

УДК 541.64:546.57

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И ПОЛИ-*n*-КСИЛИЕНА<sup>1</sup>

© 2001 г. С. А. Озерин\*, С. А. Завьялов\*\*, С. Н. Чвалун\*

\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 07.12.2000 г.  
Принята в печать 26.04.2001 г.

Методом совместного осаждения из газовой фазы активного мономера и неорганических веществ с последующим твердофазным синтезом полимера – поли-*n*-ксиллена получены нанокомпозиты с регулируемой высокой концентрацией наночастиц серебра, организованных в полимерной матрице. Структурные исследования синтезированных нанокомпозитов методом рентгеновской дифракции в больших углах показали наличие кластеров серебра размером 10–12 нм, локализованных в аморфных областях поли-*n*-ксиллена. Образцы, содержащие 2 об. % металла, обладают островковой (туннельной) проводимостью. При увеличении температуры их сопротивление уменьшается. После преодоления порога перколоции (при 7 об. % серебра) характер проводимости изменяется и становится металлическим. Нанокомпозиты, обладающие островковой проводимостью, проявляют сенсорные свойства на пары воды (при изменении относительной влажности системы от 75 до 100% сопротивление уменьшается на порядок).

Полимерные нанокомпозиты, содержащие частицы металла или полупроводника, являются перспективным классом гибридных материалов. Сочетание уникальных магнитных, катализических, нелинейных оптических, сенсорных и других свойств неорганических частиц нанометровых размеров с комплексом свойств самой матрицы и ее способностью к стабилизации диспергированных в ней кластеров открывает широкие возможности для конструирования новых функциональных материалов для различного применения.

Известно несколько способов синтеза полимерных нанокомпозитов [1–3]: диспергирование наночастиц в готовую полимерную матрицу или раствор мономера с последующей полимеризацией [4]; восстановление солей металлов, предвари-

тельно введенных в набухшую матрицу из смеси полимеров или сополимеров с функциональными группами [5–8]; использование блок-сополимеров – своеобразных доменов-реакторов [9–11], в которых неорганические нанокластеры образуются в одной из микрофаз такого реактора.

Помимо получения неорганических кластеров и наночастиц, важной является проблема их последующей стабилизации. На практике в качестве матрицы, фиксирующей нанокластеры, довольно часто используют полимерные материалы несмотря на их сравнительно невысокую термическую стабильность. При этом в зависимости от требований к свойствам конечного продукта используют либо прозрачный, либо проницаемый, либо электропроводящий и легко перерабатываемый полимер. Более того, использование полимерной матрицы позволяет создавать надмолекулярные структуры и суперрешетки из металлических кластеров [11, 12]. Свойства конечного материала определяются как свойствами наночастиц и матрицы, так и природой

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33096).

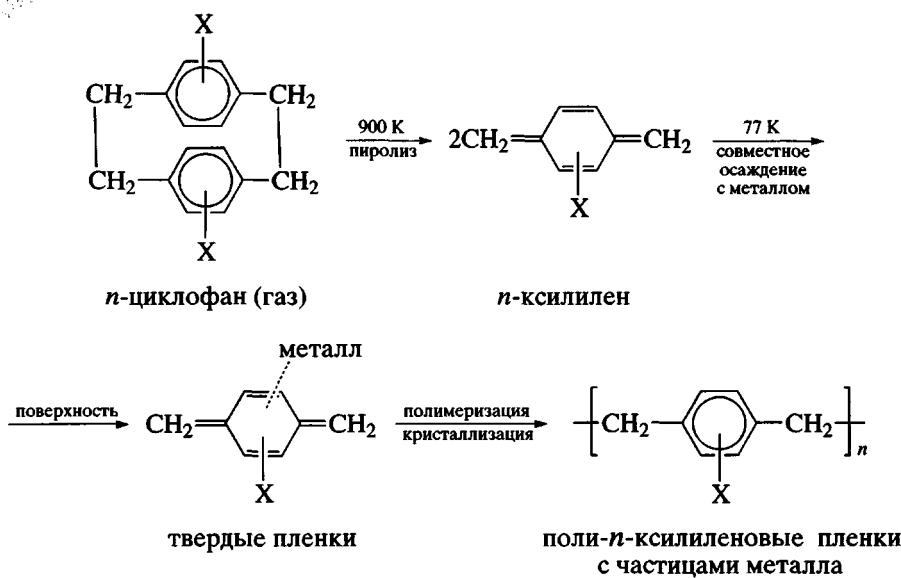
E-mail: sozerin@cc.nifhi.ac.ru (Озерин Сергей Александрович).

взаимодействия между ними, а также строением межфазных областей, объемная доля которых очень велика.

В настоящей работе для получения металло-полимерных нанокомпозитов был использован весьма технологичный способ синтеза – метод совместного осаждения паров металла и активно-

го предшественника – *n*-циклофана с последующей полимеризацией *n*-ксилилена [13–19].

Схема синтеза металлополимерных нанокомпозитов на основе поли-*n*-ксилилена и его производных методом газофазной полимеризации на поверхности представлена ниже:



(Х – возможные боковые заместители – CN, Cl).

Напряженная молекула *n*-циклофана, проходя через пиролизную зону, разрушается с образованием активного интермедиата, который адсорбируется на холодную подложку вместе с атомами металла. При последующем нагревании одновременно происходит полимеризация матрицы и агрегация неорганических частиц.

Такой способ получения нанокомпозитов весьма эффективен и имеет целый ряд преимуществ по сравнению с другими. Во-первых, это – возможность получения тонких пленок, содержащих атомы различных металлов и других веществ, во-вторых, полученные нанокомпозиты характеризуются высокой чистотой, и, наконец, можно легко варьировать содержание различных компонентов. Установлено [20–23], что нанокомпозиты на основе различных металлов или полупроводников и поли-*n*-ксилилена и его производных обладают необычными фотофизическими, магнитными, катализитическими и сенсорными свойствами.

Вместе с тем закономерности образования наночастиц и их организация в полимерной матрице исследованы явно недостаточно. Цель настоящей работы – установление взаимосвязи между условиями синтеза нанокомпозитов на основе поли-*n*-

ксилилена и серебра, их структурой и свойствами. Выбор серебра в качестве материала для получения наночастиц был обусловлен его высокой стабильностью к окислению и ожидаемым для наночастиц серебра сенсорным эффектом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе синтезировали поли-*n*-ксилиленовые пленки с различным содержанием наночастиц серебра. Схема установки для получения образцов представлена на рис. 1. Установка состоит из зон сублимации и пиролиза, реактора полимеризации, ловушки, охлаждаемой жидким азотом, tantalовой лодочки для плавления металлов и электроразрядного вакуумного насоса типа НОРД. Определенное количество *n*-циклофана помещали в стеклянную ампулу и размещали внутри кварцевой трубки в зоне сублимации. Давление паров *n*-ксилилена определяли с помощью вакуумметра ВИТ-2.

Установку откачивали до остаточного давления  $\sim 10^{-5}$ – $10^{-6}$  мм рт. ст. Пары *n*-циклофана из зоны сублимации попадали в зону пиролиза, где они превращались в пары дифункционального реак-

ционноспособного интермедиата (*n*-ксилилена), который адсорбировался на твердой подложке в реакторе полимеризации. Температуру сублимации *n*-циклофана поддерживали около 100°C, температура пиролиза составляла ~650°C. Пленки формировали в течение нескольких часов на полированной стеклянной поверхности, охлаждаемой жидким азотом (-196°C). Затем температуру подложки постепенно увеличивали до комнатной, при этом происходила полимеризация *n*-ксилилена с образованием поли-*n*-ксилиленового покрытия.

Одновременно на охлаждаемую подложку направляли поток атомов серебра, который создавали нагреванием серебра, помещенного в tantalовую лодочку (рис. 1), до температуры плавления ( $T_{\text{пл}} = 960.8^{\circ}\text{C}$ ) посредством пропускания через нее электрического тока. Меняя величину тока через tantalовую лодочку, можно варьировать концентрацию атомов в потоке и содержание неорганической компоненты в композите.

Для исследования электрофизических свойств синтезированных нанокомпозитов тонкую пленку напыляли на кварцевую пластину, на которую предварительно были нанесены платиновые электроды, приготовленные методом вжигания из платиновой пасты. Используемая установка позволяла измерять сопротивление пленки как непосредственно в процессе синтеза *in-situ*, так и при последующем повышении температуры и при изменении газовой среды. Электрические характеристики пленок определяли универсальным вольтметром Щ-300, напряжение создавали источником питания Б5-47. При измерении электрофизических свойств пленок с большим сопротивлением дополнительно использовали электрометрический усилитель У5-6.

В работе исследовали сенсорные свойства нанокомпозитов, в частности их чувствительность к влажности. Для задания необходимого значения относительной влажности в измерительную ячейку вносили соответствующий насыщенный солевой раствор [24, 25].

Для определения концентрации серебра в полученных нанокомпозитах использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Образец растворяли в азотной кислоте и сравнивали коэффициент поглощения в центре линии атома с коэффициентом поглощения для эталонных растворов [26]. Толщина пленок, измеренная при помощи микрометрической измерительной головки МИГ-1, составила величину порядка 1 мкм.

Для исследования строения наночастиц и полимерной матрицы использовали метод рентгенов-

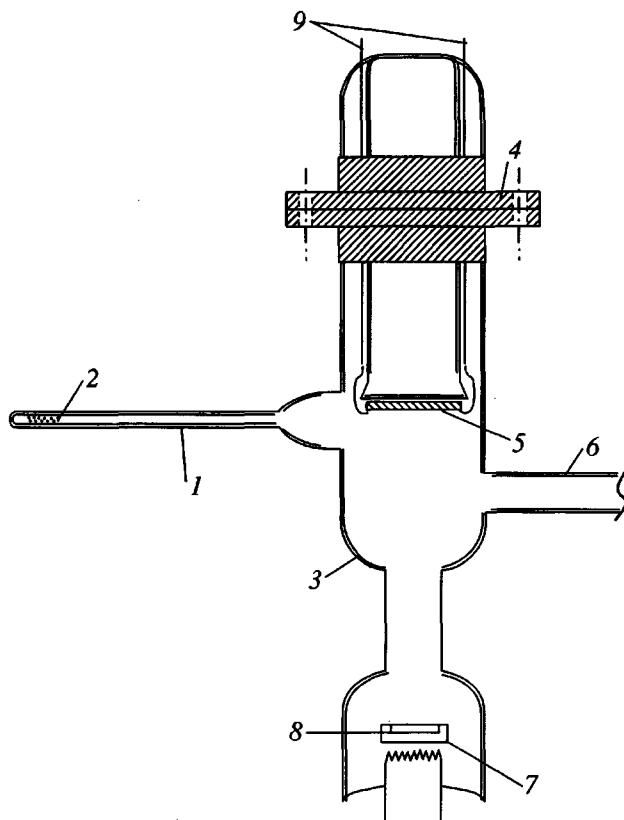


Рис. 1. Схема установки для получения тонкопленочных нанокомпозитов: 1 – кварцевая пиролизная трубка, 2 – стеклянная ампула с *n*-циклофаном, 3 – реактор, 4 – металлический фланец, 5 – кварцевая подложка, 6 – отвод к вакуумному насосу, 7 – tantalовая лодочка, 8 – испаряемый металл, 9 – молибденовые проволоки.

ской дифракции под большими углами. Рентгенографические измерения выполняли на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение, изогнутый кварцевый монохроматор, схема съемки – на про- свет, шаг сканирования  $0.05^{\circ}$ ). Размеры кристаллитов определяли из полуширины соответствующих кристаллографических рефлексов согласно формуле Селякова–Шерера с учетом инструментального уширения максимумов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы два типа пленок с содержанием серебра 2 и 7 об. %. Пленка, содержащая 2 об. % серебра, имела светло-желтую окраску, а образец с 7 об. % серебра – характерный “серебряный” цвет.

Проведенные структурные исследования показали, что полученные тонкие пленки представляют собой частично кристаллическую матрицу поли-*n*-ксилилена с внедренными в нее кристалла-

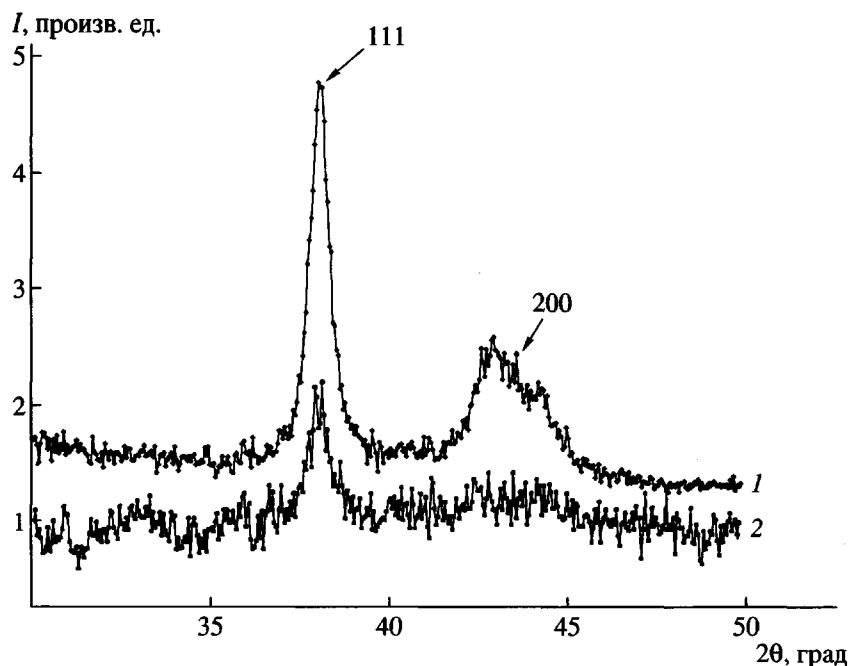


Рис. 2. Рентгенограммы образцов с содержанием серебра 7 (1) и 2 об. % (2).

ми серебра. На представленных на рис. 2 дифрактограммах образцов наблюдаются два рефлекса (111 и 200), характерных для кристаллической решетки металлического серебра. Средний эффективный размер кристаллитов, рассчитанный из рефлекса 111, составил 12 нм для обоих исследуемых нанокомпозитов. Таким образом, по мере увеличения концентрации металла в поли-*n*-ксилиленовой матрице, эффективный размер наночастиц оставался постоянным, а суммарное число наночастиц возрастило, что проявлялось в повышении интенсивности соответствующих рефлексов.

Как было показано ранее [14] при исследовании нанокомпозитов серебра и хлорзамещенного поли-*n*-ксилилена, в образцах с объемным содержанием металла 2% размер кристаллитов составлял 5 нм. При использовании незамещенного поли-*n*-ксилилена этот размер значительно больше, что, вероятно, связано с особенностями полимерной матрицы, которая в случае хлорированного типа препятствует агрегации кластеров серебра в нанокристалл из-за сильного взаимодействия между звеньями полимера и атомами серебра.

Сопротивление приготовленных пленок, измеренное *in-situ* на постоянном токе в вакууме, изменялось по-разному в процессе их синтеза. Сопротивление пленки с содержанием серебра 2 об. % достигало нескольких МОм. Затем при нагревании, т.е. при полимеризации матрицы, сопротивление сначала возрастало (что связано с форми-

рованием структуры, агрегацией частиц серебра и увеличением расстояния между ними), достигало максимума при  $-20^\circ\text{C}$ , после чего, медленно уменьшаясь, становилось постоянным. Уменьшение сопротивления с ростом температуры от  $-20$  до  $20^\circ\text{C}$  характерно для пленок с островковым (туннельным) характером проводимости [27].

В пленке, содержащей 7 об. % серебра, сопротивление сначала монотонно падало до нескольких Ом, а при полимеризации матрицы монотонно возрастало на несколько Ом. Низкое сопротивление и его рост при увеличении температуры связано с преодолением порога переколяции и образованием непрерывной металлической фазы. Тот факт, что этого удается достичь уже при содержании серебра около 7 об. %, может быть объяснен большим исключенным объемом кристаллической фазы полимерной матрицы, в результате чего содержание неорганической компоненты, необходимое для преодоления порога переколяции, нужно нормировать на меньший объем. Более того, наночастицы серебра, вероятно, организуются в плоскостях между стопками кристаллических ламелей поли-*n*-ксилилена, что должно приводить к еще большему понижению переколяционного порога.

После окончания синтеза нанокомпозитов и поступления воздуха в реактор сопротивление пленки с низким содержанием серебра увеличивается на два порядка (рис. 3), что обусловлено взаимодей-

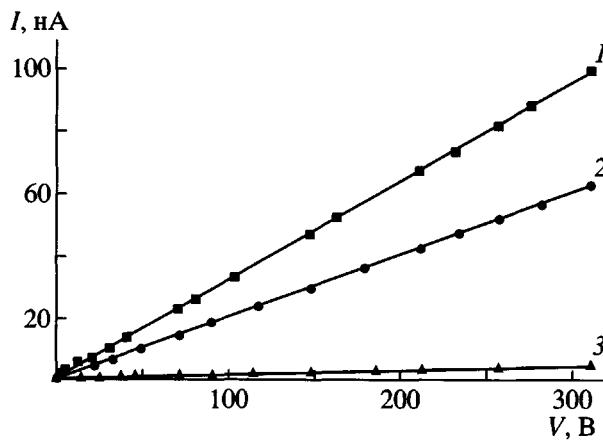


Рис. 3. Вольтамперные характеристики свежеприготовленной пленки, содержащей 2 об. % серебра: 1 – в вакууме при комнатной температуре, 2 – в вакууме при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$ , 3 – на воздухе при комнатной температуре.

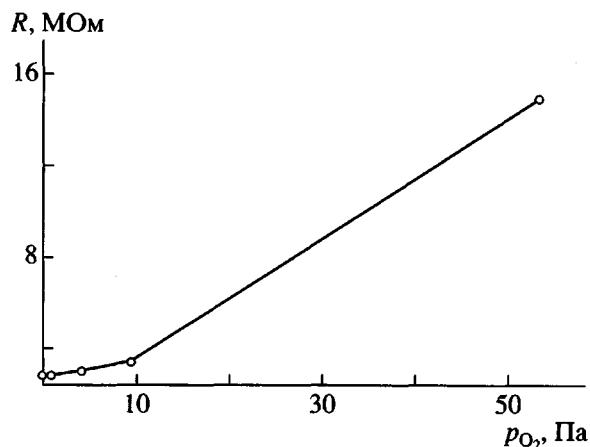


Рис. 4. Влияние кислорода на сопротивление свежеприготовленного композита, содержащего 2 об. % серебра.

вием наночастиц с атмосферным кислородом. В то же время сопротивление пленки с содержанием серебра 7 об. % практически не изменяется. Эффект резкого увеличения сопротивления пленки с содержанием металла 2% необратим: после повторного вакуумирования до давления  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мм рт. ст. сопротивление не возвращается к исходному значению, а остается высоким. По нашему мнению, резкое увеличение сопротивления нанокомпозита, содержащего 2 об. % серебра, происходит за счет необратимой адсорбции кислорода на серебре, что приводит к увеличению активационного барьера туннелирования и к повышению сопротивления системы. Для подтверждения гипотезы о влиянии кислорода на проводимость нанокомпозитов был проведен специальный эксперимент на свежеприготовленной пленке с плавным увеличением концентрации кислорода в реакторе. Из данных рис. 4 видно, что уже при небольших концентрациях кислорода сопротивление нанокомпозитной пленки с содержанием серебра 2 об. % необратимо растет практически на порядок. Такое изменение сопротивления характерно для газочувствительных наногетерогенных композитов с содержанием неорганической фазы ниже порога переколяции [28].

Вольтамперные зависимости для синтезированных нанокомпозитов имеют омический характер для образца, содержащего 7 об. % серебра, что связано с образованием бесконечного проводящего металлического кластера, и квазиомический характер для пленки с 2 об. % металла, который, вероятно, обусловлен небольшим диапазоном приложенных напряжений. Из представленных на рис. 3 вольтамперных характеристик пленки с низким

содержанием серебра, измеренных при различных температурах, видно, что повышение температуры приводит к уменьшению сопротивления образца, свидетельствуя об островковом характере проводимости. Более полно температурные зависимости сопротивления обеих синтезированных пленок представлены на рис. 5. Сопротивле-

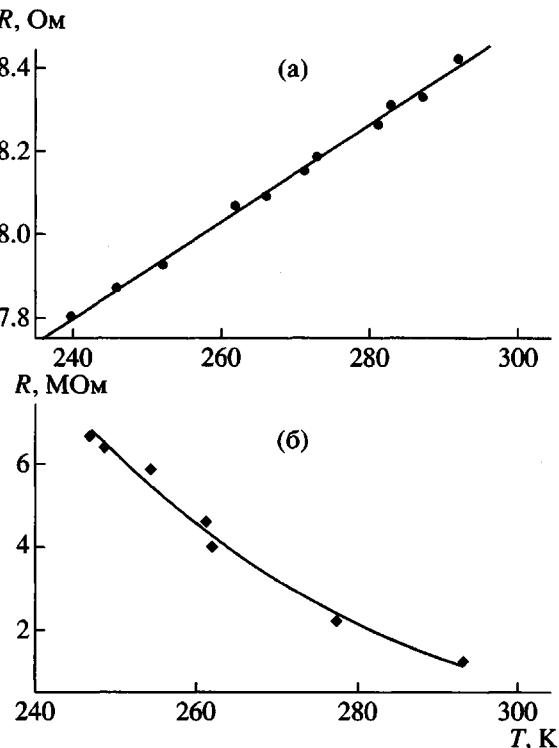


Рис. 5. Температурная зависимость сопротивления нанокомпозитов с 7 (а) и с 2 об. % серебра (б).

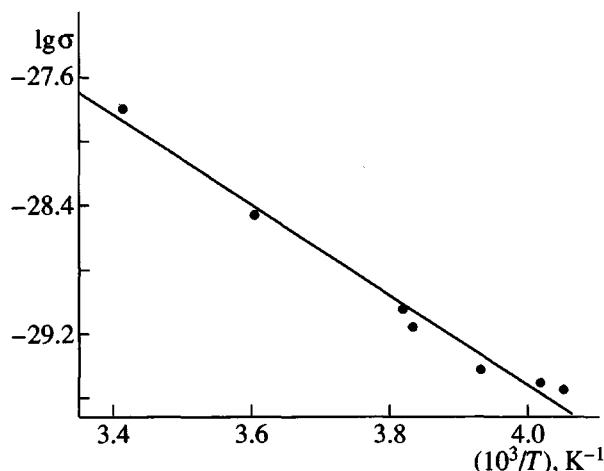


Рис. 6. Зависимость проводимости нанокомпозита, содержащего 2 об. % серебра, от температуры в логарифмических координатах.

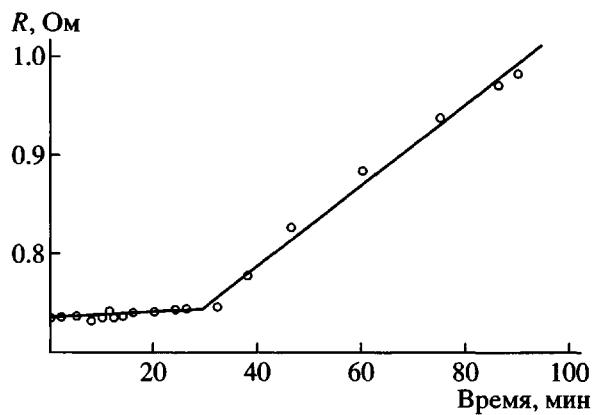


Рис. 7. Зависимость сопротивления свежеприготовленного композита с содержанием серебра 2 об. % от времени обработки его водородом. При времени  $t = 30$  мин включается источник атомарного водорода.

ние пленки с содержанием серебра 2% монотонно падает с ростом температуры. Величина энергии активации переноса заряда, рассчитанная из температурной зависимости сопротивления (рис. 6), составляет 0.24 эВ. Необходимо отметить, что величина активационного барьера зависит от концентрации наночастиц и может изменяться в широком диапазоне.

На рис. 5а также представлена температурная зависимость сопротивления пленки с характерной металлической проводимостью: с повышением температуры сопротивление увеличивается. Однако величина температурного коэффициента сопротивления  $2.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  заметно отличается от коэффициента для металлического серебра,

равного при комнатной температуре  $3.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Наблюдаемая разница может быть объяснена небольшими размерами частиц, составляющих непрерывную металлическую фазу, в результате чего в фононном спектре серебра могут отсутствовать длинноволновые колебания, ответственные за температурную зависимость удельного сопротивления металлов.

Как отмечено выше, оцененная из температурной зависимости сопротивления пленки с островковой проводимостью, энергия активации переноса электрона невелика и не характерна для поли-*n*-ксилиена, который является хорошим изолятором. По нашему мнению, этот факт может быть связан с особенностями строения межфазных областей на границе кластер–матрица, а также с существованием значительных последовательностей ненасыщенных сопряженных стильтеновых фрагментов в полимерной цепи, о небольшом содержании которых даже в пленках чистого поли-*n*-ксилиена свидетельствуют данные УФ-спектроскопии [29].

Для проверки этой модели нами было исследовано влияние молекулярного и атомарного водорода на электрофизические свойства синтезированных пленок. На рис. 7 приведена зависимость сопротивления свежеприготовленного нанокомпозита, содержащего 2 об. % серебра, от присутствия водорода в реакторе. Кривая состоит из двух частей: сначала в систему напускали молекулярный водород, а начиная с 30-й минуты – атомарный водород, который получали пиролизом молекул водорода на горячей платиновой ленте. Легко заметить, что молекулярный водород практически не изменяет сопротивление системы, в то время как действие атомарного водорода приводит к значительному необратимому увеличению сопротивления пленки. Как было показано ранее [30], атомарный водород не взаимодействует с серебром, поэтому, по нашему мнению, наблюдаемое уменьшение проводимости системы обусловлено исчезновением сопряженных стильтеновых последовательностей и насыщения связей С–С в результате их реакции с водородом. Изменение удельной проводимости на границе раздела кластер–матрица приводит к росту общего сопротивления пленки. Однако это предположение требует дальнейшего исследования с привлечением спектроскопических методов для изучения химической структуры полимера.

Нанокомпозит, содержащий 2 об. % серебра, проявляет ряд уникальных сенсорных свойств, например, высокую чувствительность к изменению относительной влажности атмосферы. На рис. 8 приведены вольтамперные характеристики для различных значений относительной влажнос-

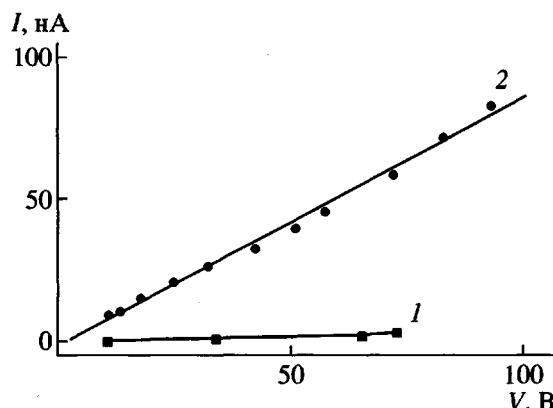


Рис. 8. Вольтамперные характеристики нанокомпозита с содержанием серебра 2 об. % при относительной влажности 75 (1) и 100% (2).

ти. Как видно, при увеличении относительной влажности сопротивление нанокомпозита уменьшается более чем на порядок. Время отклика не превышает минуты. Кроме того, важной особенностью наблюдаемого сенсорного эффекта является его обратимость. При возвращении системы в исходное состояние сопротивление ее возвращается к начальному значению за 20–30 с. Быстрота отклика, его обратимость и возможность работать при комнатной температуре выгодно отличают данный нанокомпозитный сенсор от классических полупроводниковых сенсоров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. // Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
- Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С. 125.
- Чвалун С.Н. // Природа. 2000. № 7. С. 53.
- Klabunde K.J., Habdas J., Cardenas-Trivino G. // Chem. Mater. 1989. V. 1. № 1. P. 481.
- Mahler W. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. № 1. P. 435.
- Wang Y., Suna A., Mahler W., Kasowski R. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 12. P. 7315.
- Wang Y., Mahler W. // Opt. Com. 1987. V. 61. № 3. P. 233.
- Volkov A.V., Karachevtsev I.V., Moskvina M.A., Rebrov A.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // J. Inorg. Organometallic Polym. 1995. V. 5. № 1. P. 295.
- Woodward A.E. // Atlas of Polymer Morphology. Munich: CHV, 1989.
- Brown R.A., Masters A.J., Coloin P., Yung X.F. // Compr. Polym. Sci. 1989. V. 2. P. 6.
- Möller M., Lenz D.W. // Macromol. Chem. 1989. B. 190. № 5. S. 1153.
- Chan Y.N.C., Schrock R.R., Cohen R.E. // Chem. Mater. 1992. V. 4. № 1. P. 24.
- Sergeev G.B., Gromchenko I.A., Petruhina M.A., Prusov A.M., Sergeev B.M., Zagorsky V.V. // Macromol. Symp. 1996. V. 106. P. 311.
- Gerasimov G.N., Sochilin V.A., Chvalun S.N., Rozenberg V.I., Volkova L.V., Kardash I.Ye. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 1387.
- Hopf H., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I., Chvalun S.N., Rozenberg V.I., Popova E.L., Nikolaeva E.V., Zavjalov S.A., Trakhtenberg L.I. // Adv. Mater. Chem. Vap. Deposition. 1997. V. 3. № 4. P. 197.
- Alexandrova L.N., Sochilin V.A., Gerasimov G.N., Kardash I.E. // Polymer. 1997. V. 38. № 3. P. 721.
- Gerasimov G.N., Popova E.V., Chvalun S.N., Grigoriev E.I., Trakhtenberg L.I., Rozenberg V.I., Hopf H. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 2179.
- Загорский В.В., Ивашико С.В., Сергеев Г.Б. // Вест. МГУ. Сер. 2, Химия. 1998. Т. 39. № 5. С. 349.
- Nikolaeva E.V., Ozerin S.A., Grigoriev A.E., Grigoriev E.I., Chvalun S.N., Gerasimov G.N., Trakhtenberg L.I. // Mat. Sci. Eng. 1999. C. 8–9. P. 217.
- Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 1998. Т. 17 № 6. С. 168.
- Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Завьялова Л.М., Трахтенберг Л.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1912.
- Завьялов С.А., Воронцов П.С., Григорьев Е.И., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н., Загорская О.В., Завьялова Л.М., Трахтенберг Л.И. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 905.
- Яблоков М.Ю., Завьялов С.А., Оболонкова Е.С. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 219.
- Виглеб Г. Датчики. М.: Мир, 1989. С. 112.

25. Казарновский Д.М., Тареев Б.М. // Испытание электротехнических материалов. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963. С. 314.
26. Львов Б.В. // Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966.
27. Трусов Л.И., Холмянский В.А. // Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973.
28. Галимов Б.Ш., Завьялов С.А., Куприянов Л.Ю. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 456.
29. Нурмухаметов Р.Н., Волкова Л.В., Пебалк А.В., Маилян К.А., Белайц И.Л., Кардаш И.Е., Такахаши А. // Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 5. С. 650.
30. Завьялова Л.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1988.

## Synthesis, Structure, and Properties of Metal–Polymer Nanocomposites Based on Silver and Poly-*p*-xylylene

S. A. Ozerin\*, S. A. Zav'yalov\*\*, and S. N. Chvalun\*

\*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

\*\*Karpov Research Institute of Physical Chemistry, Russian Federal Research Center,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

**Abstract**—By simultaneous vapor deposition of a reactive monomer and inorganic substances followed by the solid-state synthesis of the polymer poly-*p*-xylylene, nanocomposites were prepared with a controllable high concentration of silver nanoparticles organized in the polymeric matrix. A wide-angle X-ray diffraction study on the structure of the nanocomposites obtained showed the presence of silver clusters of 10–12 nm size localized in amorphous regions of poly-*p*-xylylene. Samples containing 2 vol. % metal exhibit island (tunneling) conductivity. After overcoming the percolation threshold (at 7 vol. % silver), the character of conductivity changes to become of metal type. The nanocomposites possessing the island conductivity display sensor properties toward moisture (the resistance decreases by an order of magnitude as the relative humidity of a system varies from 75 to 100%).