

Л. П. Сторожук, І. М. Мудрак, П. П. Горбик

Отримання нанокompозита AgI/ γ -АПС методом рідкофазового модифікування γ -амінопропілтриетоксисиланом

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. Т. Картелем)

Шляхом модифікування йодиду срібла (AgI) γ -амінопропілтриетоксисиланом (γ -АПС) синтезовано нанокompозит AgI/ γ -АПС. Досліджено фізико-хімічні характеристики композита методами РФА, ДТА, сканувальної електронної мікроскопії та ІЧ Фур'є-спектроскопії. Показано, що на поверхні AgI формується полімерне покриття Si–O–Si з достатньо високим ступенем полімеризації. Встановлено, що модифікація γ -АПС впливає на параметри фазового переходу діелектрик-суперіонік у AgI.

Вивчення властивостей систем, що містять нанорозмірні об'єкти, важливе з точки зору як фундаментальної науки, так і практичного застосування в області розвитку нових технологій. Широке використання твердотільних іонних матеріалів пояснює зростаючий інтерес до нових суперіонних провідників у вигляді монокристалів, порошків, твердих керамік, плівкових покриттів [1]. Розвиток нових методів [1–3] дає змогу отримувати наноматеріали, яким властиві поліпшені характеристики в порівнянні з об'ємними монокристалами [1, 4, 5].

Йодид срібла (AgI) завдяки своїм унікальним характеристикам, зокрема наявності стрибкоподібного фазового переходу в суперіонний стан, а також аномальної дилатометричної поведінки, є перспективним матеріалом для дослідження в ультрадисперсному стані. Модифікування полікристалів AgI може призвести до зміни його питомих характеристик, що значно розширить межі його застосування в електрохімічних пристроях [6].

Мета даної роботи — отримання наноструктурних композиційних матеріалів на основі речовин з фазовими переходами — йодиду срібла, модифікованого γ -амінопропілтриетоксисиланом (γ -АПС).

Методика експерименту. Модифікування поверхні полікристалів AgI проводили рідкофазовим способом — γ -АПС у толуолі [7]. γ -АПС попередньо висушували над молекулярними ситами. Від олігомерів позбавлялися перегонкою в вакуумі. Вихідний AgI отримували, згідно з методикою [8].

До 3 г порошку AgI додавали 30 мл толуолу і перемішували 15 хв до утворення стійкої суспензії. Далі вливали 4,65 мл γ -АПС, кип'ятили при перемішуванні впродовж 6 год та залишали в реакторі на одну добу. За допомогою центрифугування осаджували порошок, який промивали толуолом до негативної реакції промивних вод на силан (по саліциловому альдегіду), а потім — ацетоном та висушували на повітрі.

Характеристики AgI та нанокompозитів AgI/ γ -АПС на його основі визначали такими методиками. Морфологію порошків йодиду срібла та нанокompозитів досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL JSM-6490LV (Японія). Ідентифікацію AgI у нанокompозиті AgI/ γ -АПС здійснювали методом рентгенофазового аналізу (РФА), який проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням мідного випромінювання анода та Ni-фільтра у відбитих променях і фокусуванням рентгенівських

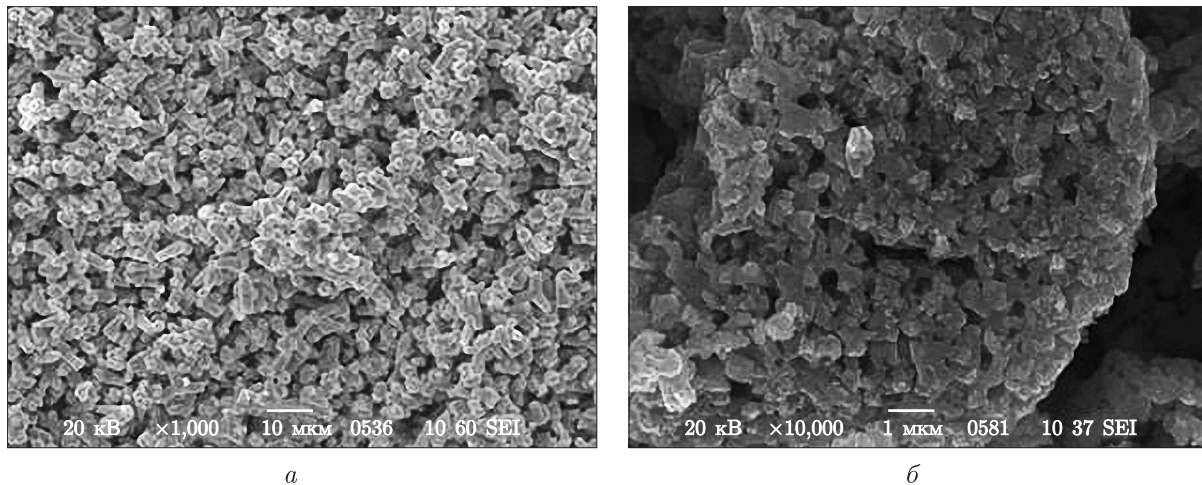


Рис. 1. Мікрофотографії зразків: *a* — вихідний AgI; *б* — AgI, модифікований γ -АПС

променів за Брегом–Брентано. Середній розмір кристалітів AgI визначали розширенням найбільш інтенсивних ліній (002) й (110) відносно інструментальної ширини за рівнянням Шерера $d = k\alpha/\beta \cos \theta$ [9] за допомогою методу апроксимації профілю лінії з урахуванням її дублетності [10]. Визначення наявності шару модифікатора в нанокompозиті здійснювали ІЧ Фур'є-спектроскопією. Для реєстрації спектрів нанокompозитів використовували Фур'є-спектрометр NEXUS виробництва Thermo Nicolet (США) у діапазоні від 400 до 4000 cm^{-1} .

Термічні дослідження проводили на дериватографі марки Q-1500 фірми MOM (Угорщина) з комп'ютерною реєстрацією даних в температурному інтервалі від 20 до 450 °С. Швидкість нагрівання зразків становила 10 град/хв. Одночасно реєстрували криві ДТА, ТГ й ДТГ. Для аналізу використовували наважки 250–300 мг.

Результати та їх обговорення. Як видно з мікрофотографій (рис. 1) модифікування поверхні AgI спричинює зміну структури порошків. Синтезовані порошки складаються з частинок менших розмірів, ніж відповідні немодифіковані порошки йодиду срібла.

Наявність фази AgI у нанокompозиті AgI/ γ -АПС було підтверджено даними дифракції рентгенівського випромінювання (рис. 2) за рефlekсами на дифрактограмі при кутах відбиття θ , що дорівнюють: 22,4°, 23,8°, 25,3°, 39,3°, 42,7°, 45,3°, 46,5°, з міжплощинними відстанями, нм: 0,396; 0,373; 0,35; 0,229; 0,212; 0,20; 0,195, що відповідають кристалічній фазі AgI (JCPDS № 9–374). Ідентифікація дифракційних піків показала наявність йодиду срібла гексагональної модифікації. На підставі даних РФА, згідно з рівнянням Шерера [9, 10], розраховано значення середнього розміру кристалітів AgI — 30 нм.

Після модифікування поверхні AgI γ -АПСом за результатами РФА структурних перетворень не відбулося.

На рис. 3 наведено ІЧ Фур'є-спектр нанокompозита AgI/ γ -АПС. Смуги поглинання у високочастотній області 3250 й 3320 cm^{-1} характеризують симетричні й антисиметричні валентні коливання NH_2 -груп амінопропільного радикала. Смуги поглинання (СП) 2880 й 2920 cm^{-1} належать симетричним й антисиметричним валентним коливанням CH_2 -груп амінопропільного радикала. СП при 1600 cm^{-1} обумовлена деформаційними коливаннями молекул води, адсорбованої на поверхні AgI. СП при 1460 cm^{-1} , характеризує симетричні деформаційні коливання протонуваних аміногруп NH_3^+ , поява яких в ІЧ-спектрі зумовлена

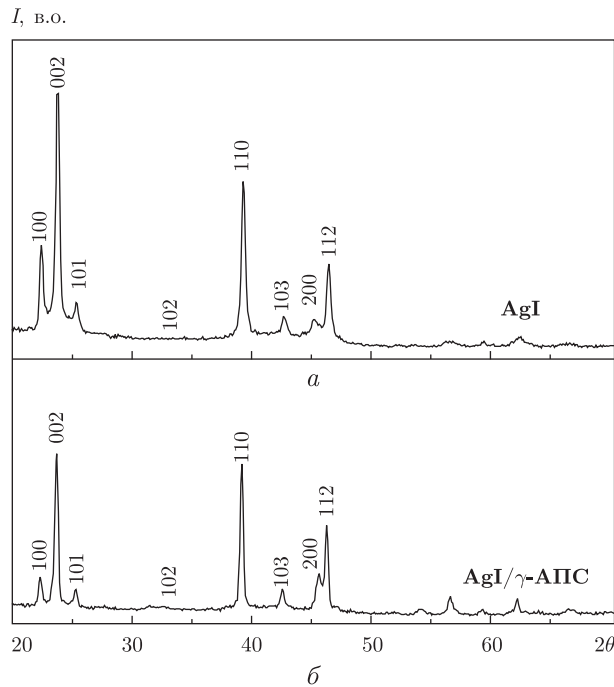


Рис. 2. Дифрактограми зразків: *a* – вихідний AgI; *б* – AgI, модифікований γ -АПС

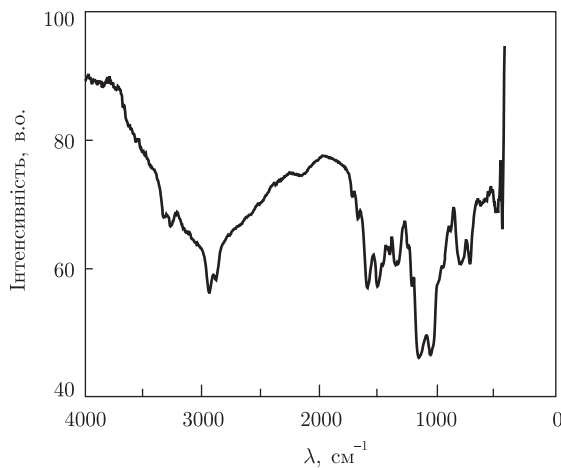


Рис. 3. ІЧ Фур'є-спектр нанокompозита AgI/ γ -АПС

переносом протону гідроксильних груп поверхні до атомів азоту амінопропільного радикала. СП при 1400 см^{-1} належить деформаційним коливанням NH_2 -груп [7, 11]. Інтенсивний дублет СП при 1140 й 1220 см^{-1} обумовлений утворенням полімерної структури з достатньо високим ступенем полімеризації, тобто на поверхні AgI відбувається гідролітична поліконденсація молекул модифікатора з утворенням полімерної структури прищепленого шару модифікатора.

Дані кривих ДТА, ТГ й ДТГ нанокompозита AgI/ γ -АПС зображені на рис. 4, *a*. На термограмі зразка спостерігається ендотермічний пік при $152\text{ }^\circ\text{C}$, що відповідає $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазовому переходу типу діелектрик–суперіонік. Екзотермічні максимуми в інтервалі температур

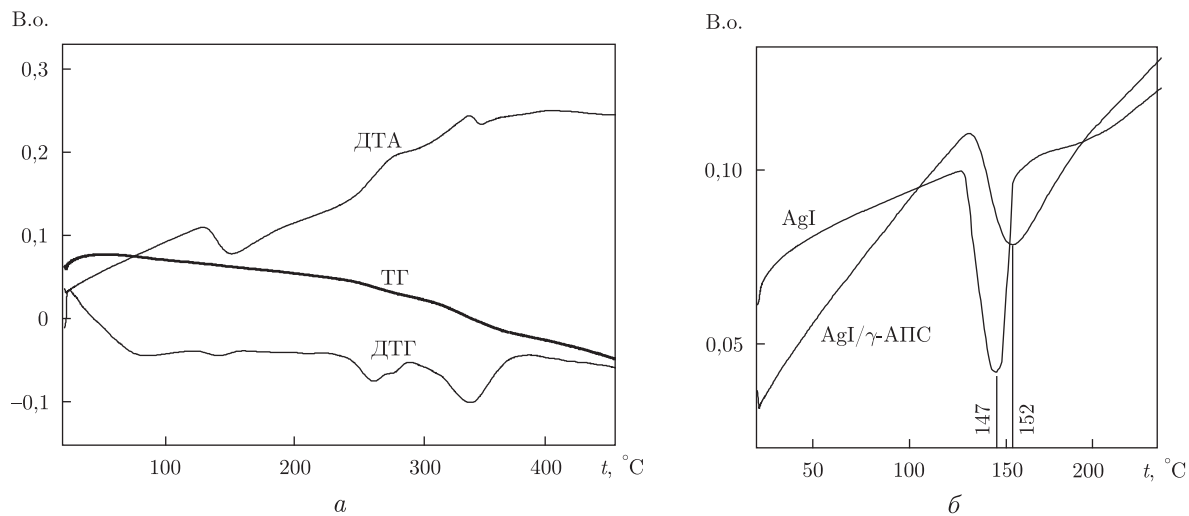


Рис. 4. Криві ДТА, ТГ й ДТГ нанокompозита AgI/γ-АПС (а) та порівняльна характеристика графіків ДТА вихідного AgI й нанокompозита AgI/γ-АПС (б)

250–340 °С, яким відповідають мінімуми на кривих ДТГ при 260, 290, 340 °С, пов'язані з термоокиснювальною деструкцією амінопропільного радикала. На рис. 4, б наведена порівняльна характеристика кривих ДТА вихідного AgI та нанокompозита AgI/γ-АПС. Як видно з цього графіка, пік, що відповідає $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазовому переходу діелектрик – суперіонік, зміщується з 147 °С до 152 °С. Змінюється також і форма піка для нанокompозита AgI/γ-АПС: у порівнянні з вихідним AgI він уширений та менш інтенсивний.

Таким чином, авторами цього повідомлення отримано нанокompозит AgI/γ-АПС шляхом модифікування йодиду срібла γ-амінопропілтриетоксисиланом рідкофазовим способом у толуолі. За допомогою методів РФА, ДТА, сканувальної електронної мікроскопії й ІЧ Фур'є-спектроскопії було ідентифіковано фазу AgI у нанокompозиті та показано, що на поверхні AgI формується полімерне покриття Si–O–Si з достатньо високим ступенем полімеризації. Встановлено, що модифікація поверхні AgI γ-АПСом впливає на форму та параметри фазового переходу діелектрик–суперіонік у AgI.

1. Іванов-Шуц А. К., Дем'янець Л. Н. Матеріали іоники твердого тела // Природа. – 2003. – № 12. – С. 35–43.
2. Wang Y., Ye Ch., Wang G. et al. In situ X-ray diffraction study on AgI nanowire arrays // Appl. Phys. Lett. – 2003. – 82, No 24. – С. 4253–4255.
3. Алферов Ж. И., Асеев А. Л., Гапонов С. В. и др. Наноматериалы и нанотехнологии // Микросистем. техника. – 2003. – № 8. – С. 3–13.
4. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос. хим. журн. – 2002. – 46, № 5. – С. 50–56.
5. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Там же. – 2002. – 46, № 5. – С. 57–63.
6. Kobayashi Y., Misawa K., Takeda M. et al. Silica-coating of AgI semiconductor nanoparticles // Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – 251. – P. 197–201.
7. Петрановська А. Л., Федоренко О. М., Сторожук Л. П. та ін. Рідиннофазове модифікування поверхні магнетиту γ-амінопропілтриетоксисиланом // Доп. НАН України. – 2006. – № 1. – С. 157–162.
8. Брауер Г. Руководство по неорганическому синтезу: В 5 т. Т. 4. – Москва, Наука, 1985. – 245 с.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – Москва: Изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 620 с.
10. Оранская Е. И., Горников Ю. И., Фесенко Т. В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Завод. лаб. – 1994. – 60, № 1. – С. 28.

11. Ковалев И. Ф., Шевченко И. В., Воронов М. Г., Козлова Н. В. Колебательные спектры линейных полидиметилсилоксанов // Докл. АН СССР. – 1973. – **212**, № 1. – С. 101–104.

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 22.01.2010

L. P. Storozhuk, I. M. Mudrak, P. P. Gorbyk

Production AgI/ γ -APS nanocomposite by solution-phase modification of γ -aminopropyltriethoxysilane

Nanocomposite AgI/ γ -APS is synthesized by the solution-phase modification of silver iodide by γ -aminopropyltriethoxysilane. XRD, DTA, scanning electron microscopy, and FT-IR spectroscopy techniques are used to investigate physical-chemical characteristics of the composite. It has been shown that the polymer layer Si–O–Si is formed on the silver iodide surface with a high polymerization rate. It is established that the parameters of the dielectric-superionic phase transition change due to a modification of γ -APS.