 = B_s^2 - B_0^2,$$

где B_s — полуширина пика измеряемого образца; B_0 — полуширина пика контрольного образца (в данном случае порошка Cu и Cu_2O в чистом виде без ПЭВД) с размером частиц не менее 100 nm.

Ряд работ [1–3,13] по исследованию фазового состава наночастиц железа в матрице полиэтилена, полученных по аналогичной методике, показал, что в среде полимера никогда не образуется чистая металлическая фаза. При малых концентрациях (1–10 mass.%) она дополняется фазой оксида, а при больших (20–50 mass.%) концентрациях — карбидной фазой. Причем при хранении на воздухе концентрация металлической фазы изменяется. Такое изменение объясняется высокой химической активностью железосодержащих наночастиц и способностью полиэтилена пропускать кислород и другие газы. Известно [11–13], что большинство УДС являются рентгеноаморфными структурами. Однако, как отмечено в работе [14], при размерах структурных элементов выше 10 nm наблюдаемые острые пики на рентгенограммах позволяют достаточно точно определить фазы.

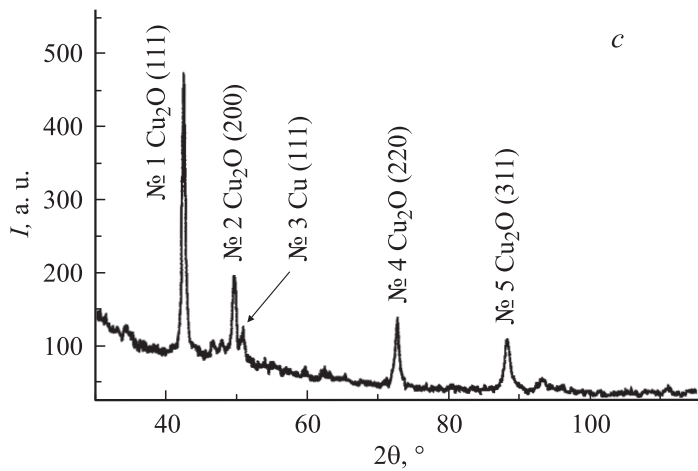
В настоящем эксперименте на рентгенограммах полученных образцов с малой концентрацией металла (ПЭВД + Cu 3 mass.%) наблюдались сильно размытые дифракционные пики, не имеющие четких максимумов. Однако положение двух наиболее ярко выраженных пиков в областях $2\theta = 42.55$ и 50.73 позволило отнести их, по данным карт ASTM, к оксиду меди (I) — Cu_2O и металлической меди — Cu.



Рентгеновские спектры медьсодержащих нанокomпозитов: *a* — ПЭВД + Cu 10 mass.%; *b* — ПЭВД + Cu 20 mass.%; *c* — ПЭВД + Cu 40 mass.%.

В целом размытость дифракционных максимумов свидетельствует о том, что при такой малой концентрации металла материал является рентгеноаморфным и в нем присутствуют объекты с размерами, не превышающими 10 nm.

Увеличение концентрации металла до 10 mass.% приводит к появлению всех характерных для меди пиков. На рисунке, *a* приведены



Продолжение рисунка.

рентгеновские спектры с отмеченными дифракционными пиками для металлической фазы меди: пик № 2 — $d_{hkl} = 2.085$ (111); пик № 3 — $d_{hkl} = 1.803$ (200); пик № 4 — $d_{hkl} = 1.735$ (211); пик № 5 — $d_{hkl} = 1.277$ (220); пик № 6 — $d_{hkl} = 1.087$ (311). При этом наблюдаемый пик № 1 ($d_{hkl} = 2.484$ (111)) можно отнести к Cu_2O . Это объясняется тем, что на поверхности медных агрегатов частично присутствуют фрагменты оксида меди (I). Происходит формирование так называемой „reach“-структуры [10], когда металлическая фаза сосредоточивается внутри агрегата (частицы) и покрывается оксидной оболочкой.

Дальнейшее увеличение концентрации металла до 20 mass.% (см. рисунок, *b*) и 40 mass.% (см. рисунок, *c*) приводит к появлению дополнительных пиков, характерных для Cu_2O . При этом наблюдается отсутствие пиков, характерных для меди, за исключением пика с малой интенсивностью при $2\theta = 50.80^\circ$, что не противоречит выше изложенному утверждению. Для образцов медьсодержащих нанокмозитов полученные дифракционные пики соответствовали следующим значениям межплоскостных расстояний d_{hkl} : образец ПЭВД + Cu 20 mass.% — пик № 1 — $d_{hkl} = 2.479$ (111); пик № 2 — $d_{hkl} = 2.144$ (200); пик № 4 — $d_{hkl} =$

= 1.513 (220); пик № 5 — $d_{hkl} = 1.290$ (311); образец ПЭВД + Cu 40 mass.% — пик № 1 — $d_{hkl} = 2.462$ (111); пик № 2 — $d_{hkl} = 2.131$ (200); пик № 4 — $d_{hkl} = 1.509$ (220); пик № 5 — $d_{hkl} = 1.285$ (311).

Средний размер частиц D , рассчитанный из рентгенограмм по характерному уширению дифракционных пиков для образцов ПЭВД + Cu 10, 20 и 40 mass.%, составил для ПЭВД + Cu 10 mass.% — $D_1 = 11 \pm 2$ nm для ПЭВД + Cu 20 mass.% — $D_2 = 14 \pm 2$ nm и для ПЭВД + Cu 40 mass.% — $D_3 = 24 \pm 2$ nm соответственно.

Таким образом, в работе были получены новые медьсодержащие нанокompозиты и исследован их химический состав. На основе рентгенофазового анализа проведены оценки размеров наночастиц и их качественного состава в зависимости от их концентрации в матрице ПЭВД. Обнаружено, что с увеличением концентрации от 3 до 40 mass.% средний размер частиц достигает 24 ± 2 nm, а толщина слоя оксида меди (I) увеличивается настолько, что на рентгенограмме образца ПЭВД + Cu 40 mass.% обнаружить пики, характерные для металлической меди, не удается.

Список литературы

- [1] Губин С.П. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. С. 655.
- [2] Кособудский И.Д. // Высокомолекулярные соединения. 1985. Т. 27А. № 4. С. 689.
- [3] Козинкин А.В. и др. // Изв. РАН. Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 5. С. 678.
- [4] Кислов В.В., Колесов В.В., Таранов И.В. // Радиотехника и электроника. 2002. Т. 47. № 11. С. 1385–1390.
- [5] Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К. и т.д. // Вестн. Моск. ун-та. 2001. Сер. 2. Химия. Т. 42. № 5. С. 325–331.
- [6] Kummel S., Andrae K., Reinhard P.-G. // Appl. Phys. 2001. V. B 73. P. 293–297.
- [7] Sershen S.R., Westcott S.L., West J.L., Halas N.J. // Appl. Phys. 2001. V. B 73. P. 379–381.
- [8] Del Fatti N., Vallee F. // Appl. Phys. 2001. V. 73. P. 383–390.
- [9] Ушаков Н.М., Запис К.В., Кособудский И.Д. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 22. С. 29–32.
- [10] Ушаков Н.М., Кочубей В.И., Запис К.В., Кособудский И.Д. // Оптика и спектроскопия. 2004. В. 5.
- [11] Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах: М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.

- [12] *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ: М.: Изд-во МГУ, 1976. 160 с.
- [13] *Кособудский И.Д., Севостьянов В.П., Юрков Г.Ю.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. В. 1.
- [14] *Юрков Г.Ю., Козинкин А.В., Недосейкина Т.И.* и др. // Изв. РАН. Неорганические материалы. 2001. № 11.