

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛЕЙ ZnO, CeO<sub>2</sub> И Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© 2011 А. С. Шапоров, А. С. Ванецев, Д. П. Кирюхин, М. Н. Соколов, В. М. Бузник

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т 31, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 01.03.2011 г.

**Аннотация.** Разработан новый метод синтеза полимерных нанокомпозитов с использованием золей оксидов металлов (цинка, церия, гадолиния) в гептане в качестве прекурсоров. Показано, что использование неполярных полимерных прекурсоров позволяет получать композиты с равномерным распределением частиц наполнителя в матрице. Внедрение в полимер наночастиц ZnO и CeO<sub>2</sub> приводит к долговременной стабилизации оптических характеристик последних.

**Ключевые слова:** наноматериалы, композиты, синтез.

### ВВЕДЕНИЕ

Уменьшение размера частиц полупроводниковых материалов до уровня, соответствующего проявлению квантоворазмерных эффектов, приводит к значительному изменению их свойств, в частности, электрофизических и оптических [1]. В связи с этим в настоящее время все большее внимание уделяется разработке методов синтеза неагрегированных наночастиц полупроводников, в том числе, в форме золей, стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ) [2, 3]. Вместе с тем, для практического использования часто требуются полупроводниковые тонкопленочные (2D-системы) или объемные материалы (3D-системы). Отметим, что выделение коллоидных частиц, даже имеющих на поверхности защитную оболочку ПАВ, из растворов часто приводит к потере квантоворазмерных эффектов вследствие агрегации [4]. В связи с этим, оптимальными для целого ряда применений (оптических, магнитных, трибологических и т. д.) представляются материалы, в которых индивидуальные наночастицы равномерно распределены в инертной матрице. Помимо прочего, создание таких материалов позволяет кардинально решить проблему агрегативной устойчивости и стабильности физико-химических характеристик наночастиц. В настоящей работе впервые предложены методы получения функциональных полимерных (фторполимерных, полиметилметакрилатных) нанокомпозитов с применением золей оксидов металлов.

Использование наночастиц неорганических оксидов в качестве наполнителей может способ-

ствовать увеличению износостойкости полимеров. Нанодисперсные оксиды различных элементов (Zn, Ce, Gd) были использованы с целью проверки универсальности предлагаемой методики получения композитов, а также с целью получения функциональных композитов с различающимися свойствами. Действительно, выбранные в качестве объектов оксиды цинка и церия принадлежат к классу широкозонных полупроводников, ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) которых составляет 3.37 и 3.15 эВ, соответственно, что обеспечивает эффективное поглощение этими материалами света УФ диапазона ( $\lambda < 370$  нм) и позволяет использовать их для получения полимеров, стойких к УФ-деградации. Использование в данной работе и ZnO, и CeO<sub>2</sub> было обусловлено тем, что более дешевый оксид цинка является фотокатализатором [5] и под действием света УФ-диапазона способен взаимодействовать с полимерной матрицей, в то время как диоксид церия в нанодисперсном состоянии фотокаталитической активностью не обладает [6, 7] и, следовательно, не будет приводить к разрушению полимера. В свою очередь, использование оксида гадолиния в качестве наполнителя в политетрафторэтилене (ПТФЭ) представляет интерес вследствие наличия у него магнитных свойств [8], а также микроморфологии использованного образца, существенно отличающейся от микроморфологии образцов оксидов цинка и церия.

Таким образом, целью настоящей работы стало создание методики синтеза нанокомпозитов на основе наночастиц оксидов металлов (цинка, це-

рия, гадолиния), распределенных в полимерной матрице, и исследование их морфологии и оптических характеристик.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез золь оксидов цинка, церия и гадолиния в гептане, использованных для получения наноконкомпозитов, осуществляли по методике, аналогичной описанной ранее [9]. Для синтеза ZnO смесь 600 мг Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 20 мл олеиламина, 2 мл олеиновой кислоты и 2 мл дифенилового эфира выдерживали при 200 °С в течение 1 ч. Синтез CeO<sub>2</sub> проводили из 850 мг Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 20 мл олеиламина и 2 мл дифенилового эфира при 320 °С в течение 1 ч. Для синтеза золь Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждали гидроксид гадолиния из 800 мг Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3.6H<sub>2</sub>O в пятикратном мольном избытке аммиака, полученный осадок трехкратно промывали дистиллированной водой с последующим центрифугированием, после чего смешивали с 20 мл олеиламина, 6 мл олеиновой кислоты и 2 мл дифенилового эфира, нагревали до 300 °С и выдерживали в течение 1 ч.

Концентрации синтезированных таким образом золь ZnO, CeO<sub>2</sub> и Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, определенные методом гравиметрии, составили 15, 25 и 40 г/л, соответственно. Для очистки золь и выделения наночастиц, как и для CeO<sub>2</sub> и ZnO, применяли методику замены растворителя (в качестве пары растворителей использовали гептан и ацетон).

Для получения композитов (оксид металла)/полиэтилметакрилат 1 мл раствора этилметакрилата добавляли к золю, содержащему 200 мкг CeO<sub>2</sub>, ZnO либо Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Затем к полученной смеси в качестве инициатора полимеризации добавляли смесь полиэтилметакрилата и пероксида бензоила, в результате чего происходила быстрая (несколько десятков секунд) полимеризация этилметакрилата.

Синтез композитов оксидных наночастиц с фторполимером проводили с использованием раствора теломеров ТФЭ (650 г/моль), полученного по методу [10]. К 1 мл раствора теломеров ТФЭ (ТТФЭ) в гептане добавляли аликвоты золь оксидов металлов в гептане, содержащих 200 мкг оксида. Полученную смесь гомогенизировали и затем подвергали термической обработке при 150 °С в течение 5—15 минут. При нагревании растворитель (гептан) испарялся, и происходило образование твердого композита.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku D/Max 2500 (Cu<sub>Kα</sub> излучение). Микромор-

фологию образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ (увеличение до ×500000), фазовый состав образцов определяли методом электронной дифракции (ЭД).

Для регистрации спектров оптического поглощения жидких и твердых образцов использовали спектрометр OceanOptics QE-65000 в геометрии пропускания и диффузного рассеяния, соответственно. Образец сравнения представлял собой кварцевую кювету, заполненную гептаном, и стандартный образец тефлона, характеризующийся нулевым (менее 0.01 Б) поглощением света в диапазоне 300—800 нм. Для определения энергии ширины запрещенной зоны (E<sub>g</sub>) наночастиц в предположении о прямозонности полупроводников [6, 11] использовали уравнение:

$$A \propto \lambda \sqrt{\frac{hc}{\lambda} - E_g}, \quad (1)$$

где  $A$  — оптическая плотность раствора на длине волны  $\lambda$ ,  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света.

Для определения размера частиц по данным оптической спектроскопии использовали модель эффективных масс [12]:

$$E_g = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2er^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (2)$$

где  $E_g^{bulk}$  — ШЗЗ объемных ZnO и CeO<sub>2</sub>,  $\hbar$  — постоянная Дирака,  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $r$  — размер частиц,  $m_e$ ,  $m_h$  — эффективные массы электрона и дырки в ZnO и CeO<sub>2</sub>.

Фотолюминесцентные (ФЛ) характеристики золь ZnO и наноконкомпозитов на их основе исследовали с помощью люминесцентного спектрометра PerkinElmer LS-55 с монохроматизацией как возбуждающего, так и испущенного излучения. Длина волны возбуждающего излучения составляла 200—400 нм, испущенное излучение регистрировали в диапазоне 350—800 нм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

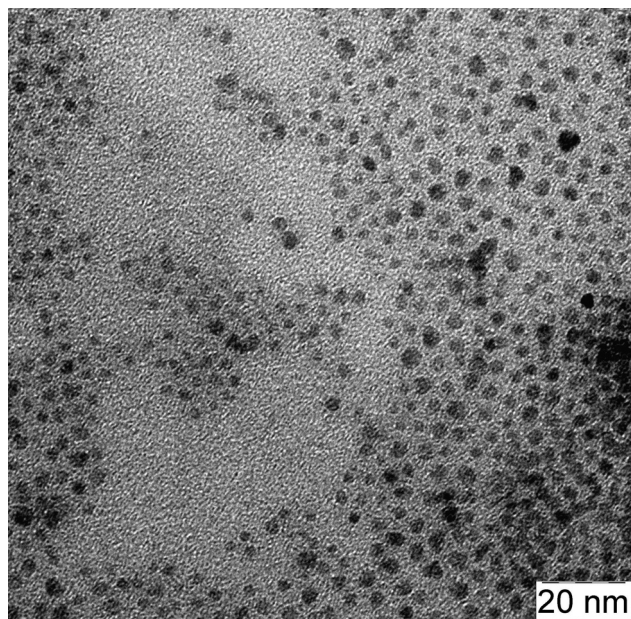
Образцы оксидов цинка и церия были получены по аналогии с методикой, описанной в [9]. Микрофотографии образцов, синтезированных таким образом, представлены на рис. 1. Фазовый состав образцов (гексагональная модификация ZnO и кубическая модификация CeO<sub>2</sub>) был определен

методом электронной дифракции. Можно видеть, что полученные образцы состоят из неагрегированных, хорошо отделенных друг от друга частиц с размерами 2—10 нм и средними размерами 4.2 и 4.7 нм для ZnO и CeO<sub>2</sub>, соответственно.

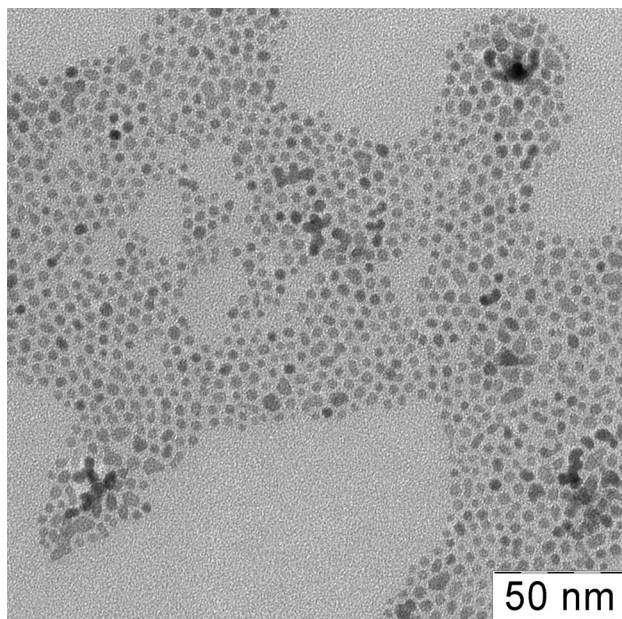
В результате сольвотермального синтеза, проводившегося в соответствии с описанной выше методикой из гидроксида гадолиния, был синтезирован золь, представляющий собой распределенные в гептане наночастицы однофазного оксида

гадолиния по данным как электронной, так и рентгеновской дифракции (рис. 2) (для исследования методом рентгенофазового анализа наночастицы оксида гадолиния были выделены из полученного золя при добавлении полярного растворителя — ацетона, и затем высушены). Полученные дифрактограммы хорошо соответствуют карточке PDF#12-797 (кубический Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) базы данных JCPDS.

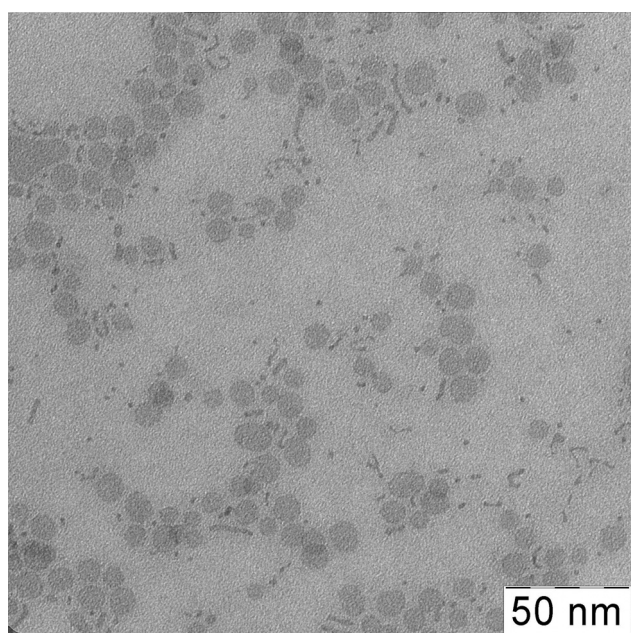
По данным ПЭМ, синтезированный образец Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> состоит преимущественно из округлых ча-



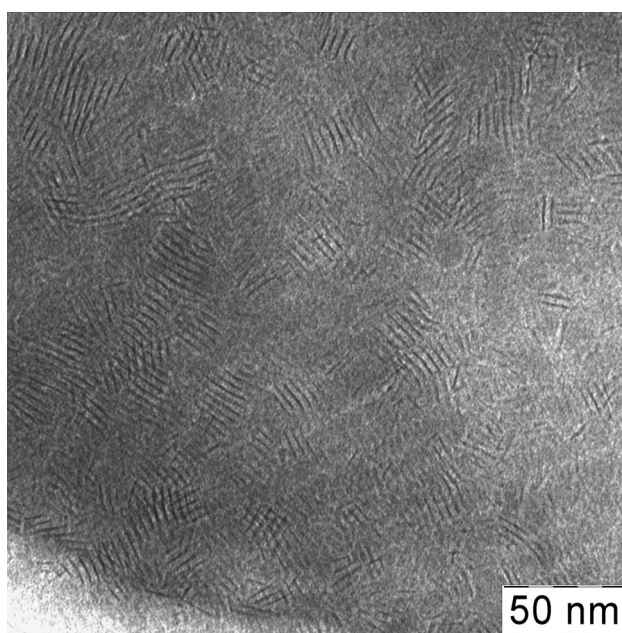
*a*



*б*

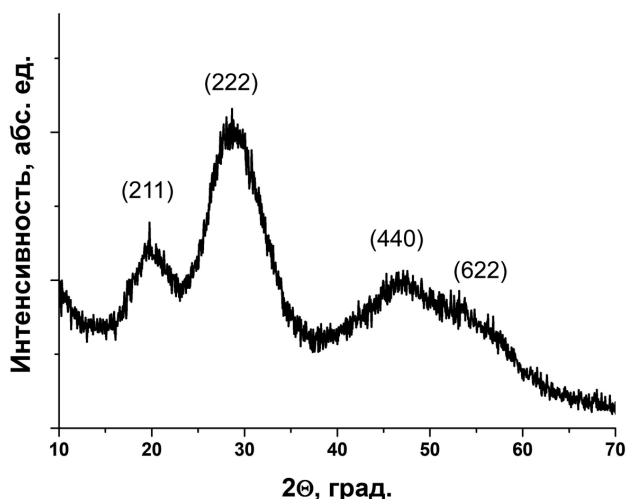


*в*



*г*

**Рис. 1.** ПЭМ Микрофотографии синтезированных образцов: ZnO (*a*), CeO<sub>2</sub> (*б*), образца Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с низкой (*в*) и высокой (*г*) концентрацией частиц



**Рис. 2.** Дифрактограмма синтезированного образца Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Расшифровка с использованием базы данных JCPDS-PDF 2 (карта № 12-797)

стиц, имеющих диаметр 10—15 нм (рис. 1*в*) (при исследовании сильно разбавленного образца). Можно видеть, что на микрофотографии образца Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при значительно более высокой концентрации частиц в образце характерно наличие принципиально отличающихся элементов — «ламелей» или объектов, наблюдаемых в виде упорядоченных массивов стержней (рис. 1*г*). Есть веские основания предполагать, что на самом деле частицы, фотографии которых представлены на рис. 1*в, г*, представляют собой нанопластины крайне малой толщины. В пользу данного предположения свидетельствует:

- одинаковый контраст, наблюдаемый по всей площади частиц (без роста контраста к центру частиц) и одинаковый контраст для различных частиц;
- наблюдаемые наложения частиц друг на друга с увеличением контраста в местах пересечения (наложения) частиц и неизменным контрастом в областях, которые не относятся к наложению частиц;
- погашение рефлексов (400) по данным электронной дифракции электронов, что может быть связано с текстурированием образцов (преимущественным расположением частиц параллельно плоскости подложки). Данное наблюдение свидетельствует о том, что рост частиц происходит в кристаллографических направлениях семейства (200);
- полное отсутствие «ламеллярных» структур (аналогичных представленным на рис. 1*г*) при низких концентрациях образца (когда частицы имеют возможность выстроиться параллельно под-

ложке) и появление «ламеллярных» структур при высоких концентрациях образца (рис. 1*г*). Судя по имеющимся данным, эти «ламеллярные» структуры состоят из нанопластин оксида гадолиния, упорядоченно расположившихся друг относительно друга в стопки. Об этом говорят: значительно больший контраст ламелей по сравнению с контрастом частиц (теоретически он должен быть в 10 раз выше контраста плоско расположенных частиц); термодинамическая выгодность такого упорядочения плоских частиц (снижение свободной энергии); совпадение среднего диаметра круглых частиц (12 нм) и «ламелей» (13 нм); относительно малое количество наблюдаемых «ламелей» (действительно, для наблюдения массива упорядоченных пластин в виде набора линий необходимо, чтобы плоскости в таких массивах были расположены параллельно электронному пучку).

Для исследования композитов оксидов металлов с полиметилметакрилатом (ПЭМА) микрофотографированием были изготовлены срезы толщиной 0.1 мкм, ПЭМ микрофотографии которых приведены на рис. 3. Следует отметить, что существенных отличий микрофотографий нанокompозитов на основе ZnO, CeO<sub>2</sub> и Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаружено не было. Можно видеть, что наночастицы распределены в образцах не вполне равномерно. Наличие неоднородностей распределения наночастиц в полимере может быть объяснено тем, что в процессе приготовления композита золи оксидов в гептане добавляли к полярному мономеру этилметакрилата, что и приводило к коагуляции наночастиц. Необходимо, однако, учитывать, что сегрегация частиц на поверхности срезов могла также происходить и в ходе изготовления срезов. Тем не менее, можно констатировать, что использование полярных прекурсоров не позволяет использовать синтезированные золи для получения нанокompозитов с равномерным распределением частиц наполнителя.

В связи с этим при получении композитов MO<sub>x</sub>/фторполимер (M = Zn, Ce, Gd) была предварительно проведена замена растворителя в растворах теломеров ТФЭ с ацетона [10] на гептан. Как показывают данные ПЭМ (рис. 4), приготовленные таким образом композиты действительно характеризуются равномерным распределением частиц внутри матрицы и достаточно высокой степенью наполнения. Вне частиц полимера и на их поверхности индивидуальные наночастицы оксидов отсутствуют, таким образом, наполнитель действительно находится в объеме полимерной матрицы. Необходимо подчеркнуть, что, как и в случае с



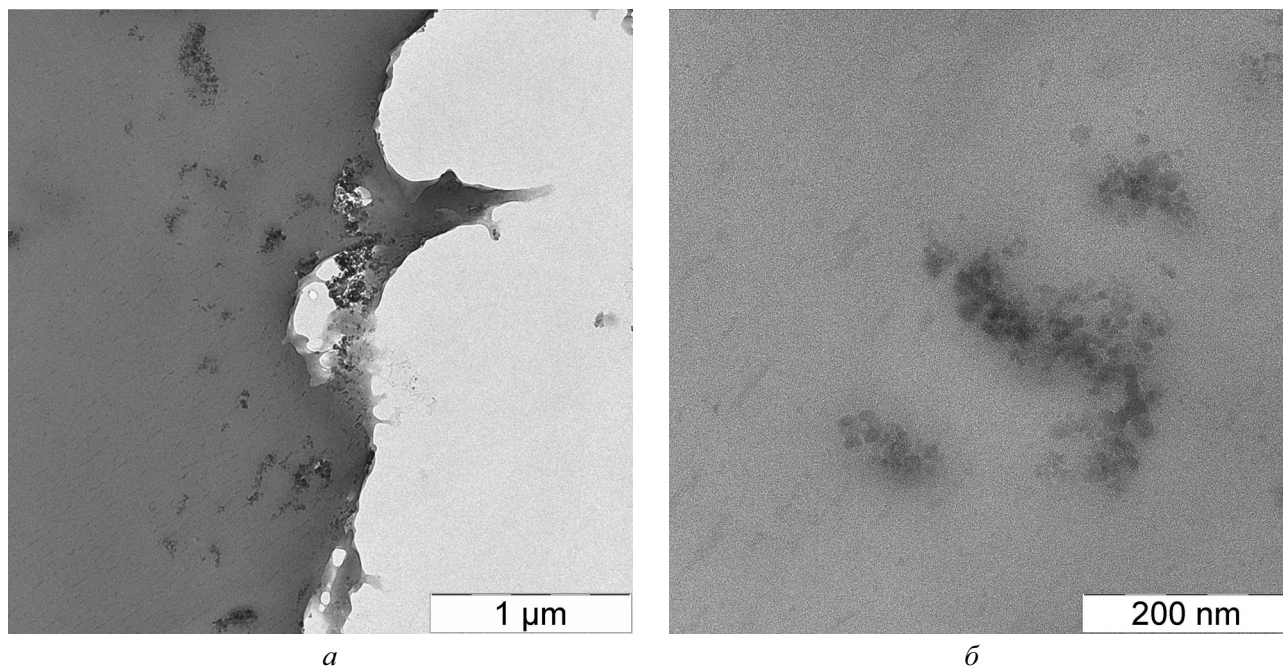


Рис. 3. Микрофотографии нанокompозитов ZnO/ПЭМА (а) и CeO<sub>2</sub>/ПЭМА (б)

композитами с ПЭМА, различий в микроморфологии нанокompозитов, полученных с использованием различных наполнителей (в том числе, оксида гадолиния), закономерно обнаружено не было. Это свидетельствует об универсальности данного метода синтеза и его принципиальной пригодности для получения широкого класса композитов вида (оксид металла)/фторполимер с использованием

золей оксидов металлов и теломеров ТФЭ в качестве прекурсоров.

Введение во фторполимер полупроводниковых наночастиц (ZnO, CeO<sub>2</sub>) не приводит к значимым изменениям оптических характеристик последних (исследование оптических свойств оксида гадолиния не производилось вследствие крайне высокой величины ШЗЗ последнего — 5.2 эВ [13]). Так, ШЗЗ исходных коллоидных частиц ZnO и CeO<sub>2</sub> составляли 3.48 и 3.62 эВ, что соответствует размерам частиц 5 и 4.5 нм. Исследование спектров оптического поглощения композитов ZnO/фторполимер и CeO<sub>2</sub>/фторполимер в геометрии диффузного рассеяния показало, что ШЗЗ ZnO и CeO<sub>2</sub> в композитах составляет 3.44 и 3.58 эВ (размер частиц — 6 и 5 нм), что в пределах погрешности не отличается от соответствующих значений для исходных частиц. Результаты оптической спектроскопии, показавшие, что по прошествии года изменения ШЗЗ частиц наполнителя не наблюдалось ни в случае с ZnO, ни в случае с CeO<sub>2</sub>, подтверждают отсутствие агрегации частиц. Отметим, что для золей CeO<sub>2</sub> за 6 месяцев ШЗЗ уменьшается на 0.13 эВ, а для существенно менее стабильных золей ZnO за этот же срок наблюдается полное исчезновение квантоворазмерных эффектов.

Увеличение стабильности коллоидных частиц ZnO в результате их инкапсулирования во фторполимерную матрицу подтверждается и методом

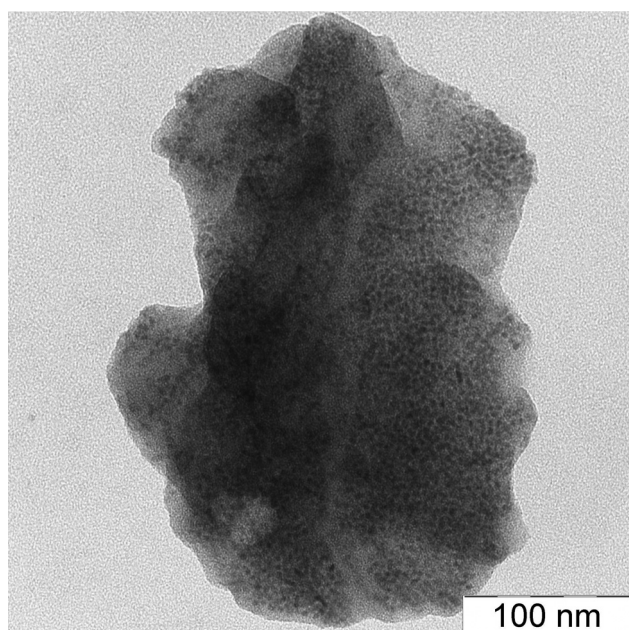
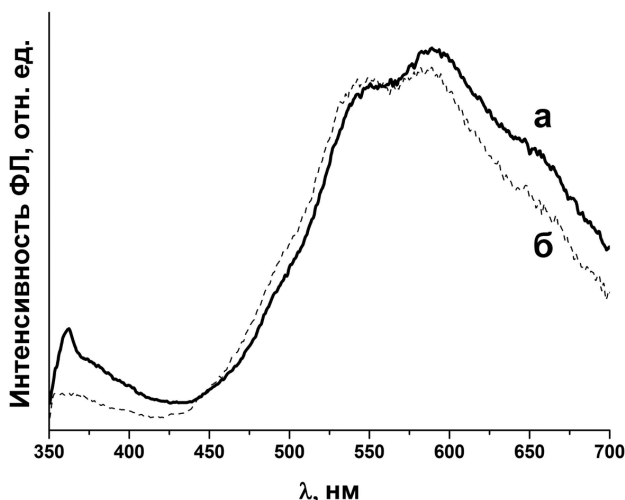


Рис. 4. Микрофотография нанокompозита ZnO/фторполимер



**Рис. 5.** Спектры фотолюминесценции исходного золя ZnO (а) и нанокompозита ZnO/фторполимер (б) при длине волны возбуждающего света 330 нм

фотолюминесцентной спектроскопии. Так, было установлено, что композиты ZnO/фторполимер при воздействии света УФ-диапазона интенсивно люминесцируют (рис. 5), причем спектры фотолюминесценции близки к ФЛ спектрам исходных золь ZnO и не изменяются в течение длительного времени (более 12 месяцев). В то же время, существенно менее длительная выдержка (1 месяц) исходных золь ZnO приводит к резкому снижению интенсивности фотолюминесценции и смещению ее максимума в красную область. Вероятно, наблюдаемая высокая стабильность фотолюминесцентных характеристик полученных нанокompозитов объясняется уменьшением подвижности лигандов, присутствующих на поверхности частиц ZnO и в значительной мере определяющих их фотолюминесцентные характеристики [14, 15].

Таким образом, стабильность оптических параметров нанодисперсных оксидов цинка и церия подтверждает данные, полученные методом ПЭМ, и свидетельствует о том, что предложенный композитный материал позволяет изолировать частицы друг от друга, предотвращая агрегацию, стабилизируя их размерно-чувствительные характеристики в течение длительного времени, и способствуя сохранению характеристик исходных наночастиц при внедрении в полимер.

### ВЫВОДЫ

В настоящей работе предложен метод создания композитов оксид металла/фторполимер, характе-

ризующихся равномерным распределением наночастиц в матрице, и обеспечивающий долговременную стабильность их характеристик.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (ГК П1214 от 27 августа 2009), программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (ГК 7450p/10262), РФФИ (проект № 09-03-01067-а) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (МК-2607.2011.3).*

*Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова (г. Москва), Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Viswanatha R., Sapra S., Satpati B., et al. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. I. 4. P. 661—668.
2. Peng X., Manna L., Yang W., et al. // Nature. 2000. V. 6773. P. 59.
3. Park J., Joo J., Soon G.K., et al. // Angew. Chem. — Int. Ed. 2007. V. 46. I. 25. P. 4630—4660.
4. Van Dijken A., Meulenkamp E. A., Vanmaekelbergh D., et al. // J. Lumin. 2000. V. 87—89. P. 454—456.
5. Шапорев А. С., Иванов В. К., Баранчиков А. Е., Третьяков Ю. Д. // Журн. Неорган. Химии. 2006. Т. 51. № 10. С. 1621—1625.
6. Иванов В. К., Щербаков А. Б., Усатенко А. В. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 924—941.
7. Zhobolok N. M., Ivanov V. K., Shcherbakov A. B., et al. // J. of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 2011. In Press. Corrected Proof.
8. Ahren M., Selegard L., Klasson A., et al. // Langmuir. 2010. V. 26. I. 8. P. 5753—5762.
9. Иванов В.К., Шапорев А.С., Гиль Д.О. и др. // ДАН, серия «Химия». 2010. Т. 430. № 3.
10. Кириухин Д. П., Ким И. П., Бузник В. М. и др. // Росс. Хим. Журн. 2009. Т. 52. № 3. С. 66—71.
11. Hummer K. // Phys. Stat. Sol. B. 1973. V. 56. P. 249.
12. Brus L. E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. I. 11. P. 5566—5571.
13. Jia D., Lu L., Yen W. M. // Optics Communications. 2002. V. 212. I. 1—3. P. 97—100.
14. Lavrov E. V. // Physica B. 2003. V. 340. P. 195—200.
15. Spanhel L. // J. Sol-gel Sci. Technol. 2006. V. 39. I. 1. P. 7—24.

*Шапоров Алексей Сергеевич* — к.х.н., н.с., Институт общей и неорганической химии РАН; тел.: (495) 6338534; e-mail: shaporev@igic.ras.ru

*Ванецев Александр Сергеевич* — к.х.н., с.н.с., Институт общей и неорганической химии РАН; тел.: (495) 6338503, e-mail: vanetsev@gmail.com

*Кiryukhin Дмитрий Павлович* — д.х.н., зав. лаб., Институт проблем химической физики РАН Институт; тел.: (496) 5221598; e-mail: kir@icp.ac.ru

*Соколов Михаил Николаевич* — студент, Институт общей и неорганической Химии РАН; тел.: (495) 6338534; e-mail: vanetsev@gmail.com

*Бузник Вячеслав Михайлович* — академик РАН, д.х.н., глав. н.с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова; тел.: (499) 1351101

*Shaporev Alexei S.* — PhD (chemistry sciences), Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 6338534; e-mail: shaporev@igic.ras.ru

*Vanetsev Alexander S.* — PhD (chemistry sciences), senior researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 6338503, e-mail: vanetsev@gmail.com

*Kiryukhin Dmitrii P.* — grand PhD (chemistry sciences), head of laboratory, Institute of Problems of Chemical Physics RAS; tel.: (496) 5221598; e-mail: kir@icp.ac.ru

*Sokolov Mikhail N.* — student, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; tel.: (495) 6338534; e-mail: vanetsev@gmail.com

*Bouznik Vyacheslav M.* — Academician RAS, grand PhD (chemistry sciences), chief researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS; tel.: (499) 1351101