

УДК 541.64:539.2:546.48

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА СТРУКТУРУ НАНОКОМПОЗИЦИЙ С СУЛЬФИДОМ КАДМИЯ

© 2003 г. А. В. Волков, М. А. Москвина, С. Б. Зезин, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

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

Поступила в редакцию 07.02.2002 г.
Принята в печать 17.05.2002 г.

На основе полимерных матриц с сильной (смесь ПАК–ПВС) и слабой (целлюлоза) комплексообразующей способностью по отношению к ионам переходных металлов получены *in situ* пленочные нанокомпозиции, содержащие до 50–60 об.% CdS. Исследовано влияние типа полимерной матрицы на структуру таких нанокомпозиций. Формирование частиц дисперской фазы при синтезе нанокомпозиций с использованием метода многоцикловой обработки связано с возникновением в полимерной матрице первичных частиц, их ростом и коагуляцией с образованием вторичных частиц. Матрица ПАК–ПВС способна стабилизировать значительно более мелкие частицы CdS по сравнению с целлюлозой (размер первичных частиц с ростом степени заполнения меняется от 4.6 до 13 нм в первом случае и от 8 до 24 нм во втором, размер вторичных частиц составляет 50–60 и 70–80 нм соответственно). С повышением концентрации Na₂S в реакционной среде размер частиц CdS также возрастает. Стабилизируемый размер частиц дисперской фазы определяется удельной величиной межфазной свободной поверхностной энергии наносистемы $\gamma_{1,2}$, которая снижается при увеличении комплексообразующей способности полимерной матрицы и уменьшении концентрации Na₂S. Снижение $\gamma_{1,2}$ способствует увеличению степени дисперсности образующейся нанокомпозиции.

Большой интерес к полимерным наносистемам с неорганическим полупроводниковым компонентом (халькогениды, окислы переходных металлов и т.д.) обусловлен не только появлением у них комплекса новых свойств (электрофизических, фотохимических, магнитных и других), но и перспективой их практического использования в солнечных ячейках, электролюминесцентных устройствах, элементах магнитной памяти и т.д. [1–5].

Цель настоящей работы – исследование влияния типа полимерной матрицы на структуру нанокомпозиций с сульфидом кадмия, типичным представителем соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выяснения влияния типа полимерной матрицы на структуру нанокомпозиций использовали две матрицы достаточно сильно различающиеся по характеру взаимодействия с ионами пере-

E-mail: Volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).

ходного металла – смесь ПВС с полиакриловой кислотой (ПАК) и целлюлозу (Ц). Матрица ПАК–ПВС активна по отношению к ионам переходного металла и ионам Cd²⁺ в частности, благодаря ярко выраженным комплексообразующим свойствам карбоксильных групп ПАК (ПВС в композиции выполняет роль пленкообразующего компонента). Целлюлоза по отношению к ионам переходного металла, наоборот, является гораздо более пассивной средой, поскольку комплексообразующая способность гидроксильных групп, входящих в ее структуру, намного уступает карбоксильным группам ПАК.

Пленки ПАК–ПВС толщиной 8–100 мкм (с мольным отношением ПАК : ПВС = 0.25) получали методом полива, используя 4%-ные водные растворы смеси этих полимеров. Сшивку пленок ПАК–ПВС осуществляли путем их термической обработки при 140°C в течение 1 ч. В работе использовали готовые гидратцеллюлозные пленки толщиной 25–27 мкм.

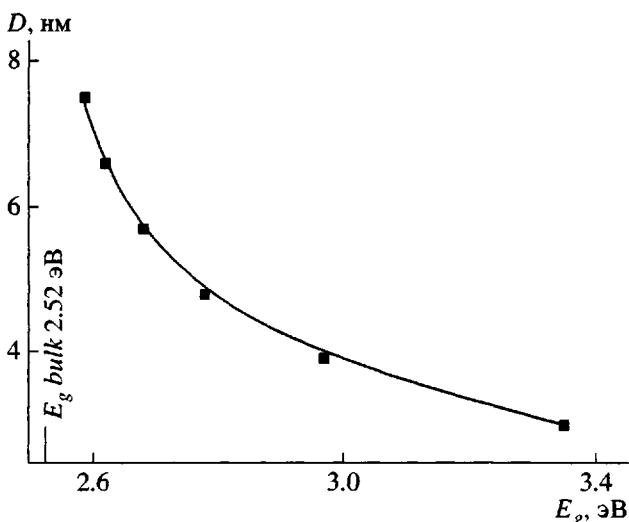


Рис. 1. Зависимость E_g от размера частиц CdS.

Для получения полимерных нанокомпозиций с CdS применили подход, развитый в работах [6, 7], связанный с проведением *in situ* реакций в объеме набухших полимерных матриц. Синтез полимерных нанокомпозиций осуществляли с помощью метода многоцикловой обработки (многократной последовательной обработки образца в растворах Cd(NO₃)₂ и Na₂S), а также путем одноразовой (один цикл) обработки полимерной матрицы в указанных растворах разной концентрации. Время обработки в каждом растворе ~15 мин. После обработки в растворе Na₂S также промывали водой в течение 15 мин. Матрицы ПАК–ПАВ после обработки в растворе Cd(NO₃)₂ также промывали водой в течение 15 мин. После промывки в воде в образце остаются толькоочно связанные с полимерной матрицей ионы переходного металла в виде полиакрилата кадмия.

При использовании целлюлозы в качестве полимерной матрицы излишek растворителя с поверхности пленки после обработки в растворе соли кадмия удаляли фильтровальной бумагой, так как промывка в воде из-за высокой подвижности ионов Cd²⁺ в матрице целлюлозы приводит к быстрому (~15 с) вымыванию основной части ионов переходного металла из образца. Композиции на основе ПАК–ПВС с низким содержанием дисперсной фазы (не превышающей той концентрации, которая образуется при проведении одного цикла) получали путем предварительного внесения определенного количества соли кадмия в раствор полимера. Сформированный методом поли-

ва пленочный образец, содержащий ионы кадмия, затем обрабатывали Na₂S.

Для определения размера частиц дисперсной фазы использовали методы UV-VIS-спектроскопии (300–900 нм) и электронной микроскопии. Применение метода UV-VIS-спектроскопии для анализа частиц, размер которых не превышает существенно боровский радиус экситона (~6 нм для CdS), основано на появляющейся в этом случае вследствие эффекта размерного квантования зависимости ширины запрещенной зоны полупроводниковой нанофазы E_g от размера ее частиц [8]. Значение E_g для таких частиц становится больше соответствующей величины для макрокристаллов (E_g bulk = 2.52 эВ для CdS [9]). На рис. 1 представлена зависимость E_g сульфида кадмия от размера его частиц, полученная с использованием данных работы [8]. Как следует из рис. 1, оценка размера частиц CdS по величине E_g возможна лишь для частиц, размер которых не превышает ~8 нм, $E_g = 2.58$ эВ. Уменьшение ширины запрещенной зоны ниже этого уровня свидетельствует лишь об увеличении размера образующихся частиц, однако определить их размер, используя значение E_g , в данном случае уже не представляется возможным. Для оценки величины E_g нанофазы CdS использовали частотную зависимость оптической плотности $D(v)$, полученную при обработке электронного спектра соответствующих композиций в области края полосы поглощения (края Урбаха): $D(v)hv = A(hv - E_g)^{1/2}$, где A – константа [10].

Электронные UV-VIS-спектры композиций регистрировали на спектрометре "Specord M-40". Рентгеновские дифрактограммы снимали на дифрактометре URD-6. Размер кристаллитов CdS вычисляли по формуле Шеррера из полуширины рентгеновского рефлекса при $2\theta = 44^\circ$. Электронно-микроскопические снимки поверхности хрупких сколов, полученных при температуре жидкого азота, проводили на сканирующем электронном микроскопе фирмы "Hitachi S-520".

Содержание дисперсной фазы в композиции находили путем взвешивания или (в опытах по кинетике) по поглощению в UV-VIS-спектрах. Содержание CdS в композиции указывали в массовых процентах (c_m , мас.%) по отношению к массе полимера, либо в объемных процентах (c_V , об.%). Величину c_V определяли как отношение объема

фазы CdS к сумме объемов CdS и полимера. Значение c_V рассчитывали из c_m с учетом плотности CdS (4.82 г/см³) и полимера (1.25 и 1.41 г/см³ для ПАК-ПВС и целлюлозы соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование нанофазы CdS при синтезе *in situ* композиций происходит в результате взаимодействия ионов Cd²⁺ и S²⁻ непосредственно в объеме набухшей полимерной матрицы. Ионы Cd²⁺ и S²⁻ при этом двигаются в полимерной среде навстречу друг другу: ионы кадмия – из объема полимера к его поверхности, ионы серы – из раствора в объем полимера. Характер распределения дисперсной фазы по сечению образца определяется отношением скоростей диффузионных потоков реагирующих компонентов [11]. Если скорость диффузии ионов S²⁻ существенно превышает соответствующую величину для ионов Cd²⁺, то получаются композиции с достаточно равномерным распределением дисперсной фазы по сечению образца. Такая ситуация чаще всего реализуется при использовании в качестве полимерной матрицы ПАК-ПВС, благодаря крайне низкой подвижности иммобилизованных в ней ионов переходного металла, образующих прочные связи с карбоксильными группами ПАК. При использовании в качестве полимерной матрицы целлюлозы отношение скоростей диффузионных потоков ионов Cd²⁺ и S²⁻, а следовательно, и характер распределения дисперсной фазы в композиции из-за высокой подвижности ионов переходного металла в полимерной матрице, будет сильно зависеть от исходной концентрации реагирующих компонент.

Меняя концентрации реагентов Cd(NO₃)₂ и Na₂S в этом случае можно получать композиции как с достаточно равномерным, так и с крайне неравномерным распределением нанофазы по объему, которое выражается в обеднении центрального слоя пленочного образца дисперсным компонентом (CdS). Так, если концентрация Na₂S в 2 раза превышает концентрацию Cd(NO₃)₂, то образуются композиции с достаточно равномерным распределением дисперсной фазы по сечению образца. В предельном случае при использовании очень низких концентраций Na₂S происходит выброс ионов Cd²⁺ из целлюлозной матрицы в окружающий раствор с появлением в нем фазы CdS. Итак, одним из основных параметров, влияющих на характер распределения дисперсной фазы по сечению образца, является комплексообразующая способность полимерной матрицы по отношению к ионам переходного металла. Именно

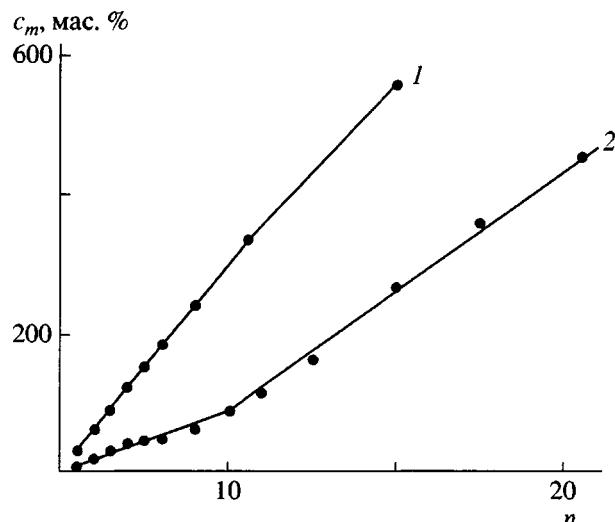


Рис. 2. Зависимость содержания CdS в полимерных матрицах (толщина пленок ~100 мкм) от числа циклов n после обработки образца 1 М раствором Cd(NO₃)₂ и 0.1 М раствором Na₂S для ПАК-ПВС (1) или 0.5 М раствором Cd(NO₃)₂ и 1 М раствором Na₂S для Ц (2).

это определяет их подвижность в объеме композиции, а, значит, и область, в которой происходит формирование основного количества дисперсного компонента.

На рис. 2 представлена зависимость содержания нанофазы CdS в композициях на основе ПАК-ПВС и целлюлозы от количества циклов n обработки образца раствором Cd(NO₃)₂ и Na₂S. Накопление CdS в композициях с ростом n происходит по линейному (или почти линейному) закону, причем, если для ПАК-ПВС наблюдается один линейный участок (с некоторым отклонением от линейности лишь при очень высоких заполнениях), то для композиций на основе целлюлозы полученную зависимость можно аппроксимировать двумя линейными участками. Количество CdS, образующееся за один цикл, рассчитанное из наклона линейных участков, составляет для систем на основе ПАК-ПВС – 30.5 мас.% и целлюлозы – 8.6 ($n \leq 11$) и 19 мас.% ($n \geq 11$). Наличие двух участков для систем на основе целлюлозы обусловлено, по-видимому, неоднородностью структуры целлюлозы, присутствием в ней областей с разной плотностью упаковки макромолекул. При $n < 11$ образование дисперсной фазы происходит в рыхлых областях полимерной матрицы. С ростом заполнения при $n > 11$ ионы Cd²⁺ проникают в плотно упакованные участки целлюлозы, где и происходит формирование фазы CdS. Таким образом, метод многоцикловой обработки, связанный

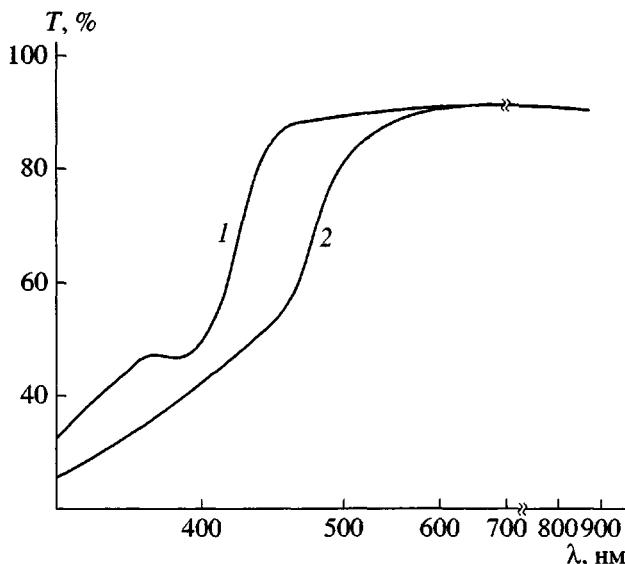


Рис. 3. UV-VIS-спектры композиций ПАК-ПВС/CdS (1) и Ц/CdS (2) с содержанием CdS 1 мас.%, полученных при использовании 0.01 М раствора Na_2S . Время реакции 15 мин, толщина пленок ~ 25 мкм.

ный с проведением *in situ* реакций в объеме набухших полимерных матриц, позволяет получать нанокомпозиции с очень высоким содержанием дисперсного компонента до 400–600 мас.% (50–60 об.%).

Ниже представлены UV-VIS-спектры нанокомпозиций ПАК-ПВС/CdS и Ц/CdS (рис. 3), полученных в одинаковых условиях (содержание CdS – 1 мас.%, концентрация Na_2S – 0.01 моль/л, время реакции – 15 мин), а также результаты графического определения величины E_g CdS из спектральных данных (рис. 4). Как следует из рис. 4, ширина запрещенной зоны нанофазы CdS в композиции на основе ПАК-ПВС (2.89 эВ) намного превышает соответствующую величину для Ц/CdS (2.58 эВ). Оценка размеров частиц с использованием полученных значений E_g дает 4.2 (система ПАК-ПВС/CdS) и ~ 8 нм (Ц/CdS), т.е. при прочих равных условиях размер частиц нанофазы CdS в матрице с сильной комплексообразующей способностью (ПАК-ПВС) в ~ 2 раза ниже соответствующей величины для матрицы целлюлозы.

Данные рис. 5 и 6 демонстрируют зависимость величины E_g от содержания CdS в композиции при разных способах введения дисперсного компонента в матрицу полимера (одностадийный вариант и многоцикловая обработка). Значения E_g для системы ПАК-ПВС/CdS, как следует из рис. 5, в достаточно широком исследованном ди-

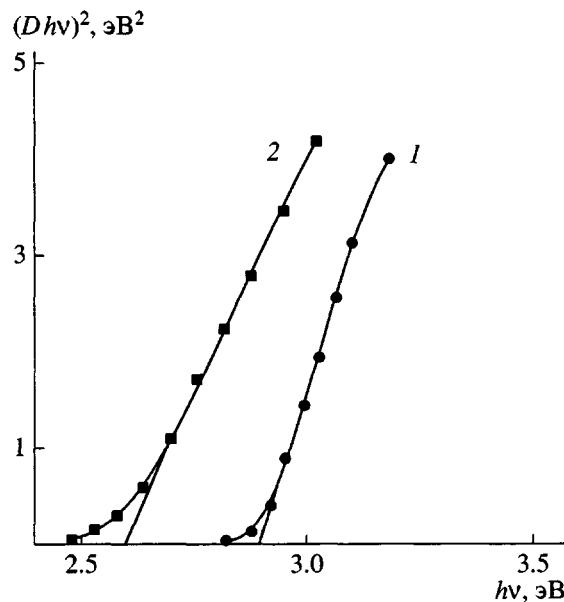


Рис. 4. Результаты обработки UV-VIS-спектров, представленных на рис. 3, для композиций ПАК-ПВС/CdS (1) и Ц/CdS (2).

пазоне концентраций дисперсной фазы (≤ 14 мас.%) существенно превышают соответствующую величину для композиций на основе целлюлозы. Это, подтверждая данные рис. 4, свидетельствует о способности матрицы ПАК-ПВС стабилизировать значительно более мелкие частицы

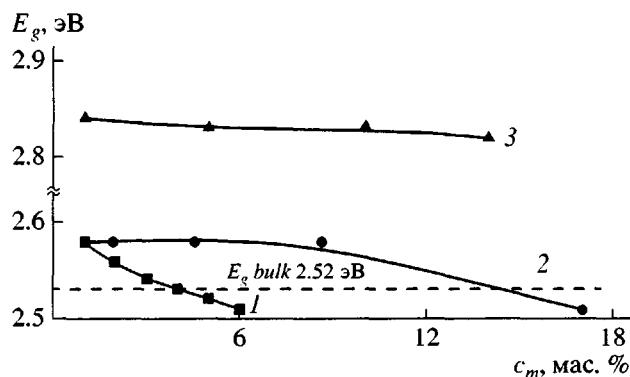


Рис. 5. Зависимость E_g CdS от содержания дисперсной фазы в композициях Ц/CdS, синтезированных методом многоцикловой (1) и одноразовой обработки (2), а также в композициях ПАК-ПВС/CdS, полученных путем одноразовой обработки (3). Композиции, соответствующие кривой 1 готовили с использованием 0.05 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 0.1 М Na_2S . Для всех точек кривой 2 концентрацию $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ меняли от 0.05 до 1 М, при этом отношение концентраций Na_2S к $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ сохраняли постоянным и равным двум; для получения композиции, соответствующей кривой 3, использовали 0.1 М раствор Na_2S .

CdS. Значения E_g для композиций Ц/CdS, синтезированных методом многоцикловой обработки, намного ниже соответствующей величины для аналогичных систем, полученных по одностадийной схеме, т.е. при многоцикловой обработке формируются композиции с более крупными частицами (рис. 5). Сравнение кинетики изменения ширины запрещенной зоны CdS указывает на то, что, во-первых, на всех стадиях реакции образования дисперсной фазы величина E_g для системы ПАК–ПВС/CdS значительно превосходит (как это уже было отмечено выше, рис. 4 и 5) соответствующее значение для композиции на основе целлюлозы. Во-вторых, характер кинетических кривых в обоих случаях существенно различен (рис. 7). Основное отличие связано с присутствием на кривой для системы ПАК–ПВС/CdS в начальной области ($c_t : c_{\max} = 0.3$, $t = 45$ с) участка резкого падения величины E_g . Еще один характерный факт связан с влиянием концентрации Na_2S на ширину запрещенной зоны нанофазы CdS. С повышением концентрации Na_2S значение E_g в обоих случаях снижается, т.е. размер частиц дисперсной фазы увеличивается (рис. 8).

Важную информацию о структуре композиций, синтезируемых с использованием метода многоцикловой обработки, можно получить, со-поставляя размер частиц дисперсной фазы с размером ее кристаллитов. Рост содержания CdS в композиции при многоцикловой обработке в обоих случаях (ПАК–ПВС, Ц) приводит к достаточно интенсивному снижению величины E_g (рис. 5, 6), что обусловлено увеличением размера образующихся при этом частиц дисперсной фазы. Оценка по величине E_g (рис. 6) размеров частиц дисперсной фазы, формирующейся в композиции ПАК–ПВС/CdS после первого, второго и третьего циклов, дает следующие значения – 4.6, 6.3 и ~8 нм соответственно. Для системы Ц/CdS (рис. 5) размер частиц, возникающих в первом цикле, составляет ~8 нм. В последующих циклах в композиции Ц/CdS размер частиц увеличивается (E_g снижается, рис. 5), однако оценить его с использованием значений E_g уже не представляется возможным.

Соответствующие размеры кристаллитов для системы ПАК–ПВС/CdS (первые три цикла) составляют 1.5, 2.2 и 2.8 нм, для системы Ц/CdS (первый цикл) – 2.7 нм (рис. 9). Сравнение полученных значений размеров частиц и кристаллитов свидетельствует о том, что образующиеся частицы дисперсной фазы поликристалличны – во всех случаях размер частиц в ~3 раза превышает размер кристаллитов. Сделав вполне разумное

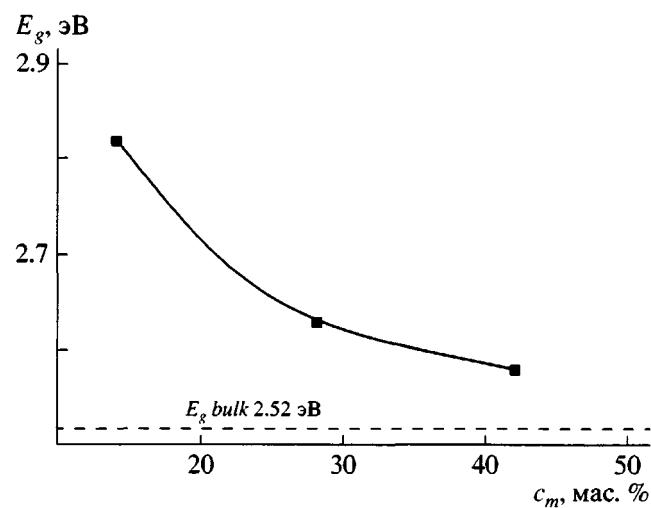


Рис. 6. Зависимость E_g CdS от содержания дисперсной фазы в композициях на основе ПАК–ПВС, полученных методом многоцикловой обработки. $n = 1-3$.

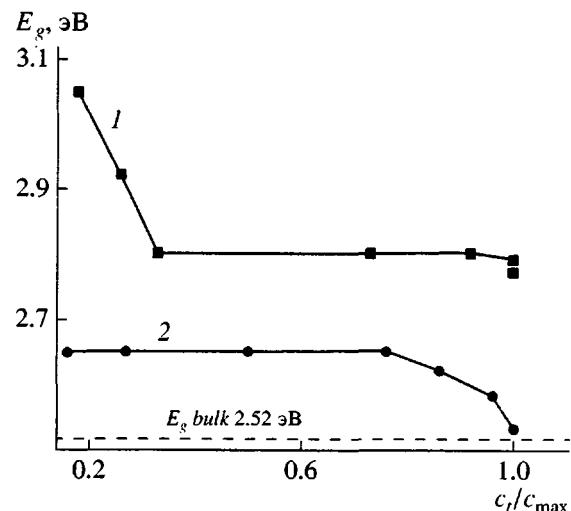


Рис. 7. Зависимость E_g CdS от глубины протекания реакции образования CdS для композиций на основе ПАК–ПВС (1) и Ц (2), полученных при обработке образцов ПАК–ПВС/Cd²⁺ и Ц/Cd²⁺ (толщиной соответственно 8 и 27 мкм) 0.01 М раствором Na_2S . Максимальное содержание CdS в композициях на основе ПАК–ПВС и Ц при полном завершении процесса ($c_t : c_{\max} = 1$) составляет соответственно 12 и 1 мас.%.

допущение, согласно которому полученное для низких заполнений соотношение между размером частиц и кристаллитов (равное 3) остается приблизительно постоянным во всем исследованном диапазоне составов, можно по зависимости размера кристаллитов от содержания дисперсной

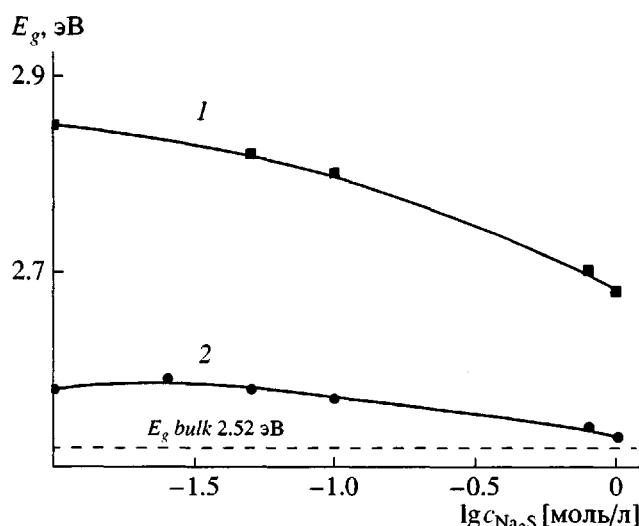


Рис. 8. Зависимость E_g CdS в композициях на основе ПАК-ПВС (1) и Ц (2) от концентрации раствора Na_2S , используемого для их получения. Содержание дисперсной фазы в композициях ПАК-ПВС/CdS и Ц/CdS 12 и 1 мас.% соответственно.

фазы сделать вывод относительно аналогичной зависимости для размера частиц.

С ростом содержания дисперсной фазы в исследуемых композициях размер кристаллитов в обоих случаях (ПАК-ПВС, Ц) сначала увеличивается, затем, начиная с некоторой концентрации, остается почти постоянным (рис. 9). Поэтому можно полагать, что аналогичная зависимость имеет место и для размера частиц. Размер кристаллитов дисперсной фазы в композиции Ц/CdS во всем диапазоне заполнений (при фиксированном составе) превышает соответствующую величину для системы ПАК-ПВС/CdS в ~2 раза (рис. 9). Такое же соотношение должно приблизительно сохраняться и для размера частиц в указанных композициях. Приняв это во внимание, а также учитывая полученное соотношение между размером частиц и кристаллитов, можно оценить максимальный размер частиц, присутствующих в высоконаполненных композициях. Для систем на основе ПАК-ПВС и целлюлозы он должен составлять ~13 и ~24 нм соответственно.

Такие частицы следует рассматривать как первичные частицы, т.е. частицы, которые формируются при непосредственном взаимодействии ионов Cd^{2+} и S^{2-} при *in situ* реакциях в объеме набухших полимерных матриц, а также в результате последующего осаждения этих ионов на поверхность уже сформированных в предыдущих циклах частицах CdS. Размер первичных частиц при

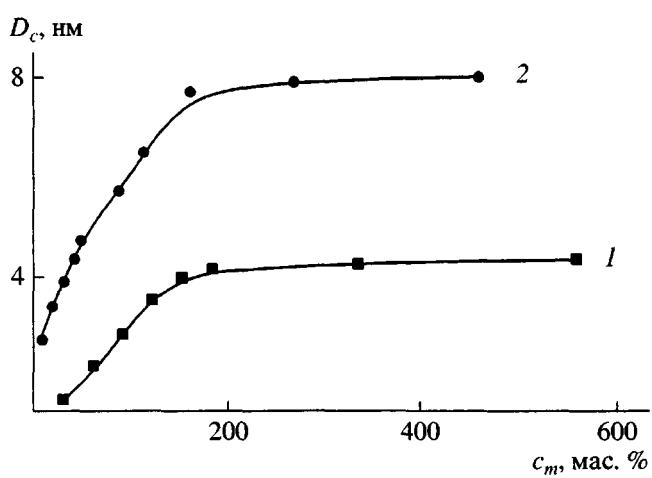


Рис. 9. Зависимость размера кристаллитов CdS от содержания дисперсной фазы в композициях на основе ПАК-ПВС (1) и Ц (2), полученных методом многоцикловой обработки.

таком осаждении увеличивается с 4.6 до 13 нм и с ~8 до 24 нм для композиций на основе ПАК-ПВС и целлюлозы соответственно. При достаточно высокой концентрации первичных частиц в композиции идет процесс их коагуляции с образованием вторичных частиц, представляющих собой совокупность первичных частиц, связанных между собой локальными коагуляционными контактами. Вторичные частицы отчетливо видны на электронно-микроскопических снимках высоконаполненных композиций с содержанием дисперсной фазы ~45 об.% (320 мас.%, рис. 10). Их размер составляет 50–60 нм для систем ПАК-ПВС/CdS и 70–80 нм для системы Ц/CdS.

Такое резкое (с ростом степени заполнения) укрупнение частиц по сравнению с частицами, образующимися в первом цикле (4.6 и ~8 нм для матриц ПАК-ПВС и Ц соответственно) не может быть связано с простым осаждением нового слоя CdS на уже сформированные в предыдущих циклах частицы, поскольку соотношение между привесом (в 25–35 раз и увеличением среднего объема частиц в ~10³ раз) можно объяснить только их коагуляцией. Таким образом, формирование частиц дисперсной фазы при синтезе нанокомпозиций с использованием метода многоцикловой обработки связано с протеканием в полимерной матрице следующих основных процессов – образование первичных частиц, их рост и коагуляция с формированием вторичных частиц.

Для объяснения полученных результатов по влиянию различных факторов на размер частиц CdS необходимо рассмотреть механизм возникновения и стабилизации дисперсной фазы при реакциях в объеме набухших полимерных матриц. Дисперсность системы, формирующуюся по конденсационному механизму через стадию образования критического зародыша, определяется соотношением скоростей возникновения и роста частиц дисперсной фазы [12]. С ростом этого отношения размер частиц снижается. Если процесс формирования дисперсной фазы ограничивается стадией зародышеобразования, степень дисперсности возникающей нанофазы зависит от размера критического зародыша d_c . Эта величина определяется отношением удельной величины свободной поверхностной энергии на границе дисперсная фаза – реакционная среда ($\gamma_{1,2}$) к изменению химического потенциала при зародышеобразовании ($\Delta\mu$ – степень внедрения в метастабильную область): $d_c \sim \gamma_{1,2}/\Delta\mu$. Величина $\Delta\mu$ определяется степенью пересыщения маточного раствора, $\Delta\mu = RT\ln c/c_0$, где c и c_0 – концентрации пересыщенного и насыщенного растворов. Скорость зародышеобразования возрастает с уменьшением размера критического зародыша, т.е. есть с уменьшением $\gamma_{1,2}$ (при постоянном пересыщении). Скорость роста частиц дисперсной фазы с уменьшением $\gamma_{1,2}$ наоборот снижается. Таким образом, снижение $\gamma_{1,2}$ (при прочих равных условиях) приводит к уменьшению размера критического зародыша, к увеличению отношения скорости образования к скорости роста частиц дисперсной фазы, т.е. к увеличению степени дисперсности образующейся композиции.

Величина свободной поверхностной энергии $\gamma_{1,2}$ определяется структурой межфазного слоя. Межфазный слой формируется с участием ряда основных равновесных процессов, протекающих на поверхности частиц дисперсной фазы. Для композиций с сульфидом кадмия на основе ПАК–ПВС и целлюлозы в качестве таких процессов можно рассмотреть следующие сорбционные равновесия: конкурирующие реакции с участием поверхностных атомов кадмия $)-\text{Cd}^{2+}|$, с одной стороны, и функциональными группами полимерной матрицы (A) или ионами S^{2-} – с другой (реакции (1) и (2)), а также обменную реакцию с участием поверхностных комплексов и сульфидов кадмия (реакция 3):

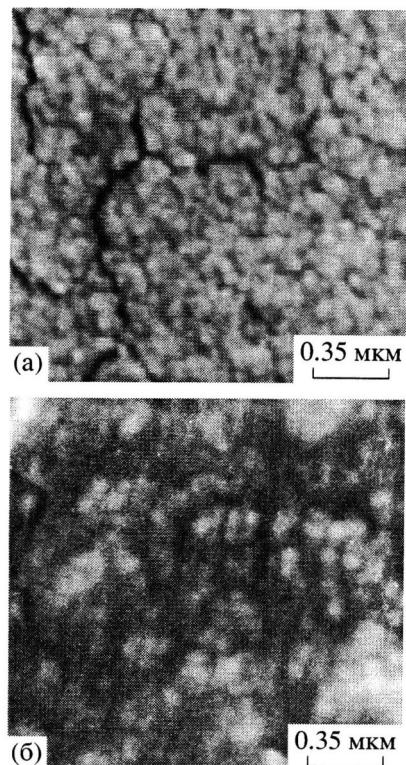
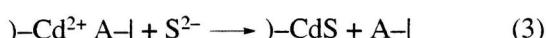
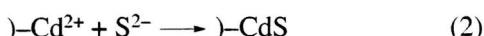


Рис. 10. Электронно-микроскопические снимки композиций ПАК–ПВС/CdS (а) и Ц/CdS (б) с содержанием дисперсной фазы ~45 об.% (320 мас.%).

С ростом энергии взаимодействия между полимерной матрицей и частицами дисперсной фазы (работы адгезии) $\gamma_{1,2}$ снижается. Рост работы адгезии подразумевает увеличение концентрации и прочности поверхностных комплексов, образующихся с участием функциональных групп полимерной матрицы, карбоксильных групп ПАК или гидроксильных групп целлюлозы (реакция (1)). Карбоксильные группы ПАК – гораздо более сильный комплексообразующий агент по отношению к ионам переходных металлов (и ионам кадмия в частности) по сравнению с гидроксильными группами целлюлозы. Поэтому значение $\gamma_{1,2}$ для системы ПАК–ПВС/CdS существенно ниже соответствующей величины для композиций на основе целлюлозы. Низкое значение $\gamma_{1,2}$ в системе на основе ПАК–ПВС является основной причиной гораздо более высокого уровня дисперсности в таких композициях.

Увеличение размеров частиц CdS с ростом концентрации Na_2S в реакционной среде (рис. 7) также обусловлено изменением структуры межфазного слоя в растворах с различной концентрацией Na_2S . С повышением концентрации Na_2S равновесие реакций (2) и (3) смещается вправо,

функциональные группы полимерной матрицы вытесняются из координационной сферы поверхностных атомов кадмия. Защитное действие полимера при этом снижается, свободная поверхностная энергия системы $\gamma_{1,2}$ возрастает, что приводит в итоге к увеличению размера образующихся частиц дисперсной фазы.

Рассмотрим данные по кинетике изменения величины E_g (рис. 7), а, следовательно, и размера образующихся частиц сульфида кадмия. Резкое падение величины E_g на начальной стадии реакции образования нанофазы CdS ($c_i : c_{\max} = 0.3$; $t = 45$ с) в матрице ПАК–ПВС связано с процессом формирования и последующего роста критических зародышей CdS. Размер частиц при этом увеличивается с 3.7 до 4.7 нм. Оценка размера критического зародыша CdS экстраполяцией линейного начального участка искомой зависимости к оси ординат (начало реакции) дает величину ~3 нм ($E_g = 3.33$ эВ). После того, как размер частиц достигает определенной величины (4.7 нм), их рост прекращается, и система выходит на стационарный режим. Стабилизируемый размер частиц дисперсной фазы определяется величиной $\gamma_{1,2}$, которая снижается по мере протекания реакции формирования CdS. Такое снижение величины $\gamma_{1,2}$ может быть обусловлено двумя факторами, приводящими к сдвигу равновесия (1) вправо в сторону образования поверхностных комплексов кадмия с карбоксильными группами ПАК. Первый фактор связан с кооперативностью процесса взаимодействия макромолекул с наночастицами дисперсной фазы после достижения ими определенного размера [13]. Второй фактор обусловлен увеличением удельной (т.е. приходящейся на единицу поверхности частиц CdS) концентрации свободных карбоксильных групп в системе по мере протекания реакции формирования дисперсной фазы. При образовании CdS в результате обработки полимерной матрицы с ионами Cd²⁺ раствором Na₂S происходит разрушение полиакрилатных комплексов кадмия с переходом карбоксильных групп ПАК в свободное (не связанное с ионами Cd²⁺) состояние. Высвобождающиеся из полиакрилатных комплексов в процессе образования CdS карбоксильные группы вступают во взаимодействие с атомами кадмия на поверхности частиц дисперсной фазы. Это приводит к снижению $\gamma_{1,2}$ и стабилизации высокодисперсного состояния нанокомпозиций.

Для системы Ц/CdS начальный участок резкого падения E_g на кинетической кривой отсутствует. Это, на наш взгляд, свидетельствует о том, что формирование дисперсной фазы в данном случае

ограничивается в основном стадией зародышеобразования. Размер критического зародыша, определенный по величине E_g в области плато, для системы Ц/CdS (рис. 6) составляет ~6 нм, т.е. в 2 раза превышает соответствующую величину для композиций на основе ПАК–ПВС. Такое различие должно быть связано с более высоким значением $\gamma_{1,2}$ для системы Ц/CdS.

Увеличение размера частиц на последних стадиях формирования дисперсной фазы, сопровождаемое снижением E_g , обусловлено, по-видимому, процессом изотермической перегонки [12], которая заключается в “переконденсации” вещества от малых частиц к более крупным за счет их разной растворимости. Этот процесс протекает достаточно медленно. Если образование основной части дисперсной фазы ($c_i : c_{\max} = 0.85–0.9$) протекает за ~5–15 мин, то процесс укрупнения частиц при выдержке образца в маточном растворе может длиться несколько часов (последние точки на кривых 1, 2 рис. 7 соответствуют времени реакции 1 ч).

Размер частиц в композиции Ц/CdS, образующихся по одностадийному варианту, в некотором интервале концентраций дисперсной фазы остается постоянным (~8 нм, $E_g = 2.58$ эВ, рис. 5). Приняв во внимание возможность протекания процесса формирования композиции Ц/CdS с использованием лишь стадии зародышеобразования, этот факт можно объяснить тем, что с повышением концентрации реагирующих компонент размер критического зародыша также остается приблизительно постоянным. Такое постоянство размера зародыша с ростом исходной концентрации ионов Cd²⁺ и S²⁻ можно объяснить одновременным увеличением как степени пересыщения, так и значения $\gamma_{1,2}$, которое, как было отмечено выше, с ростом концентрации Na₂S также должно увеличиваться. При этом отношение $\gamma_{1,2}/\Delta\mu$, определяющее размер критического зародыша, остается приблизительно постоянным. Размер частиц в композициях Ц/CdS, полученных по одностадийной схеме, начинает увеличиваться при содержании дисперсной фазы, превышающей ~10 мас.-% (рис. 5).

Увеличение размера частиц с ростом содержания дисперсной фазы в композициях Ц/CdS при многоцикловой обработке по сравнению с одностадийным вариантом происходит гораздо более интенсивно (рис. 5). Это связано с тем, что в первом случае при образовании новой фазы в качестве зародышей используются частицы, уже сформированные в предыдущих циклах. Тогда с увели-

чением количества циклов все большая часть ионов Cd^{2+} и S^{2-} расходуется не на образование новых зародышей, а на рост старых.

Таким образом, с повышением комплексообразующей способности полимерной матрицы по отношению к ионам переходных металлов степень дисперсности нанокомпозиций, полученных методом *in situ*, увеличивается (размер частиц CdS снижается). Размер частиц дисперской фазы можно регулировать, используя не только полимеры с разной степенью адгезии к дисперсному компоненту, но и применяя разные варианты получения нанокомпозиций (многоцикловая обработка или одностадийный вариант), а также меняя концентрацию Na_2S в реакционной среде. Величина $\gamma_{1,2}$, которая является одним из основных термодинамических параметров, определяющих размер частиц дисперской фазы, снижается с ростом комплексообразующей способности полимерной матрицы, что способствует увеличению степени дисперсности формирующихся наносистем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamat P.V. // Chem. Rev. 1993. V.93. № 1. P. 267.
2. Greenham N.C., Peng X., Alivisatos A.P. // Synth. Met. 1997. V. 84. P. 545.
3. Mansur H.S., Vasconcelos W.L., Grieser F., Caruso F. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 5285.
4. Winiarz J.G., Zhang L., Lal M., Friend C.S., Prasad P.N. // Chem. Phys. 1999. V. 245. P. 417.
5. Hao E., Lian T. // Langmuir. 2000. V. 16. № 21. P. 7879.
6. Волков А.В., Москвина М.А., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 963.
7. Волков А.В., Москвина М.А., Варфоломеев А.Е., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1390.
8. Rosetti R., Ellison J.L., Gibson J.M., Brus L.E. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 9. P. 4464.
9. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
10. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1990.
11. Волков А.В., Москвина М.А., Каракецов И.В., Лебедева О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 970.
12. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982.
13. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 11. С. 1875.

The Effect of a Polymer Matrix on the Structure of Nanocompositions Containing Cadmium Sulfide

A. V. Volkov, M. A. Moskvina, S. B. Zezin, A. L. Volynksii, and N. F. Bakeev

Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—Film nanocompositions containing up to 50–60 vol % CdS were prepared through *in situ* reactions using polymer matrices with a strong [poly(acrylic acid) (PAA)-poly(vinyl acetate) (PVA) mixture] or low complexing ability (cellulose) with respect to transition-metal ions. The effect of the type of a polymer matrix on the structure of such nanocompositions was studied. In the synthesis of the above nanocompositions via the repeated treatment method, the development of disperse phase particles involves the appearance of primary particles in the polymer matrix and their further coagulation and formation of secondary particles. As compared with cellulose, the PAA–PVA matrix can stabilize much smaller CdS particles (with increasing the degree of filling, the dimensions of primary particles increase from 4.6 to 13 nm for the PAA–PVA system and from 8 to 24 nm for cellulose; the dimensions of secondary particles are equal to 50–60 and 70–80 nm, respectively). As the concentration of Na_2S in the reaction medium is increased, the dimensions of CdS particles also increase. The stabilized size of disperse phase particles is controlled by the specific interfacial free surface energy $\gamma_{1,2}$ of a nanocomposition; this energy decreases with increasing the complexing ability of the polymer matrix or with decreasing the concentration of Na_2S . With decreasing $\gamma_{1,2}$, the level of dispersion of the as-formed nanocompositions is shown to increase.