

06

Структура и оптические свойства нанокompозитов серебро/полиакрилонитрил

© М.А. Кудряшов,¹ А.И. Машин,¹ А.В. Нежданов,¹ А.А. Логунов,¹ Т.А. Грачева,¹
Т.А. Кузьмичева,¹ G. Chidichimo,² G. De Filipo²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

² Department of Chemistry, University of Calabria, P. Bucci-15c,
87036 Rende (CS), ITALY

e-mail: Kudryashov@phys.unn.ru

(Поступило в Редакцию 3 ноября 2015 г.)

Методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами показано, что в нанокompозитах серебро/полиакрилонитрил, синтезированных с помощью фотополимеризации смеси нитрата серебра, акрилонитрила, и фотоинициатора, формируются наночастицы серебра размерами от 5 до 11 nm. Изучены оптические свойства нанокompозитов в зависимости от условий получения. На спектрах поглощения в области длин волн 420–450 nm обнаружен максимум, связанный с поверхностным плазмонным резонансом от наночастиц серебра. Инфракрасные спектры нанокompозитов подтверждают формирование полиакрилонитрила в процессе фотополимеризации мономера. Образование нановключений металла в полимерной матрице приводит к усилению интенсивности фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света полиакрилонитрила.

Введение

Композитные среды на основе наночастиц металла, диспергированных в диэлектрической матрице, могут использоваться в нанофотонике, оптоэлектронике, медицине, в катализе, для хранения информации, а также в поверхностно-усиленном рамановском рассеянии [1–6]. При практическом применении от нанокompозитов требуется повышенная химическая стойкость и оптическая однородность. Для массового производства таких структур необходим простой метод изготовления при относительно низких температурах. УФ-индуцированная полимеризация мономера при одновременном восстановлении солей или комплексов металлов, растворенных в мономере, хорошо подходит для синтеза металлополимерных нанокompозитов. Данный способ характеризуется низкими температурными условиями, достаточно высокими скоростями полимеризации и не требует введения дополнительных растворителей и восстановителей.

Повышенный интерес проявляется к оптическим свойствам нанокompозитов металл/полимер [7,8]. Наличие наночастиц серебра, золота и меди в диэлектрических матрицах дает сильные полосы электронного поглощения в видимой области спектра. К тому же внедрение таких наночастиц в активные среды ведет к существенному усилению в них эффективности оптических процессов, таких как люминесценция, комбинационное рассеяние света и т.д. Физической причиной данного эффекта является существование поверхностных плазмонов на металлических частицах. Взаимодействие электромагнитного поля оптического диапазона с нановключениями металла приводит к специфическим плазмонным резонансам, ответственным за поглощение падающего

света и эффект усиления локального поля. Особенности этих явлений определяются геометрией наночастиц, их структурой, а также зависят от оптических свойств матрицы. Исследование структуры нанокompозитов металл/полимер и ее влияния на оптические свойства являются важной задачей.

В настоящей работе мы приводим результаты исследований структуры методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ), а также оптических свойств методами спектроскопии в видимой и ИК области, фотолюминесценции (ФЛ), комбинационного рассеяния света (КРС) нанокompозитов серебро/полиакрилонитрил (Ag/ПАН), синтезированных с помощью фотополимеризации при различных концентрациях AgNO_3 и фотоинициатора (ФИ) в исходных смесях.

1. Экспериментальная часть

Нанокompозитные пленки Ag/ПАН были изготовлены методом фотополимеризации раствора нитрата серебра в акрилонитриле (АН) в присутствии фотоинициатора 2,2-диметокси-1,2-дифенилэтан-1-она. После смешивания мономера ФИ и AgNO_3 смесь помещалась между двумя стеклами и облучалась УФ светом с $\lambda = 365 \text{ nm}$ в течение 90 min. При получении варьировала концентрация исходных компонентов. Более подробное описание синтеза нанокompозитов приведено в работе [9].

Спектры малоуглового рассеяния регистрировались с помощью автоматизированного комплекса для сбора и обработки информации, созданного на базе установки КРМ-1. Коллимация первичного пучка осуществлялась по схеме Кратки, излучение CuK_α ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), монокроматизированное с помощью Ni-фильтра. Данный

комплекс позволяет регистрировать интенсивность рассеянного излучения $I(s)$ с заданной точностью в заданном интервале углов φ . Проводя интегральное преобразование кривых $I(s)$ (s — модуль вектора рассеяния, $s = \frac{2\pi \sin \varphi}{\lambda}$), можно вычислить ряд структурных характеристик наночастиц: средний размер R , распределение по размерам $P(R)$ и др. [10].

Поглощение нанокompозитных пленок было получено из спектров пропускания, измеренных на спектрофотометре Cary 5000 в диапазоне 300–800 nm с шагом 1 nm и временем накопления 0.1 s. Комбинационное рассеяние и фотолюминесценция снимались на комплексе рамановской спектроскопии NTEGRA Spectra производства компании NT-MDT (г. Зеленоград). Возбуждение осуществлялось лазерами с длинами волн 473 и 632.8 nm для ФЛ и КРС соответственно. Излучение фокусировалось 20x объективом с апертурой 0.95. Мощность несфокусированного лазерного излучения, измеряемая с помощью кремниевого фотодетектора 11PD100-Si (Standa Ltd), составляла 0.1–5 mW. Спектры КРС и ФЛ образцов были получены в схеме на отражение в интервале 4000–400 cm^{-1} с шагом 6 cm^{-1} и 474–814 nm с шагом 0.3 nm соответственно. ИК спектры на пропускание в диапазоне 4000–400 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} снимались на ИК фурье спектрометре Spectrum BX II. Все спектры были получены при комнатной температуре.

2. Результаты и их обсуждение

Нанокompозитные пленки Ag/ПАН, полученные при различном соотношении исходных компонент, дают достаточно интенсивное рассеяние рентгеновских лучей в область малых углов, обусловленное наночастицами серебра, сформировавшимися в полимерной матрице. Характерные угловые зависимости $I(s)$ в координатах $\lg(I)$ от $\lg(s)$ приведены на рис. 1, *a*. Как свидетельствуют результаты вычислений, нановключения имеют форму, близкую к сферической (фактор формы меньше 1), и представляют собой полидисперсную систему с достаточно узким распределением по размерам $P(R)$, лежащем в интервале примерно 5–11 nm (примеры кривых $P(R)$ показаны на рис. 1, *b*). В зависимости от условий синтеза меняется положение максимума и форма кривых $P(R)$. Установлено, что с ростом содержания AgNO_3 в исходной смеси распределения по размерам показывают увеличение среднего размера наночастиц. Эти данные согласуются с полученными ранее результатами ПЭМ [9], где обнаружена аналогичная зависимость. Некоторые отличия в значениях R могут быть связаны с тем, что в ПЭМ средний размер определяется по дискретным выборкам, а в методе РМУ получают интегральную информацию, усредненную по обрабатываемому объему.

На рис. 2 представлены спектры поглощения в видимом диапазоне от композитных пленок. На спектрах

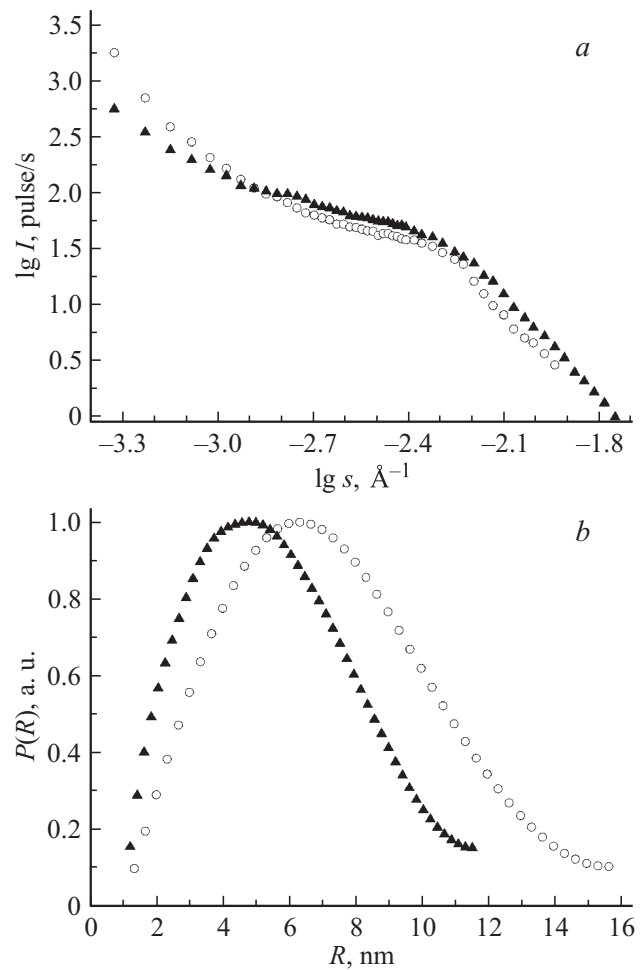


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния (*a*) и распределения частиц по размерам (*b*) нанокompозитов Ag/ПАН, полученных при 5 (▲) и 25 (○) wt.% AgNO_3 . Содержание ФИ 15 wt%.

отчетливо виден максимум в области 420–450 nm, который принято связывать с поверхностным плазмонным резонансом от наночастиц серебра, имеющих сферическую форму [11]. Относительно узкие и симметричные полосы плазмонного резонанса свидетельствуют об однородном распределении частиц в полимере и маленьком разбросе по размерам. При повышении концентрации AgNO_3 в исходной смеси на спектрах наблюдается красный сдвиг полосы поглощения (рис. 2, *a*), указывая на увеличение размера нановключений в полимерной матрице. С возрастанием содержания ФИ в исходной смеси обнаруживается сильное увеличение интенсивности максимума (рис. 2, *b*), что свидетельствует о росте количества наночастиц в полимере, дающих общий вклад в поверхностный плазмонный резонанс. При этом положение пика смещается в коротковолновую область, что говорит об уменьшении размера наночастиц Ag, диспергированных в полиакрилонитриле. Полученные спектры поглощения хорошо согласуются с кривыми РМУ и данными ПЭМ [9].

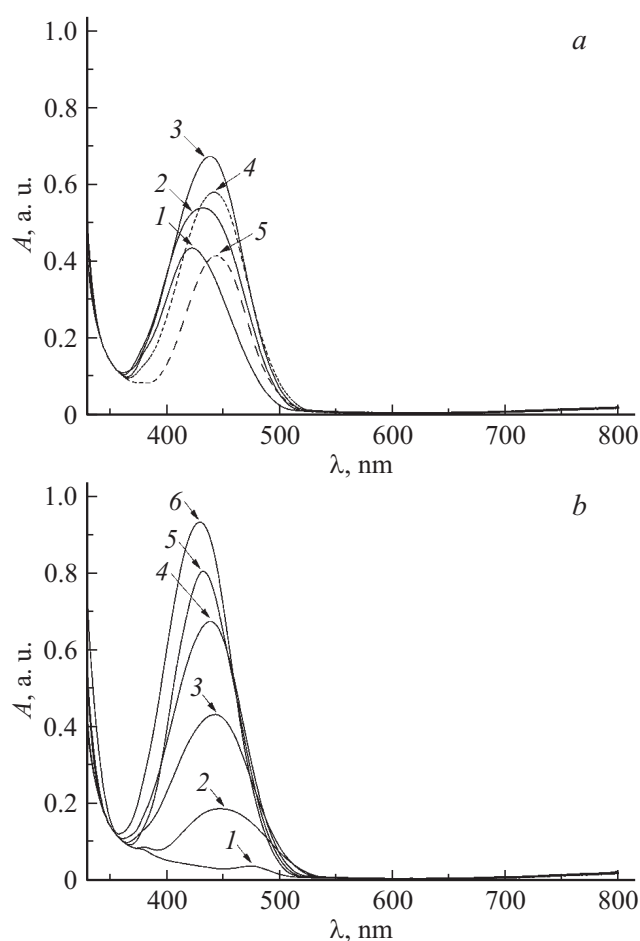


Рис. 2. Спектры поглощения нанокompозитов Ag/ПАН, полученных при 15 wt.% ФИ с разной концентрацией нитрата серебра (а), wt.%: 1 — 2, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20 и при 10 wt.% AgNO₃ с разной концентрацией ФИ (б), wt.%: 1 — 2, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20, 6 — 25.

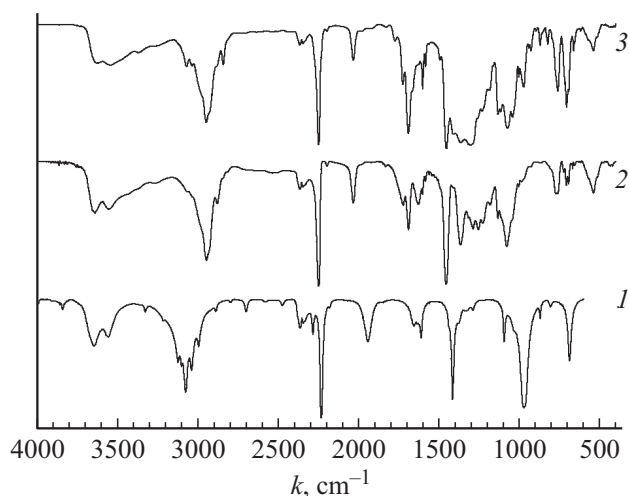


Рис. 3. ИК спектры АН (1), ПАН (2) и нанокompозита Ag/ПАН (3), полученного из смеси с 10 wt.% AgNO₃ и 15 wt.% ФИ.

На рис. 3 показаны ИК спектры пропускания чистого АН, ПАН, полученного фотополимеризацией, и нанокompозита Ag/ПАН, полученного при 10 wt.% AgNO₃ и 15 wt.% ФИ в исходной смеси. Появление на спектре нанокompозитов полос поглощения при 3000–2900 см⁻¹ и 1454 см⁻¹ (валентные и деформационные колебания связи СН соответственно), а также смещение минимумов от связи C≡N с 2230 к 2245 см⁻¹ указывает на полимеризацию АН. Кроме минимумов от ПАН наблюдаются полосы поглощения в области 1435–1260 и 820 см⁻¹ от связи NO₂. Данные полосы возникают вследствие диссоциации AgNO₃ в АН при изготовлении исходной смеси.

Полосу поглощения при 2030 см⁻¹ в работе [12] объясняют взаимодействием ионов серебра с группами –CN полиакрилонитрила (Ag–CN). Однако в нашем случае она проявляется как в нанокompозитах Ag/ПАН, так и в ПАН без наночастиц серебра. Поэтому уместно отнести поглощение в этой области к C=N связи кетениминных групп, образование которых возможно в нашей системе [13].

В ИК спектрах нанокompозитов отдельно следует выделить полосу поглощения при 970 см⁻¹, которая соответствует двойной связи C=C в акрилонитриле. В данном случае она характеризует присутствие не вступившего в реакцию полимеризации мономера в нанокompозитах Ag/ПАН, который играет роль пластификатора синтезируемых пленок. Интенсивность этой полосы сильно зависит от концентрации AgNO₃ и ФИ в исходной смеси (рис. 4). С увеличением содержания нитрата серебра в смеси глубина минимума на спектре растет. Напротив, с ростом концентрации ФИ полоса поглощения уменьшается. Таким образом, повышение содержания AgNO₃ в исходной смеси „препятствует“ полимеризации АН, и нанокompозит получается более пластичным, а при увеличении концентрации ФИ мы получаем более хрупкую пленку. Следовательно, при варьировании содержания AgNO₃ и ФИ в исходной смеси изменяется вязкость полимерной матрицы, а значит и коэффициент диффузии серебра в ней. Этим мы контролируем размер и плотность наночастиц серебра. Данный эффект наблюдался нами в ранних исследованиях морфологии нанокompозитов Ag/ПАН с помощью ПЭМ [9].

При детальном изучении полосы поглощения от связи C≡N при 2245 см⁻¹ выявлено, что ее форма зависит от содержания AgNO₃ в исходной смеси. А именно с увеличением концентрации нитрата серебра со стороны высоких волновых чисел у этой полосы появляются побочные минимумы. Данный факт объясняется возможным образованием комплекса нитрата серебра с CN-связью мономера и полимера [14], что, вероятно, препятствует формированию наночастиц серебра.

Исследование ФЛ нанокompозитов Ag/ПАН показало наличие широкого максимума в области 560 nm, интенсивность которого сильно зависит от концентрации компонентов в исходной смеси. Согласно рабо-

те [15], данный максимум относится к „универсальной“ флуоресценции ПАН, подверженного деградации. На рис. 5, *a* показаны спектры фотолюминесценции

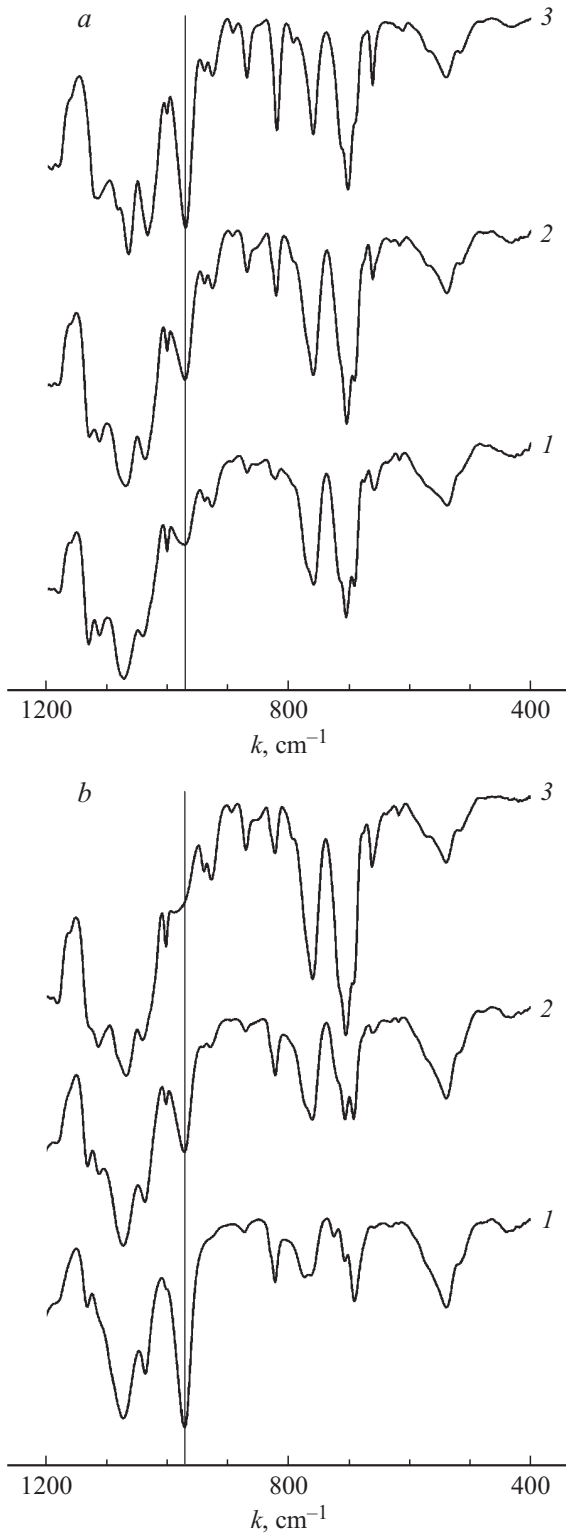


Рис. 4. ИК спектры нанокомпозитов Ag/ПАН, полученных при 15 wt.% ФИ с разной концентрацией AgNO_3 (*a*), wt.%: 1 — 5, 2 — 15, 3 — 25 и при 10 wt.% AgNO_3 с разной концентрацией ФИ (*b*), wt.%: 1 — 2, 2 — 5, 3 — 20.

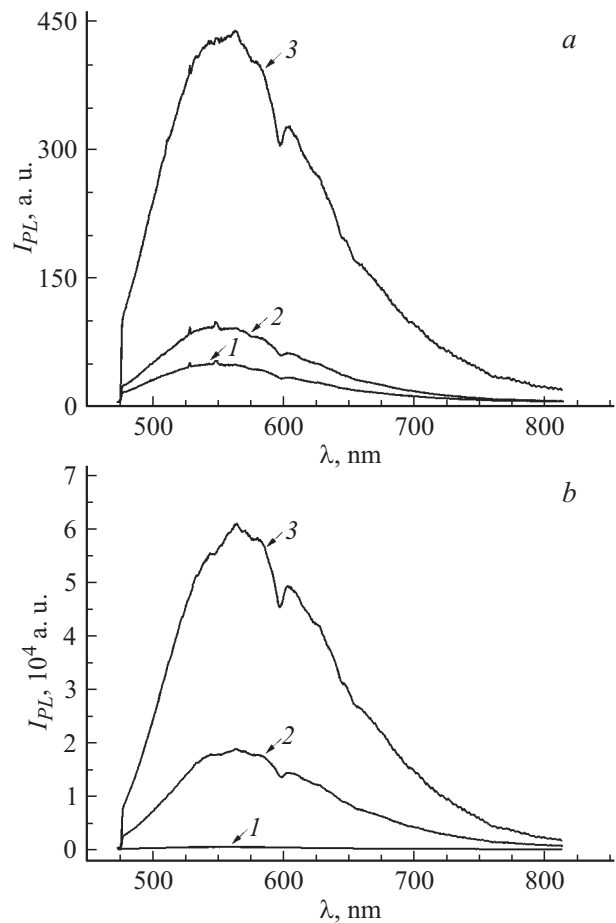


Рис. 5. Спектры ФЛ ПАН (*a*) при разной концентрации ФИ, wt.%: 1 — 0.5, 2 — 2, 3 — 15 и нанокомпозитов Ag/ПАН (*b*) при 15 wt.% ФИ с разной концентрацией AgNO_3 , wt.%: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 25.

ПАН, полученного фотополимеризацией при различном содержании фотоинициатора в мономере. С увеличением концентрации ФИ интенсивность ФЛ возрастает. Добавление в исходную смесь 2 wt.% AgNO_3 приводит к резкому скачку (примерно в 41 раз) интенсивности ФЛ в получаемых образцах (рис. 5, *b*), как результат формирования в полимерной матрице нановключений серебра. Как известно [16], внедрение наночастиц металла в активную среду ведет к существенному усилению эффективности люминесценции вследствие существования поверхностных плазмонов. С дальнейшим увеличением концентрации AgNO_3 интенсивность ФЛ возрастает из-за роста объемной доли серебра в полиакрилонитриле (центров локального усиления поля).

Измерение спектров КРС осуществлялось при возбуждении лазером на длине волны 632.8 nm с целью избежать паразитного влияния ФЛ. На рис. 6, *a* представлены спектры КРС от ПАН, полученного при 0.5 и 15 wt.% фотоинициатора в исходной смеси. На спектрах три характерных пика при 3000–2900, 2244 и 1455 cm^{-1} ,

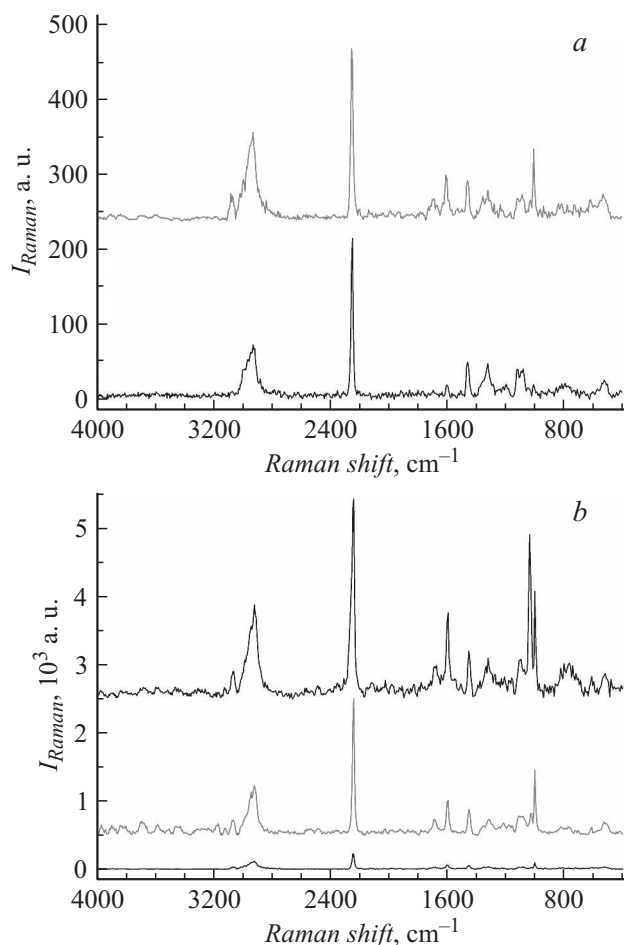


Рис. 6. Спектры КРС ПАН (а) при разной концентрации ФИ, wt.%: 1 — 0,5, 2 — 15 и нанокompозитов Ag/ПАН (b) при 15 wt.% ФИ с разной концентрацией AgNO₃, wt.%: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 25.

принадлежащие валентным колебаниям связи СН, валентным колебаниям связи C≡N и деформационным колебаниям связи СН соответственно. Положения данных максимумов хорошо согласуется с результатами ИК спектроскопии. Кроме того, на спектрах наблюдаются пики при 1003, 1597, 1690 и 3070 см⁻¹, которые слабо проявляются при 0,5 wt.% фотоинициатора в исходной смеси и возрастают с его увеличением. Можно предположить, что эти пики связаны с присутствием продуктов распада ФИ.

В присутствии наночастиц серебра в полимере (рис. 6, b) происходит резкое увеличение интенсивности спектров (примерно в 8 раз). Повышение интенсивности спектров коррелирует с ростом содержания AgNO₃ в исходной смеси, а следовательно, и с увеличением объемной доли нановключений в полимерной матрице [9]. Наблюдаемый эффект можно связать с явлением поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (гигантского комбинационного рассеяния света). С ростом концентрации AgNO₃ интенсивность КРС возрастает, как и интенсивность ФЛ. Не столь суще-

ственное увеличение интенсивности спектров по сравнению с литературными данными [17], вероятно, связано с небольшой объемной долей наночастиц серебра в полимере (до 1%) [9]. Так же на спектрах КРС нанокompозитов Ag/ПАН появляется пик при 1039 см⁻¹ от связи NO₂, вследствие диссоциации AgNO₃ в АН при изготовлении исходной смеси, как и в случае ИК спектров.

3. Заключение

Исследование нанокompозитных пленок методом РМУ подтверждает формирование в полимерной матрице наночастиц серебра сферической формы. Спектры поглощения в видимом диапазоне нанокompозитов Ag/ПАН показали наличие характерного максимума в области 420–450 nm, связанного с поверхностным плазмонным резонансом от наночастиц серебра. Положение данного максимума хорошо согласуется с результатами ПЭМ. ИК спектры от нанокompозитов указывают на образование полиакрилонитрила в процессе полимеризации мономера. Однако в нанокompозитах присутствует не вступивший в реакцию полимеризации акрилонитрил, играющий роль пластификатора. Выявленные пики на спектрах КРС хорошо согласуются с данными ИК спектроскопии. Обнаруженное усиление интенсивности фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света в 41 и 8 раз соответственно связано с существованием поверхностных плазмонов в наночастицах серебра.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 2014/134 (проект 1958) на 2014–2016 гг.

Список литературы

- [1] Shenhar R., Norsten T.B., Rotello V.M. // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. N 6. P. 657–669.
- [2] Kamat P.V. // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106. N 32. P. 7729–7744.
- [3] Porel S., Ramakrishna D., Hariprasad E., Dutta Gupta A., Radhakrishnan T.P. // *Curr. Sci.* 2011. Vol. 101. N 7. P. 927–934.
- [4] Hariprasad E., Radhakrishnan T.P. // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16. N 48. P. 14378–14384.
- [5] Kang M., Chung K., Baeg K.-J., Kim D.H., Kim C. // *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 106. N 4. P. 043302.
- [6] Tao A., Kim F., Hess C., Goldberger J., He R., Sun Y., Xia Y., Yang P. // *Nano Lett.* 2003. Vol. 3. N 9. P. 1229–1233.
- [7] Liu X., Matsumura K., Tomita Y., Yasui K., Kojima K., Chikama K. // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. N 7. P. 073102.
- [8] Karthikeyan B. // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. N 8. P. 084311.
- [9] Кудряшов М.А., Машин А.И., Тюрин А.С., Федосов А.Е., Чидичимо Г., Де Фильо Г. // *ЖТФ.* 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 95–100.

- [10] Саломатина Е.В., Кузьмичева Т.А., Мочалова А.Е., Грачева Т.А., Смирнова Л.А., Бобров А.А., Бугрова М.Л. // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 11–12. С. 53–57.
- [11] Machulek J.A., De Oliveira H.P.M., Gehlen M.H. // Photochem. Photobiol. Sci. 2003. Vol. 2. N 9. P. 921–925.
- [12] Liu H., Ge X., Ni Y., Ye Q., Zhang Z. // Radiat. Phys. Chem. 2001. Vol. 61. N 1. P. 89–91.
- [13] Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Э.Ф. Олейника. М.: Химия, 1976. 472 с.
- [14] Janz G.J., Tait M.J., Meier J. // J. Phys. Chem. 1967. Vol. 71. N 4. P. 963–968.
- [15] Гачковский В.Ф. // Высокомолек. соед. 1970. Т. 12. № 6. С. 411–413.
- [16] Peng J., Xu X., Tian Y., Wang J., Tang F., Li L. // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105. N 17. P. 173 301.
- [17] Gopinath A., Boriskina S.V., Reinhard B.M., Negro L.D. // Opt. Express. 2009. Vol. 17. N 5. P. 3741–3753.