

УДК 541.64:539.2:546.48

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ С СУЛЬФИДАМИ КАДМИЯ И МЕДИ¹

© 1999 г. А. В. Волков, М. А. Москвина, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 04.11.98 г.

Принята в печать 04.12.98 г.

Методом *in situ* на основе сшитой полимерной матрицы ПАК–ПВС получены пленочные нанокомпозиции, содержащие до 50–60 об. % сульфидов меди и кадмия. Проведено сравнительное исследование механизма образования и структуры таких композиций. Высказано предположение, согласно которому системы с CdS формируются по конденсационному механизму, т.е. через стадию образования критического зародыша, тогда как наиболее вероятный механизм формирования нанофазы CuS связан с образованием и ассоциацией “мономерных единиц” – S-содержащих комплексов меди. Основная разница в структуре нанокомпозиций с сульфидами кадмия и меди заключается в образовании при не слишком больших заполнениях (≤ 25 –30 об. %) мелких поликристаллических частиц CdS (~5 нм) и более крупных (до ~15 нм) монокристаллических частиц CuS. Указанные различия в механизме образования и структуре рассматриваемых систем могут быть обусловлены неодинаковыми термодинамическими характеристиками высокодисперсной фазы для композиций с CdS и CuS.

В предыдущих работах [1–5] на примере CuS была показана возможность получения пленочных полимерных нанокомпозиций с полупроводниками сульфидами переходных металлов путем проведения *in situ* реакций в объеме набухших полимерных матриц между иммобилизованными ионами металла и сульфид-ионом. Был разработан метод многоцикловой обработки, позволяющий вводить в объем образца до 50–60 об. % наночастиц сульфида переходного металла. Методами электронной и ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, дифракции рентгеновских лучей, гравиметрии исследованы механизм образования и структура нанокомпозиций полимер–CuS.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ результатов, полученных ранее с CuS [1–5], и новых данных для систем, содержащих CdS, с целью выявления общих закономерностей и отличий в формирования *in situ* нанокомпозиций, которые могут иметь место при переходе от од-

ного сульфида к другому. Представлялось важным выяснить, влияет ли тип дисперсной фазы на механизм образования и структуру нанокомпозиций и чем обусловлено это влияние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокомпозиции полимер–CdS получали путем проведения *in situ* реакций в объеме набухшей сшитой полимерной матрицы ПАК–ПВС (мольное отношение ПАК : ПВС = 0.25). Синтез композиций осуществляли с использованием метода многоцикловой обработки – многократной последовательной обработки образца в 1 М растворе Cd(NO₃)₂ и 0.1 М растворе Na₂S. После каждой обработки образцы промывали водой в течение 10–15 мин. Внешне они представляли собой абсолютно прозрачные интенсивно окрашенные композиции, цвет которых менялся от желтого до ярко оранжевого в зависимости от содержания CdS.

Электронные спектры регистрировали на спектрометре “Specord M-40”. Дифрактограммы снимали на дифрактометре URD-6 на отражение.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32690).

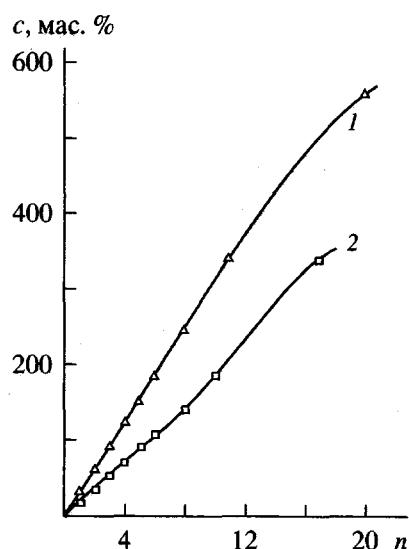


Рис. 1. Зависимость содержания CdS (1) и CuS (2) в матрице ПАК-ПВС от количества n циклических обработок образца растворами $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 и Na_2S .

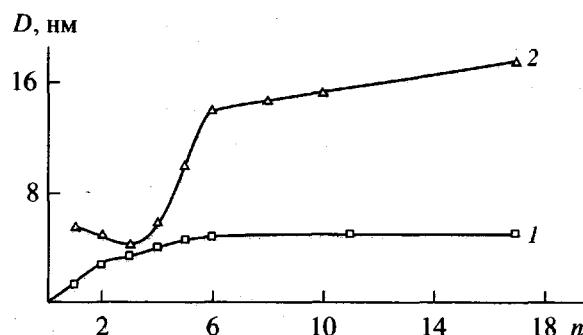


Рис. 2. Зависимость среднего размера кристаллитов фазы CdS (1) и CuS (2) в матрице ПАК-ПВС от количества циклических обработок образца растворами $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 и Na_2S .

Размер кристаллитов CdS определяли по формуле Шеррера из полуширины рефлекса при $2\theta = 44^\circ$ с учетом поправки на этalon. Электронно-микроскопические снимки получали на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520". Для определения ширины запрещенной зоны E_g нанофазы CdS использовали частотную зависимость коэффициента поглощения $k(\omega)$, полученную при обработке электронных спектров соответствующих композиций в области края полосы поглощения (края Урбаха): $k(\omega)\hbar\omega = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, где A – константа [6].

Толщина образцов при проведении кинетических исследований методом электронной спектроскопии составляла 6–8 мкм, в остальных случа-

ях – около 100 мкм. В работе использовали ПВС с $M_n \sim 6 \times 10^4$ и содержанием ацетатных групп 0.14% и ПАК с $M_n \sim 3 \times 10^5$. Содержание дисперсной фазы в композиции приведено в массовых процентах или в ммоль/г по отношению к полимеру, а также в объемных процентах по отношению к объему всей композиции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость содержания CdS и CuS в композиции ПАК-ПВС от количества циклов обработки n . Накопление CdS в композиции до $n = 11$ происходит по линейному закону аналогично тому, как это наблюдали для системы с CuS [3]. Количество CdS, образующееся за один цикл, рассчитанное из наклона линейного участка этой зависимости, составляет 30.5 мас. %, что существенно выше соответствующего значения для CuS (17.5 мас. %). Однако, если указанные величины выразить в мольных процентах, то полученные значения окажутся очень близки – 2.0 для CdS и 1.8 ммоль/г для CuS. Это обусловлено наличием ряда общих признаков в механизме формирования дисперсной фазы в процессе ее накопления при циклической обработке в обоих случаях.

К таким наиболее общим положениям рассматриваемого механизма следует отнести, во-первых, образование в каждом цикле достаточно прочных координационно-ионных связей катионов переходного металла с функциональными группами полимерной матрицы (главным образом карбоксильными группами ПАК) на стадии ее обработки раствором соли переходного металла и, во-вторых, формирование наночастиц дисперсной фазы в результате *in situ* реакции между сульфид-ионами и иммобилизованными в матрице полимера ионами переходного металла на стадии обработки образца раствором Na_2S . Близкое совпадение данных по привесу (в мольном выражении) для обоих сульфидов указывает на то, что состав комплексов металл–полимер, определяемый координационным числом иона переходного металла по карбоксильным группам ПАК, для ионов Cd^{2+} и Cu^{2+} одинаков. В работе [2] при изучении системы ПАК-ПВС/CuS показано, что при этом образуются комплексы с координационным числом 1 и 2 приблизительно в равных пропорциях.

На рис. 2 приведена зависимость размера кристаллитов CdS и CuS от числа циклов (данные по CuS получены ранее в работе [3]). Два экспериментальных факта обращают на себя внимание в этом рисунке – размер кристаллитов и сам ход зависимости для обоих сульфидов сильно отличаются друг от друга. Если для CuS размер кристаллитов сначала

медленно падает (1–3 цикл, ~5.5–4.5 нм), а затем резко возрастает (3–6 цикл, ~4.5–14.0 нм), то для CdS наблюдается плавное увеличение соответствующего параметра от ~1.5 до ~5 нм с выходом на плато к шестому циклу.

Важные выводы о структуре и механизме образования композиций можно сделать, сопоставляя размер частиц и кристаллитов на разных стадиях формирования таких наносистем (табл.). Исследование композиции ПАК–ПВС/CuS методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показало, что частицы CuS размером не более 8–10 нм монокристалличны [1]. Частицы CdS, образующиеся в первом цикле, поликристалличны, поскольку их величина ~5 нм, оцененная по приведенной в работе [7] зависимости E_g от размера частиц, намного превышает размер кристаллитов (~1.5 нм). В высоконаполненных композициях (после проведения 10–11 циклов) по данным электронной микроскопии (рис. 3) в обоих случаях формируются крупные поликристаллические частицы размером 50–70 нм с кристаллитами ~5 и ~15 нм для CdS и CuS соответственно (таблица).

Анализ полученных результатов позволил сформулировать в работе [3] определенные представления о механизме формирования структуры нанокомпозиций ПАК–ПВС/CuS при многоцикловой обработке. Основные положения этого механизма сводятся к следующему. Первичные монокристаллические очень мелкие (~4.5–5.5 нм) частицы образуются при непосредственном взаимодействии ионов S^{2-} с координационно связанными иммобилизованными в матрице полимера ионами Cu^{2+} . С ростом заполнения (четвертый–шестой циклы) параллельно с образованием первичных частиц идет процесс их коагуляции, перерастающий в коалесценцию (полное слияние час-

тиц), сопровождающуюся рекристаллизацией с образованием вторичных монокристаллических частиц большего диаметра (~14 нм). При дальнейшем увеличении содержания дисперсной фазы (шестой–десятый циклы) процесс коагуляции продолжается, однако полного слияния частиц – коалесценции уже не наблюдается (размер кристаллитов меняется слабо). Коагулируют в этом случае главным образом уже вторичные частицы с образованием крупных (60–70 нм) поликристаллических частиц. При очень высоких заполнениях рост содержания дисперсной фазы осуществляется в основном уже за счет осаждения ионов Cu^{2+} и S^{2-} на внешнюю поверхность частиц. Как видно, процессы коагуляции и коалесценции являются важными факторами, формирующими структуру нанокомпозиций полимер–CuS.

Механизм формирования структуры нанокомпозиций ПАК–ПВС/CdS должен иметь свои особенности, на что указывают существенные различия экспериментальных результатов по исследованию размера кристаллитов и частиц в системах с CdS и CuS (рис. 2, таблица). Полученные данные позволяют высказать следующие соображения относительно этого механизма. На первом этапе возникают, по-видимому, аморфные частицы

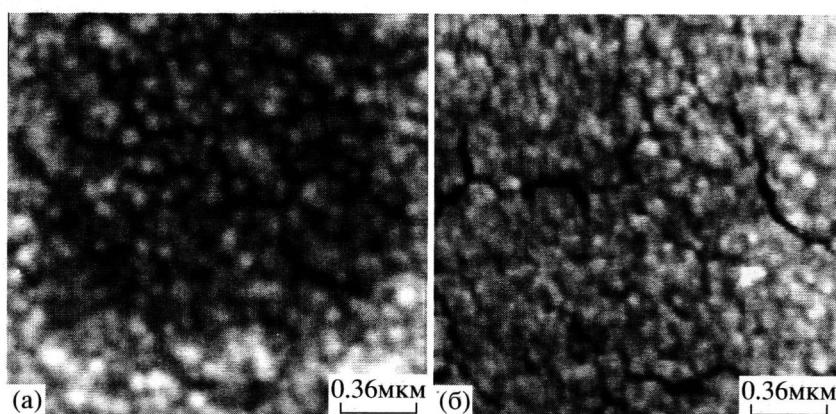


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки композиций ПАК–ПВС/CuS (а) и ПАК–ПВС/CdS (б) с содержанием дисперсной фазы ~40 об. %.

CdS диаметром ~5 нм, которые быстро кристаллизуются, образуя первичные поликристаллические частицы с размером кристаллитов ~1.5 нм. Другим вариантом образования таких частиц, может быть коагуляция более мелких монокристаллических частиц размером ~1.5 нм, однако он менее вероятен. Об этом свидетельствуют спектральные данные по кинетике формирования дисперсной фазы. Согласно этим результатам, как будет показано ниже, минимальный размер первичных частиц CdS, образующихся в начальный момент времени, значительно превышает размер кристаллита в ~1.5 нм и составляет ~3.0–3.5 нм.

Причина, по которой частицы одного и того же размера (~5 нм) в одном случае (CdS) представляют собой поликристаллит, в другом (CuS) – монокристаллит, на наш взгляд, может быть связана с термодинамикой процесса осаждения–растворения дисперсной фазы, прежде всего со свободной энергией образования сульфидов ΔG^0 из соответствующих ионов в реакционной среде – набухшей полимерной матрице. $\Delta G_{\text{CuS}}^0 > \Delta G_{\text{CdS}}^0$, что следует из сравнения произведений растворимости рПР исследуемых сульфидов – 35.2 и 26.1 для CuS и CdS соответственно [8]. Более высокое значение этого параметра для CuS способствует формированию монокристаллических частиц. Для CdS энергия образования дисперсной фазы (энергия кристаллической решетки) недостаточна для того, чтобы вытеснить все дефекты (примеси, дислокации) на поверхность частицы. Дефекты скапливаются на межкристаллитной поверхности раздела, тормозя рост кристаллитов, что приводит к образованию поликристаллических частиц.

С повышением содержания дисперсной фазы в композиции размер кристаллитов CdS также увеличивается и достигает к шестому циклу своего максимального значения ~5 нм, которое совпадает с размером первичных частиц, образующихся в первом цикле (таблица). Поскольку размер кристаллита в конечном счете лимитируется размером частицы, следует полагать, что с ростом заполнения в системе образуются частицы, аналогичные тем, которые возникают в первом цикле (первичные частицы ~5 нм).

Причина, по которой размер кристаллита не дорастает сразу (в первом цикле) до размера частицы, может быть связана, как уже было подчеркнуто выше, с относительно невысокой энергией образования CdS. Интенсивность рекристаллизационных процессов в частицах CdS, по-видимому, резко возрастает в реакционной среде, т.е. при наличии ионов Cd²⁺ и S²⁻ в системе. Такое предположение объясняет, почему размер кристаллитов последовательно растет при переходе

от цикла к циклу пока не достигает своего максимального значения, определяемого размером частицы.

Начиная со второго–третьего цикла одновременно с процессом формирования первичных частиц идет процесс их коагуляции с образованием более крупных вторичных частиц. На протекание коагуляционных процессов прямо указывает увеличение размера частиц на ~1 десятичный порядок с ~5 до 50–70 нм с ростом заполнения при переходе от первого к одиннадцатому циклу. Такое резкое укрупнение частиц не может быть связано с простым осаждением нового слоя CdS на уже сформированные в предыдущих циклах частицы, поскольку соотношение между привесом (в 11 раз) и увеличением среднего объема частиц (в 10³ раз) можно объяснить только их коагуляцией.

Тот факт, что размер кристаллитов не превышает размер первичных частиц (~5 нм), свидетельствует в пользу того, что процесс взаимодействия частиц в системе ПАК–ПВС/CdS ограничивается коагуляцией, т.е. образованием в достаточной степени локальных контактов между частицами. Процесс коалесценции (полное слияние частиц) в данном случае не идет. Для композиции ПАК–ПВС/CuS в определенном интервале заполнений вслед за коагуляцией идет процесс коалесценции, что подтверждается резким ростом размера монокристаллических частиц при переходе от третьего к шестому циклу (рис. 2). Подобная разница в поведении сульфидов меди и кадмия также может быть обусловлена неодинаковой энергией образования этих соединений при *in situ* реакциях в матрице полимера. Высоконаполненные композиции характеризуются наличием достаточно крупных частиц размером 50–70 нм, которые имеют сложную структуру и образуются при коагуляции более мелких монокристаллических частиц размером ~5 и ~15 нм для CdS и CuS соответственно.

При изучении кинетики процесса образования CuS в матрице ПАК–ПВС методом электронной ИК-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей и весового анализа был сделан вывод, согласно которому наиболее вероятный механизм формирования первичных частиц в таких комплексообразующих системах связан с протеканием целого ряда последовательных элементарных химических реакций [5]. Такой механизм, имеющий некоторые аналогии с процессом поликонденсации, включает стадию образования S-содержащих комплексов меди (“мономерных единиц”) и последующую их ассоциацию с образованием сначала небольших ассоциатов, затем аморфных

кластеров и наконец кристаллических наночастиц CuS.

Другим более традиционным вариантом механизма образования первичных частиц является конденсационный механизм, в соответствии с которым формирование дисперской фазы в качестве первой стадии включает стадию образования критического зародыша. Сопоставление кинетики изменения электронных спектров (рис. 4) при формировании композиции с CdS (минуты) и CuS (часы) свидетельствует о том, что механизм образования первичных частиц в обоих случаях, по-видимому, различен, т.е. фаза CdS формируется по конденсационному механизму через стадию образования критического зародыша.

Различие в механизме образования нанофазы в указанных случаях можно связать с термодинамическими характеристиками высокодисперской системы, в частности с межфазной свободной поверхностной энергией на границе полимер–частица. Чрезмерное понижение этой величины из-за сильного межмолекулярного взаимодействия на межфазной границе для систем полимер–CuS приводит к появлению альтернативного механизма, не связанного с образованием критического зародыша.

Для наночастиц полупроводника, размер которых не превышает существенно боровский радиус экситона (~6 нм для CdS), ширина запрещенной зоны E_g становится больше соответствующей величины для макрокристаллов (2.53 эВ для CdS) – следствие эффекта размерного квантования [9, 10]. Используя появляющуюся в этом случае зависимость E_g от размера частиц [11], можно оценить их величину, рассчитав E_g в соответствии со стандартной процедурой обработки электронных спектров в области края полосы поглощения (рис. 5, кривая 1). Такой подход был использован нами для оценки размера первичных частиц CdS (включая критический зародыш), формирующихся в первом цикле при непосредственном взаимодействии ионов S^{2-} с иммобилизованными в матрице ПАК–ПВС ионами Cd^{2+} .

На рис. 6 представлена зависимость величины E_g и размера частиц (рассчитанного с учетом E_g) от времени реакции при формировании композиции ПАК–ПВС/CdS. Как видно, по мере протекания реакции ширина запрещенной зоны нанофазы CdS понижается от 3.10 до 2.79 эВ, а средний размер частиц CdS при этом соответственно возрастает от 3.6 (время реакции 5 с) до 4.8 нм (70 мин). Экстраполяция кривых рис. 6 на ось ординат, т.е. к нулевому моменту времени, позволяет

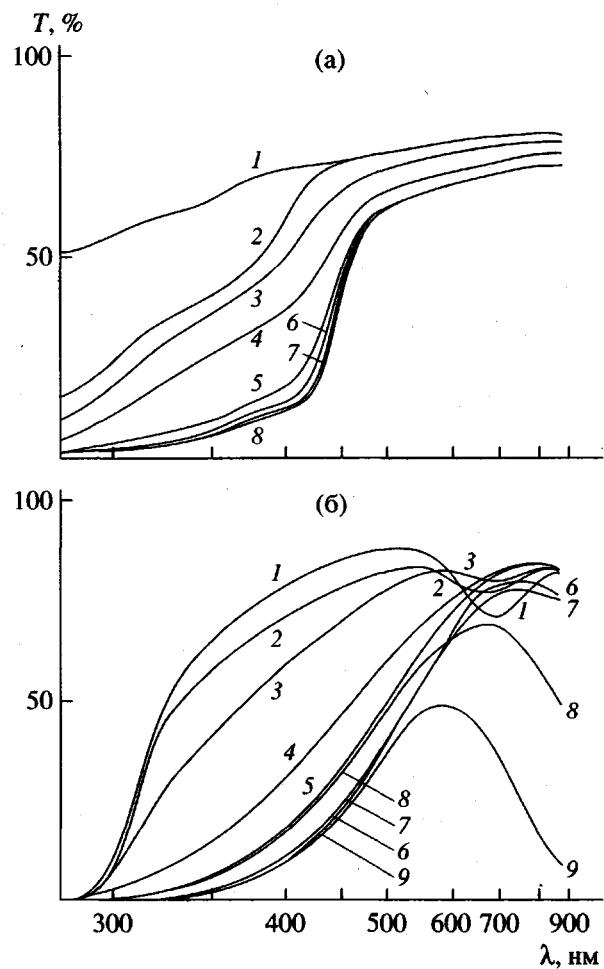


Рис. 4. Электронные спектры образцов ПАК–ПВС/Cd²⁺ (а) и ПАК–ПВС/Cu²⁺ (б). 1 – исходные образцы, 2–9 – после их обработки в 0.01 М растворе Na₂S в течение разного времени. а – 0.08 (2), 0.25 (3), 0.75 (4), 2.75 (5), 13 (6), 73 (7) и 1200 мин (8). б – 0.25 (2), 0.75 (3), 1.75 (4), 2.75 (5), 13 (6), 40 (7), 300 (8), 1200 и 1440 мин (9).

оценить размер критического зародыша CdS, который составляет ~3.3 нм.

При содержании CdS в композиции более ~15 об. % (т.е. начиная со второго цикла) величина E_g становится меньше соответствующего значения для макрокристаллов и продолжает понижаться с ростом заполнения (рис. 5, кривая 2; рис. 7). Такой ход зависимости E_g от содержания CdS в композиции можно объяснить, приняв во внимание механизм диполь–дипольного электростатического взаимодействия между частицами [12], которое обусловлено наличием двойного электрического слоя на межфазной границе полимер–частица. При небольших расстояниях между частицами напряженность поля внутри них может быть достаточно высокой, чтобы вызвать умень-

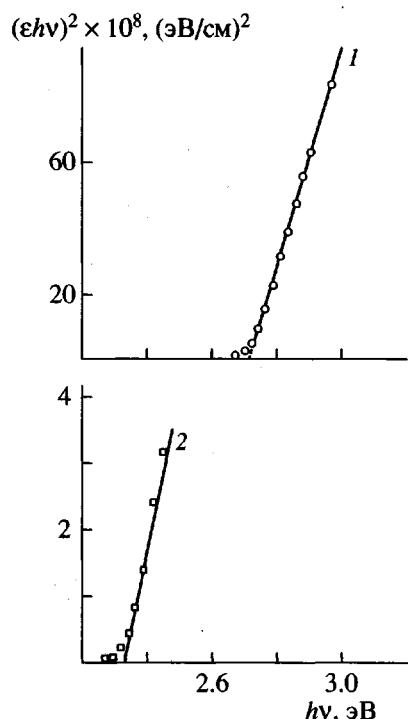


Рис. 5. Данные по обработке электронных спектров в области края полосы поглощения композиций ПАК-ПВС/CdS с содержанием CdS 30.5 (1) и 183 мас. % (2).

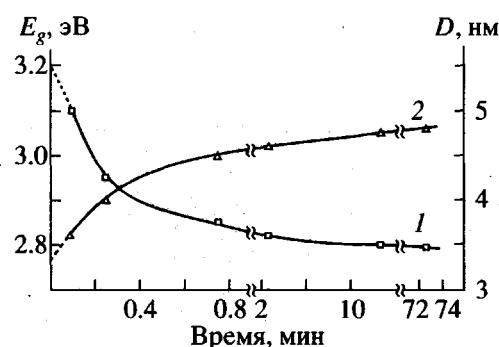


Рис. 6. Зависимость ширины запрещенной зоны E_g (1) и размера частиц CdS (2) от времени реакции при формировании композиции ПАК-ПВС/CdS.



Рис. 7. Зависимость ширины запрещенной зоны E_g фазы CdS от ее содержания в матрице ПАК-ПВС.

шение ширины запрещенной зоны (эффект Франца-Келдыша). Расчет показывает [12], что это расстояние должно быть очень незначительным и составлять величину порядка 1 нм. Структуры с таким близким расположением частиц и не очень высоким содержанием дисперсной фазы (15–20 об.%) образуются лишь при коагуляции первичных частиц. При этом формируются только локальные контакты между частицами с сохранением двойного электрического слоя на их поверхности. Данные по зависимости ширины запрещенной зоны от содержания дисперсной фазы хорошо согласуются с изложенными выше результатами по структуре наносистем ПАК-ПВС/CdS, в соответствии с которыми процесс коагуляции играет определенную роль в формировании таких композиций.

Итак, положение края полосы поглощения в электронных спектрах наносистем полимер-CdS и связанная с ним ширина запрещенной зоны полупроводникового компонента в общем случае определяется не только величиной частиц CdS, но и их концентрацией в композиции (следствие соответственно эффекта размерного квантования и эффекта Франца-Келдыша). Первый эффект приводит к смещению края Урбаха в коротковолновую область и росту величины E_g , второй оказывает прямо противоположное влияние на свойства нанофазы полупроводника – в этом случае наблюдается длинноволновый сдвиг края полосы поглощения и понижение E_g .

В заключение следует подчеркнуть, что механизм образования наночастиц и механизм формирования структуры нанокомпозиций с сульфидами переходных металлов на основе комплексообразующих полимерных матриц наряду с общими признаками имеет и ряд существенных отличий, обусловленных термодинамическими характеристиками высокодисперсной фазы и композиции в целом, такими как энергия образования неорганического компонента и величина свободной поверхностной энергии межфазной границы полимер-частица.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков А.В., Москвина М.А., Каракевич И.В., Ефимов А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 355.
2. Волков А.В., Москвина М.А., Каракевич И.В., Ребров А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 45.
3. Волков А.В., Москвина М.А., Каракевич И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 304.

4. Волков А.В., Москвина М.А., Каракеевцев И.В., Лебедева О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 970.
5. Волков А.В., Москвина М.А., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 9. С. 1441.
6. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1990.
7. Григорян Г.Б., Родина А.В., Эфрос Ал.Л. // Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 12. С. 3512.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967.
9. Brus L. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 12. P. 2555.
10. Покутний С.И. // Физика твердого тела. 1993. Т. 35. № 2. С. 257.
11. Rossetti R., Ellison J.L., Gibson J.M., Brus L.E. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 9. P. 4464.
12. Варфоломеев А.Е., Волков А.В., Годовский Д.Ю., Зарецкий Д.Ф., Малков Ю.А., Москвина М.А. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. № 4. С. 344.

Study of the Formation and Structure of Polymeric Nanocompositions Containing Cadmium and Copper Sulfides

A. V. Volkov, M. A. Moskvina, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—The formation and structure of the films of nanocompositions based on a crosslinked PAA–PVA matrix, containing up to 50–60% copper and cadmium sulfides formed *in situ*, were studied. It is suggested that the CdS-containing systems form by a condensation mechanism involving the stage of a critical nucleus formation. The most probable mechanism of the CuS nanoparticle formation is related to the production and association of “monomer units”, representing S-containing copper complexes. The main difference between the structures of compositions containing cadmium and copper sulfides, observed at moderate degrees of filling (≤ 25 –30 vol %), is that the former system features small (~5 nm) polycrystalline CdS particles, while the latter contains greater (up to ~15 nm) single-crystal CuS particles. The differences in the mechanisms of formation and structures of the systems under consideration are probably related to dissimilar thermodynamic characteristics of the highly disperse phases in CdS- and CuS-containing compositions.