ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 4, с. 573–578

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.182.43:541.39:546.57

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТА СЕРЕБРО-СОРБИТАН МОНООЛЕАТ И ПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2019 г.
М. Г. Демидова[a,*], А. Т. Арымбаева[a], П. Е. Плюснин[a,b], И. В. Корольков[a,b], А. И. Булавченко [a,b]

[a] *Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, 630090, Новосибирск, Россия*

[b] *Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, Россия*

**e-mail: demidova@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 10.07.2018 г.

Для получения концентрированных органозолей серебра предложено использовать композит серебро-сорбитан моноолеат. Композит получен восстановлением азотнокислого серебра гидразином в динамической эмульсии сорбитан моноолеата в этилацетате. Содержание серебра (75%) и ПАВ (25%) в композите определено методами атомно-абсорбционного, термического и микроанализа. Методами рентгенофазового анализа и фотон-корреляционной спектроскопии показано, что размер частиц серебра в композите равен 5–6 нм. Органозоль наночастиц серебра (0.2 М) получен при ультразвуковом редиспергировании композита в гептане. Проводящие пленки на стеклянных подложках формируются после высушивания органозоля и термообработки при 200°С. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, толщина пленок составляет 500 нм.

Ключевые слова: эмульсии, наночастицы, серебро, пленки

DOI: 10.1134/S0044453719040095

Перспективным направлением применения наночастиц металлов (Ag, Au и Cu) в виде стабильных концентрированных гидро- и органозолей являются электронные чернила [1, 2] и краска на металлической основе для печати микросхем [3, 4]. К настоящему времени разработано большое число разнообразных способов получения наночастиц [5, 6]. Однако специфика печатной электроники накладывает достаточно жесткие требования, а именно: стабильность золя к коагуляции, значительная концентрация металла (до 60%), малый размер частиц (не более 50 нм) и высокая степень монодисперсности. Кроме того, важна и стоимость конечного продукта [7].

Большинству приведенных требований удовлетворяет мицеллярный (“микроэмульсионный”) способ получения наночастиц металлов [8]. Тем не менее, его использованию мешают чрезвычайно низкие концентрации металла и производительность, обусловленные малой солюбилизационной емкостью (1–2 об. %) мицеллярных растворов по отношению к водным растворам вводимых реагентов. В работе [9] достигнуто 30-ти кратное увеличение производительности при получении стабильного органозоля серебра, стабилизированного бис-(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия (АОТ) в режиме динамической эмульсии. В результате, согласно просвечивающей электронной микроскопии, получены стабильные 0.06 М органозоли с наночастицами серебра размером 6.6 нм. Использование неводного электрофореза позволило довести концентрацию наночастиц в органозоле до 2–4 М.

Альтернативным вариантом приготовления органозолей с высокой концентрацией наночастиц является двухстадийная методика, включающая на первой стадии синтез и выделение наночастиц в виде коагуляционных осадков [10]. В осадках частицы связаны слабыми ван-дер-ваальсовскими силами, что позволяет проводить редиспергирование в малых объемах органических растворителей и получать органозоли с достаточно высокой концентрацией металлов.

Цель представленной работы заключается в адаптации эмульсионного синтеза наночастиц металлов для получения стабильных органозолей по “осадительной” технологии и их применения. В качестве эмульгатора использован сорбитан моноолеат – эфир сорбита и олеиновой кислоты (Span 80). Этот один из популярных низкомолекулярных стабилизаторов обратных эмульсий. Он широко применяется для получения водотопливных [11], взрывчатых [12], экстракционных [13] и “синтетических” [14] эмульсий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В работе использовали *н*-гептан (эталонный), этилацетат ("х. ч."), сорбитан монолеат (Span 80) (Sigma Aldrich), бис-(2-сульфосукцинат) натрия (AOT) с содержанием основного вещества 96% (Sigma Aldrich), оксиэтилированный нонилфенол со средней степенью оксиэтилирования равной четырем (Tergitol NP-4) (Dow Chemical Co) азотнокислое серебро ("х. ч."), моногидрат гидразина ("х. ч."), деионизованную воду. Растворы реагентов готовили непосредственно перед синтезом. Раствор ПАВ в этилацетате выдерживали неделю после приготовления.

Методика получения композита и его редиспергата. В стакан емкостью 20 мл приливали 5 мл раствора 0.05–0.25 М Span 80 в этилацетате и прибавляли по каплям при перемешивании на магнитной мешалке 1 мл водного раствора 0.25–1 М $AgNO_3$ и 1мл 5–20 М N_2H_4. Реакционную смесь перемешивали в течение 15–60 мин и затем переносили в пробирку вместимостью 10 мл. После центрифугирования (10 мин, 1.5×10^3 об/мин) жидкую фазу полностью отбирали, а к осадку сразу приливали 2 мл гептана. Ультразвуковое редиспергирование композита выполняли при комнатной температуре в течение 10 мин в ванне УЗВ-9/100-МП-РЭЛТЕК (частота 22–44 КГц, акустическая мощность 190 Вт). По окончании процедуры редиспергат центрифугировали в указанном режиме и отбирали 1 мл в стеклянный бюкс. Эту аликвоту сразу (из-за высокой адсорбции серебра на стекло) использовали для спектрофотометрического контроля содержания наночастиц серебра и приготовления пленок.

Методика получения пленок. Из исходного органозоля серебра с концентрацией 0.2 М разбавлением гептаном готовили 5 дисперсий с концентрацией: 0.1, 0.07, 0.05, 0.04 и 0.02 М. Дисперсии аликвотами по 20 мкл наносили на стеклянные предметные стекла 25.4 × 76.2 мм (ПАО "Стеклоприбор") и получали пленки методом "Doctor Blade". Затем их высушивали и нагревали в лабораторной печи L 03–15/12 с программируемым регулятором температуры (LAC, Чехия) при 200°С в течение 2.5 ч. В дальнейшем измеряли проводимость пленок, определяли их толщину и морфологию. Для изучения оптических характеристик пленок на стеклянные подложки наносили, как указано выше, 20 мкл органозоля серебра концентрацией 0.2 М высушивали и нагревали при 200–500°С. Спектры поглощения снимали относительно подложки.

Методы исследований. Эффективный гидродинамический диаметр мицелл Span 80 и частиц редиспергата определяли методом динамического рассеяния света (фотон-корреляционной спектроскопии ФКС) на спектрометре NanoOmni (Brookhaven, США). Автокорреляционная функция обрабатывалась с использованием мономодального анализа по методу куммулянтов и полимодального анализа при помощи алгоритма Non-Negatively Constrained Least Squares (NNLS). Перед измерением органозоль очищали от пыли центрифугированием или пятикратным циклическим фильтрованием через PTFE мембранный фильтр с диаметром пор 0.2 мкм (Sartorius, Германия) непосредственно в измерительную ячейку из стекла (Eppendorf, Германия). Мощность твердотельного лазера с длиной волны 640 нм составляла 35 мВт, рассеянные частицами фотоны детектировались под углом 90° к источнику излучения. Время накопления фотонов для одного измерения составляло 10–30 с, гидродинамический диаметр определялся как среднее из 20–30 измерений.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, диапазон 5–70° 2θ, шаг 0,03° 2θ, накопление 1 с). Образец для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~100 мкм). Индицирование дифрактограммы проводили по данным картотеки PDF [15].

Термический анализ в атмосфере синтетического воздуха (80 об. % аргона, 20 об. % кислорода) проводили на приборах TG 209 F1 Iris и STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH). Использовали тигли из Al_2O_3, скорость нагрева 10 град/мин, скорости потока газов 40 мл/мин аргона, 10 мл/мин кислорода. Температурный интервал 30–1000°С. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартного пакета программ Proteus analysis.

Содержание серебра в редиспергате определяли после его разбавления гептаном по полосе плазмонного поглощения 401 нм ($\varepsilon = 1.5 \times 10^4$ см л/моль) на спектрофотометре UV-1700, Shimadzu в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0.5–1.0 см. Ширину пика поглощения на половине его высоты использовали для качественной оценки дисперсности наночастиц серебра.

Содержание серебра в композите, водной и органической фазах после экстракции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (спектрофотометр Z-8000, Hitachi). Аликвоты 200 мкл органической фазы отбирали в стаканы вместимостью 20 мл и высушивали. Далее, как и при анализе навесок композита (m = 3–4 мг) растворяли серебро и разлагали органические примеси при нагревании в смеси концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 (2:1).

Микроанализ образцов композита (m = 2 мг) выполняли на анализаторе vario Micro cube. Изображения пленок методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получены с помощью растрового электронного микроскопа JSM 6700F (JEOL, Япония). Сопротивление пленок после термолиза определяли по классической четырехконтактной схеме с помощью цифрового мультиметра Keithley модель 2110 5 1/2 (Tektronix).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор условий получения композита. Апробированные варианты эмульсионного синтеза в 0.25 М растворах АОТ, Tergitol NP-4, Span 80 в декане показали одновременное образование как органозолей серебра, так и его осадка, количество которого зависит от типа ПАВ. Смена растворителя на более полярный этилацетат (диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 6.4$ по сравнению с 2.0 для декана) привела к количественному выделению осадка для Span 80. Критерием полноты выделения осадка композита (до 80%) служила величина массы с учетом его состава. Плазмонное поглощение наночастиц серебра в органической фазе отсутствовало. Методом ФКС показано, что при увеличении полярности растворителя происходит резкое увеличение гидродинамического диаметра мицелл Span 80 с 8.9 до 470 нм. Вероятно, это обусловлено присутствием в этилацетате примеси воды, растворимость которой может достигать до 8.8 г на 100 мл растворителя [16].

В первую очередь изучали экстракцию Ag^+ из 1 М $AgNO_3$ раствором 0.25 М Span 80 в этилацетате (Vo : Vв = 2.5; τ = 2 и 30 мин), которая является первой стадией процесса. При такой высокой концентрации соли объемы фаз в ходе экстракции не изменялись. Анализ водной и органической фаз методом ААС показал, что процент извлечения не зависит от времени и не превышает 3%. Для сравнения: в аналогичных условиях для 0.25 М АОТ в декане процент извлечения составил 62%, а эмульсионный синтез привел к практически полному переходу наночастиц серебра в органозоль [9]. Таким образом, можно предположить, что количественная экстракция серебра является необходимым условием получения его органозолей.

В ходе работы варьировали концентрацию реагентов и ПАВ, время перемешивания, соотношение объемов органической и водной фаз, порядок прибавления реагентов (табл. 1). Эффективность процесса (относительно исходного количества серебра) оценивали по выходу продукта. Его рассчитывали из данных спектрофотометрического определения концентрации наночастиц в органозоле, полученном редиспергированием осадка композита. В качестве растворителя с этой целью выбран гептан, так как он единственный в ряду опробованных (этиловый спирт, ацетон, этилацетат, хлороформ, четыреххлористый углерод и толуол) не приводил к изменению цвета и укрупнению осадка. Приведенный в экспериментальной части режим редиспергирования оптимален, так как ни увеличение времени, ни повторная операция в свежей порции гептана не приводили к росту концентрации серебра в органозоле. Установлено, что о дисперсности осадка качественно можно судить помимо скорости его седиментации в реакционной смеси и по ширине пика плазмонного поглощения (λ = 401 нм) на половине его высоты ($\Delta\lambda$) при анализе полученной дисперсии.

Таблица 1. Влияние условий получения композита на выход наночастиц в гептановой дисперсии

Значение параметра	Выход, %
Влияние концентрации $AgNO_3$ (20 М N_2H_4)	
0.25 М	62
0.5 М	45
1.0 М	40
Влияние концентрации N_2H_4 (1 М $AgNO_3$)	
5 М	12
10 М	32
20 М	40
Влияние концентрации Span 80 (1 М $AgNO_3$, 20 М N_2H_4)	
0.05 М	0.1
0.12 М	13
0.25 М	40
Влияние времени синтеза (1 М $AgNO_3$, 20 М N_2H_4)	
15 мин	42
30 мин	43
60 мин	40
Влияние соотношения объемов органической и водной фаз (1 М $AgNO_3$, 20 М N_2H_4)	
1	7
2.5	40
5	45

Примечание. Время перемешивания составляло 60 мин, соотношение объемов органической и водной фаз равно 2.5. 0.25 М Span 80.

Как следует из представленных в табл. 1 данных на выход серебра не оказывают влияния продолжительность синтеза и концентрация нитрата серебра (0.5–1.0 М). Заметное его падение происходит с уменьшением (а) концентрации Span 80; (б) концентрации восстановителя; (в) соотношения объемов фаз. При этом в спектрах гептановых дисперсий в ряде случаев отмечено увеличе-

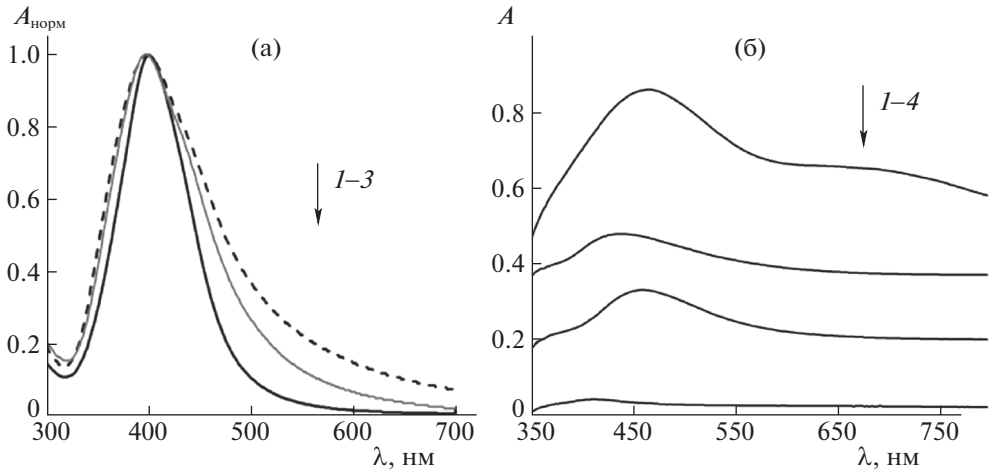

Рис. 1. Влияние способа получения композита на вид нормированного спектра поглощения дисперсии композита в гептане. Концентрация $AgNO_3$ – 1 М, продолжительность синтеза – 60 мин (*1–3*); концентрация гидразина – 5 М (*1*) и 20 М (*2*, *3*); $V_O/V_B = 2.5$ (*1*, *3*) и 1 (*2*) (а). Изменение спектра пленки после нанесения и высушивания гептановой дисперсии композита и термической обработки (τ = 2 ч); *1* – отсутствие обработки, *2* – 200°С, *3* – 300°С, *4* – 500°С (б).

ние Δλ с 70–80 нм до 110–120 нм и появление поглощения в длинноволновой области спектра, связанное с укрупнением частиц (рис. 1а). На основании проведенных исследований оптимальными с точки зрения максимальной концентрации серебра в органозоле (~0.2 М), с учетом порядка прибавления реагентов, выбраны следующие условия: 1 М $AgNO_3$; 20 М N_2H_4; $C_{ПАВ}$ = 0.25 М; Vo : Vв = 2.5–5; τ = 15–60 мин.

Приведенные в литературе работы, касающиеся стабилизированных Span 80 наночастиц серебра, посвящены микроэмульсионному способу их получения в циклогексане (восстановитель N_2H_4) с выделением осадка центрифугированием [17] и эмульсионному в этилгексаноле (восстановитель $NaBH_4$) с самопроизвольным выделением осадка [18]. В последней работе подробно изучено влияние условий получения на размер, морфологию частиц и функции их распределения по размерам. Однако в обеих работах отсутствует информация о возможности его редиспергирования и применения.

Характеризация композита. Определение состава композита методами ААС и микроанализа проводили на двух образцах, высушенных на воздухе до постоянного веса (табл. 2). Условия получения образцов соответствовали оптимальным и отличались лишь порядком прибавления реагентов. Найденное содержание элементов в обоих образцах в пределах доверительного интервала хорошо совпало. Рассчитанная (по результатам определения углерода) концентрация Span 80 составила 25 мас. %. Найденная концентрация азота и водорода позволяет предположить наличие примеси гидразина. Молярное соотношение Ag и Span 80 в композите составляет 12:1. Присутствие ПАВ в композите позволяет проводить его эффективное ультразвуковое редиспергирование с образованием органозоля.

Таблица 2. Результаты определения элементного состава образцов мас. % композита серебра (n = 3–4, P = 0.95)

Образец	Ag	Cl	N	H
№ 1	73 ± 7	17.3 ± 1.7	2.4 ± 0.6	2.8 ± 0.4
№ 2	78 ± 4	16.9 ± 0.3	1.8 ± 0.5	2.8 ± 0.2

Примечание. Порядок введения реагентов: для образца № 1 – первым азотнокислое серебро, для образца № 2 – первым гидразин.

Термический анализ Span 80 и композита проводили в окислительной атмосфере (рис. 2а, б). Термолиз Span 80 протекает в интервале температур 200–550°С в несколько плохо разделенных ступеней, сопровождающимися экзоэффектами. При этом происходит полная потеря начальной массы образца. Таким образом, разложение представляет собой окислительную деструкцию (горение) ПАВ с образованием промежуточных углеводородных продуктов. Отметим, что композит разлагается в том же интервале температур и его разложение подобно разложению чистого ПАВ. Конечным продуктом при температуре 520°С является металлическое серебро, что подтверждается эндотермическим эффектом на кривой ДСК, который соответствует процессу плавления. Потеря массы в процессе разложения композита составляет 25%, что соответствует определенным ранее содержаниям Span 80 и серебра в композите.

Рентгенофазовый анализ композита № 1 показал, что образец не однофазный (пик 11.5° 2θ не проиндицирован). Основная фаза кубической сингонии представлена серебром (рис. 3а). Оценку размеров частиц выполняли на основании из-

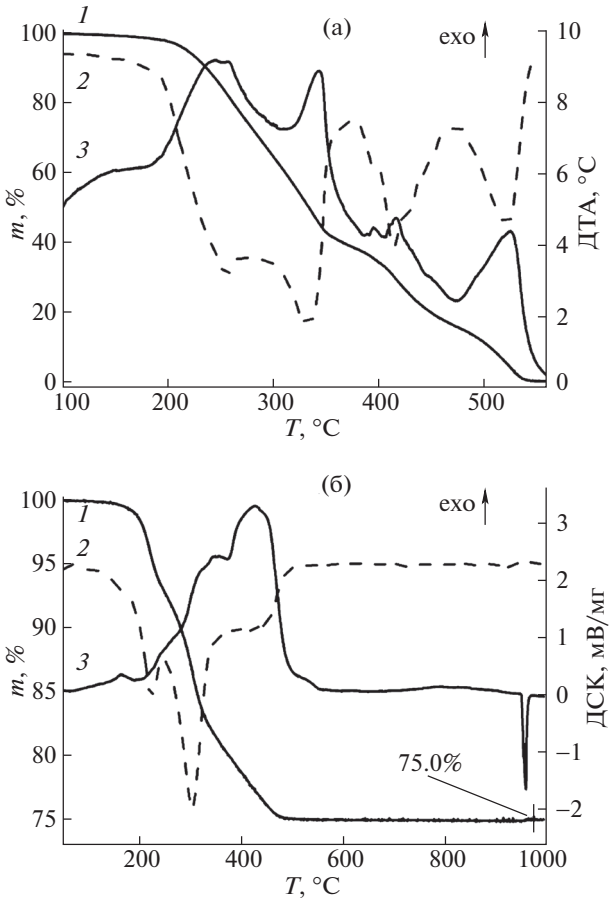

Рис. 2. *1* – ТГ, *2* – ДТГ, *3* – ДСК-кривые Span 80 (а) и композита (б).

мерения областей когерентного рассеяния (ОКР) по данным уширения отдельного пика Ag(111) с помощью формулы Шеррера. При этом учитывалась ширина линий эталона в близкой области углов 2θ. FWHM Ag(111) = 1.47° 2θ. Область когерентного рассеивания для данного пика составляет 6.0 нм.

Для дополнительного подтверждения размера частиц редиспергировали 2 мг образца композита в 5 мл гептана и измеряли гидродинамический диаметр частиц методом ФКС. В рамках моно- и полимодального анализа определены частицы единственной моды (13.8 ± 0.2) нм с полидисперсностью равной 0.04 (рис. 3б). С учетом гидродинамического диаметра "пустых" мицелл Span 80 (8.9 нм) диаметр частиц составил 4.9 нм, что близко значению, найденному РФА. Отметим, что определенный гидродинамический диаметр частиц практически совпадает с минимальными значениями (10–13 нм), приведенными в работах [17, 18].

Характеризация проводящих серебряных пленок на основе композита. Приготовленный редиспергат (~0.2 М Ag) разбавляли в 2–10 раз гептаном и использовали для получения серебрянных пленок с последующей термической обработкой (методика приведена в экспериментальной части). При измерении проводимости все пленки имели сопротивление не более 750 мОм/см^2 за исключением непроводящей пленки, полученной из раствора с концентрацией серебра 0.02 М. Морфологию и толщину пленок оценивали методом СЭМ (рис. 4). Толщина пленок составила приблизительно 500 нм, что в 4–5 раз меньше толщины пленок, полученных из органозоля серебра на основе АОТ [9]. Также существенно отличается и их морфология: вместо сплошной пленки формируются "островки", состоящие из спеченных агрегатов наночастиц. На изображении поверхности пленки в обратно-рассеянных электронах (рис. 4а) ясно видна "система каналов", обеспечивающая ее проводимость. Отметим, что согласно данным термического анализа (рис. 2а) температура термической обработки пленок (200°С) не обеспечивает полноту разложения Span 80 в композите, что не препятствует их проводимости.

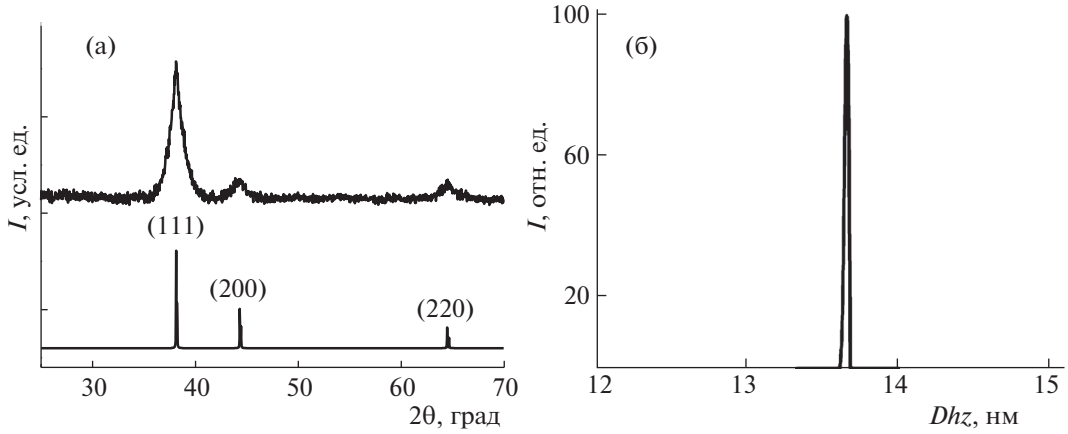

Рис. 3. Дифрактограмма композита и серебра (PC PDFWIN № 04-0783) (а). Нормированная функция распределения усредненного по интенсивности гидродинамического диаметра наночастиц в дисперсии композита в гептане (б).

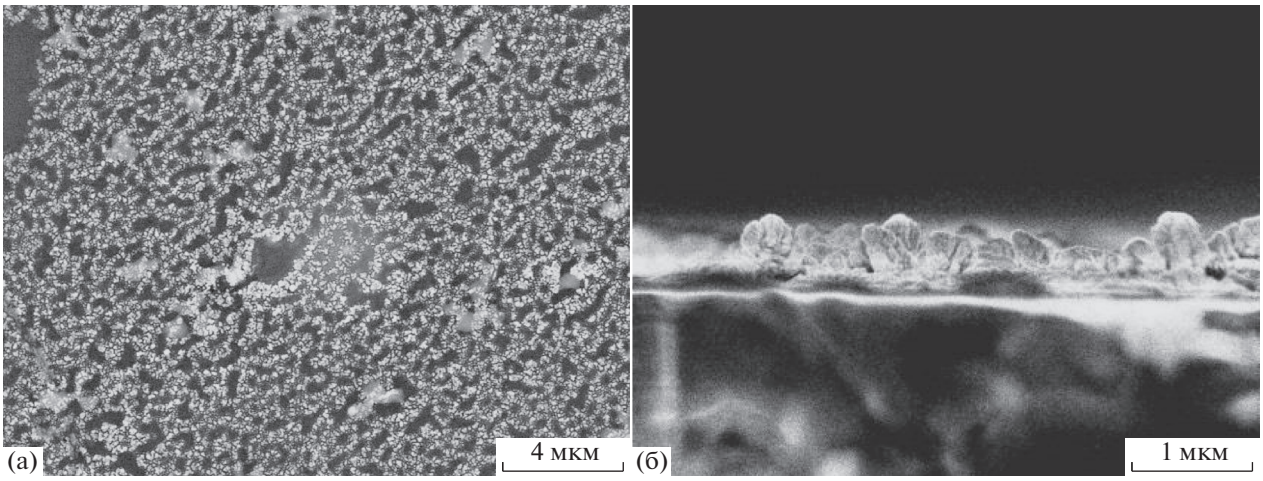

Рис. 4. СЭМ-изображения проводящей пленки, полученной термолизом при 200°C после нанесения редиспергата композита. Вид сверху в обратно-рассеянных электронах (а) и срез пленки (б).

Малая толщина полученных пленок позволила изучить их оптические свойства, включая изменения при термической обработке в диапазоне 200–500°C. Приведенные на рис. 1б спектры пленок – результат наложения процессов поглощения и рассеивания [19]. Наряду с пиками плазмонного поглощения (прежде всего в высушенной пленке) в них значительно поглощение в длинноволновой области спектра. Сдвиг длины волны с 401 (гептановый редиспергат композита) до 440–465 нм свидетельствует об укрупнении частиц при высушивании и нагревании. Повышение температуры отжига приводит к уменьшению поглощения во всей области спектра с последующей металлизацией пленки при 500°C. Близкие по форме спектры получены для пленок наночастиц серебра на стекле в ходе их высушивания с последующей обработкой лазерным излучением (T = 25–475°C) [20].

Таким образом, в настоящей работе определены оптимальные условия эмульсионного способа получения композита Ag-Span 80. Проведена его подробная характеризация с помощью комплекса методов. Показана возможность использования полученного после редиспергирования композита концентрированного органозоля наночастиц серебра для нанесения тонких проводящих серебряных пленок и изучены их оптические свойства. Представленные данные могут быть полезны для оценки перспективности композита в печатной электронике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamyshny A., Magdassi S.* // Small. 2014. V. 10. № 17. P. 3515.
2. *Hayes R.A., Feenstra B.J.* // Nature. 2003. V. 425. P. 383.
3. *Subramanian V.* Printed Ekectronics // The chemistry of inkjet inks / Ed. by S. Magdassi. Singapure: World Scientific, 2010. 356 p.
4. *Blosi M., Albonetti S. Gatti F. et al.* // Dyes and Pigments. 2012. V. 94. № 2. P. 355.
5. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242.
6. *Beyene H.D., Werkneh A.A., Bezabh H.K., Ambaye T.G.* // Sust. Mater. Techn. 2017. V. 13. P. 18.
7. *Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S.* // The Open Appl. Phys. J. 2011. V. 4. P. 19.
8. *Товстун С.А., Разумов В.Ф.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 996.
9. *Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G., Popovetskiy P.S., Plyusnin P.E., Bulavchenko O.A.* // Langmuir. 2018. V. 34. P. 2815.
10. *Sosa Y.D., Rabelero M., Treviño M.E. et al.* // J. Nanomater. 2010. V. 2010. № 392572.
11. *El-Din M.R., Mishrif M.R., Morsi R.E. et al.* // J. Disper. Sci. and Techol. 2017. V. 38. № 2. P. 48.
12. *Zhang K., Ni O.* // J. Disper. Sci. and Techol. 2015. V. 36. № 7. P. 932.
13. *Zaheri P., Davarkhah R.* // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. № 4. P. 4064.
14. *Naskar M.K., Chatterjee M.* // J. Am. Ceramic Soc. 2005. V.88. № 12. P. 3322.
15. *Powder Diffraction File*, release 2010. International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
16. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.
17. *Nourafkan E., Alamdari A.* // J. Industr. Eng. Chem. 2014. V. 20. P. 3639.
18. *Shukla P., Nandi T., Singh R.P.* // Oriental J. Chem. 2016. V. 32. № 6. P. 2947.
19. *Evanoff D.D., Chumanov G.* // Chem. Phys. Chem. 2005. V. 6. P. 1221.
20. *Peng P., Hu A., Zhou Y.* // Appl. Phys. A. 2012. V. 108. P. 685.